

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



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА

Сборник материалов

Четырнадцатой Всероссийской научной
конференции с международным участием

г. Тверь

13 мая – 17 мая 2024 г.

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

**«Химическая термодинамика и кинетика»: Сборник материалов Четырнадцатой
Всероссийской научной конференции с международным участием, г. Тверь, 13 мая –
17 мая 2024г. – Тверь, Тверской государственный университет, 2024. – 337 с.
ISBN 978-5-7609-1127-8**

Сборник содержит доклады, включенные в программу Четырнадцатая Всероссийская научная конференция с международным участием «Химическая термодинамика и кинетика», проходившей с 13 мая по 17 мая 2024 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 смещения, 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, 2024

Материалы публикуются в авторской редакции. За содержание и достоверность статей ответственность несут авторы. При использовании и заимствовании материалов ссылка на издание обязательна.

© Тверской государственный университет, 2024

СОСТАВ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА

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

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

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

Секретари конференции:

Чернова Елена Михайловна, канд. физ.-мат. наук, зав. базовой учебной лаборатории общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет»,

Васильев Сергей Александрович, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет»

Члены комитета:

Мирошниченко Евгений Александрович, д-р хим. наук, гл. науч. сотр. ФГБУН «Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, РАН», г. Москва;

Феофанова Марианна Александровна, канд. хим. наук, декан химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет»;

Гриб Владислав Валерьевич, д-р юр. наук, проф., председатель Российского профессорского собрания, член-корреспондент РАО;

Ефременков Андрей Борисович, д-р техн. наук, профессор, проректор по научной работе ФГБОУ ВО «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого»;

Каплунов Иван Александрович, д-р техн. наук, проф, зав. кафедрой прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет», председатель Тверского отделения Российского профессорского собрания;

Сульман Михаил Геннадьевич, д-р хим. наук, проф., зав. кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет»;

Карташинская Елена Сергеевна, д-р хим. наук, проф. Кафедры общей, физической и органической химии ФГБОУ ВО «Донецкий национальный технический университет»;

Михальчук Владимир Михайлович, д-р хим. наук, проф., зав. кафедрой физической химии ФГБОУ ВО «Донецкий национальный университет»;

СОСТАВ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА

Орлов Юрий Димитриевич, д-р хим. наук, проф., зав. кафедрой общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» - **председатель**;

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

Каплунов Иван Александрович, д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой прикладной физики ФГБОУ ВО «Тверской государственной 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;

Зайцев Сергей Юрьевич, д-р хим. наук, д-р биол. наук, проф., Федеральный исследовательский центр животноводства – ВИЖ имени академика Л. К. Эрнста;

Альмов Михаил Иванович, д-р техн. наук, проф., чл.-корр.РАН, директор ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова» РАН, г. Черноголовка;

Карташинская Елена Сергеевна, д-р хим. наук, доцент кафедры физической и органической химии ФГБОУ ВО «Донецкий национальный технический университет»;

*Четырнадцатая Всероссийская научная конференция с международным участием
«Химическая термодинамика и кинетика»*

Самсонов Владимир Михайлович, д-р физ.-мат. наук, проф. кафедры общей физики
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет».

Сдобняков Николай Юрьевич, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры общей физики
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет».

Пантелеенко Фёдор Иванович, д-р. тех. наук, проф., Член-корреспондент НАН
Беларусии, зав. кафедрой «Порошковая металлургия, сварка и технология материалов»
Белорусского национального технического университета

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

Оглавление

	ОГЛАВЛЕНИЕ	6
1.	STUDY OF EXTRACTIIONAL BALANCE IN THE PHASE-TRANSFER CATALYTIC REACTIONS OF AMINOLYSIS OF ACTIVATED AMINO ACID ETHERS	17
	<i>DOROSHKEVICH V.S., BARANOVA O.V.</i>	
2.	THE ROLE OF POINT DEFECTS IN PHOTOCONDUCTIVITY IN $Ag_3In_5Se_9$ THIN FILMS	19
	<i>JAFAROV M.B., ORUJOVA N.F., HUSEYINOVA Z.N.</i>	
3.	VERIFICATION OF THERMODYNAMICALY CALCULATED ISOPLETH SECTIONS FOR PHASE DIAGRAM $Li,Pr,K Cl$	21
	<i>PARFENOVA M.D., VOROB'eva V.P., ZELENAYA A.E., LUTSYK V.I.</i>	
4.	КИНЕТИКА ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОДИСПЕРСНЫХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ЛАТЕКСНЫХ СФЕР	23
	<i>АВЕРКИН Д.В., АВЕРКИНА М.А.</i>	
5.	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ НИТРОФЕНИЛФУРАНА	25
	<i>АЛЕЙНИКОВА А.А., СЫСОЕНКОВ М.Р., БЛОХИН А.В.</i>	
6.	ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПЛЕНКАХ PVDF И P(VDF-TRFE), ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ 4D-ПЕЧАТИ	27
	<i>АЛЕКСАНДРОВ Е.В., СОЛНЬШКИН А.В., ВОСТРОВ Н.В., СОЛОПАЕВ А.А., ЗАВЬЯЛОВ А.И., БЕЛОВ А.Н.</i>	
7.	АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНЫХ И БАРИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ЕСТЕСТВЕННЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	29
	<i>АЛИВЕРДИЕВ А.А., АЛИЕВ Р.М., АМИРОВА А.А., БЕЙБАЛАЕВ В.Д., ГРИГОРЬЕВ Б.А., ЗАРИЧНЯК Ю.П., ЭФЕНДИЕВА М.Р.</i>	
8.	РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ	31
	<i>АЛИЕВ А.М., САФАРОВ А.Р., АЛИ-ЗАДЕ Г.А., АЛИЕВА М.Г.</i>	
9.	ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ СЛИТКОВ $PbSb_2Te_4$, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО	33
	<i>АЛЯБЬЕВ А.Ю., НЕМОВ С.А., АНДРЕЕВА В.Д.</i>	
10.	МЕХАНИЗМ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АМИНОЛИЗА ДИЭТИЛКАРБОНАТА	35
	<i>АМРАН АБДУЛЛАХ ГИЛАН АЛИ, САМУИЛОВ А.Я., САМУИЛОВ Я.Д.</i>	
11.	ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТИОНОВ И АНИОНОВ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА САМОСБОРКИ В СИСТЕМЕ L-ЦИСТЕИН/$AgNO_3$	37
	<i>АНДРИАНОВА Я.В., БУРЛАКОВ Е.С., НЕЕЛОВА А., ВИШНЕВЕЦКИЙ Д.В., ПАХОМОВ П.М.</i>	
12.	СОЗДАНИЕ ФРАКТАЛЬНОГО РЕЛЬЕФА В ПЛЕНКАХ ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ	39
	<i>АНОФРИЕВ В.А., АНТОНОВ А.С., СЕМЕНОВА Е.М., КУЗЬМИН Н.Б., СДОБНЯКОВ Н.Ю., АФАНАСЬЕВ М.С.</i>	
13.	ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ВОДОЙ	41
	<i>АНТОНОВА В.С., ОСОВСКАЯ И.И.</i>	
14.	КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, БИОСИНТЕЗИРОВАННЫХ В ВОДНЫХ ЭКСТРАКТАХ ЛИСТЬЕВ ОСИНЫ	43
	<i>АФАНАСЬЕВА Т.М., ХИЖНЯК С.Д.</i>	
15.	МЕЗОМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУИ ПРЯДИЛЬНОГО РАСТВОРА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА МЕТОДОМ ДИССИПАТИВНОЙ ДИНАМИКИ ЧАСТИЦ	45
	<i>БАБУРКИН П.О., МАЛЫШЕВ М.Д., КОМАРОВ П.В.</i>	
16.	ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЙ СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ	47
	<i>БАХВАЛОВА Е.С., НИКОШВИЛИ Л.Ж.</i>	

17. **АКТИВАЦИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ТИОЭФИРОВ**49
БЕЗБОЖНАЯ Т.В., ЛЮБИМОВА А.К., ЛОБАЧЕВ В.Л.
18. **О ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ОШИБКЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ БАЗИСА ПЛОСКИХ ВОЛН
ДЛЯ ЗАДАЧИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ**.....51
БЕЛОВ А.Н., ОРЛОВ Ю.Д.
19. **МИЦЕЛЛЫ КАТИОННЫХ ПАВ – КАТАЛИТИЧЕСКИЕ НАНОРЕАКТОРЫ ДЛЯ
РАЗЛОЖЕНИЯ ФОС**52
БЕЛОУСОВА И.А., ПРОКОПЬЕВА Т.М., КОТЕНКО А.А., РАЗУМОВА Н.Г.
20. **КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ СТРУКТУРЫ НАНОКЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА**.....54
БЕЛЯЕВА Е.А., АЛЕКСЕЕВ В.Г.
21. **РАВНОВЕСНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ
ТЕТРАГИДРОКОРРИНОВ В ХЛОРОФОРМЕ**56
БЕРЕЗИНА Н.М., БЕРЕЗИНА Г.Р., ЛЮБИМОВА Т.В., СЕМЕЙКИН А.С.
22. **ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИТИЯ С
СОЛЯМИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ**.....58
БЕРЕСТОВАЯ А.А., ЖУРАВЛЕВ С.В.
23. **ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЛАЗЕРНОГО СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУР НА
МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ**.....60
БОГДАН Е.В., ЧИНЬ Н.Х., ПАЛАЗНИК П.А., ВОЙТЕХОВИЧ А.А., ПАТАПОВИЧ М.П.
24. **ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ
ТИТАНАТА БАРИЯ**62
БОГОСЛОВСКИЙ М.В., БОЛЬШАКОВА Н.Н., КИСЛОВА И.Л.
25. **ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ГИСТЕРЕЗИС В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРАХ PIN-RMN-PT**64
БОЛЬШАКОВА Н.Н., ДРУЖИНИНА Н.Ю., ИВАНОВА А.И., ИВАНОВ Д.А., СЕМЕНОВА Е.М.
26. **ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ГИСТЕРЕЗИС В МЕДЬ- И ХРОМСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛАХ
ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА**66
БОЛЬШАКОВА Н.Н., ДРУЖИНИНА Н.Ю., ИВАНОВА А.И., ТОКАРЕВ Г.Г.
27. **ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ АЛАНИНСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ
ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА**68
БОЛЬШАКОВА Н.Н., ИВАНОВА А.И., РУМЯНЦЕВ В.С., ШИПИЛОВ С.С.
28. **ВЯЗКОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛАХ ТИТАНАТА БАРИЯ**
.....70
БОЛЬШАКОВА Н.Н., ПЕДЬКО Б.Б., ПАВЛОВ Д.А., СЕРГЕЕВА О.Н.
29. **СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ВОДОРОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ
ПРОТОКАТЕХОВАЯ КИСЛОТА–МОНОСАХАРИД В РЕАКЦИИ С 2,2'-ДИФЕНИЛ-1-
ПИКРИЛГИДРАЗИЛОМ**72
БУДНИКОВА Е.А., БЕЛАЯ Н.И., ТИХОНОВА Г.А.
30. **ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕНЗОРА УПРУГОЙ
ДЕФОРМАЦИИ ФАЗЫ ЛАВЕСА $Fe_6Nb_4Al_2$ СО СТРУКТУРОЙ $C14$**74
ВАСИЛЬЕВ Д.А., ИХСАНОВ Р.Ш., ЖЕЛЕЗНЫЙ М.В., КАРЦЕВ А.И.
31. **НОНВАРИАНТНЫЕ СОСТАВЫ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**76
ВЕРДИЕВА З.Н., ВЕРДИЕВ Н.Н., КОНДРАТЮК И.М., МУРАДОВА Л.С., МАГОМЕДОВ М.М.
32. **ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕЗЕМНОГО НАНОПОЛНИТЕЛЯ НА РАЗЛИЧНЫЕ ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ**78
ВЕРЕСКУН А.Д., ЛЫГА Р.И., МИХАЛЬЧУК В.М., МАЛЬЦЕВА Н.А., ЧАБАК И.Е.
33. **СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ $CU(II)$**80
ВОКУРОВА Д.А., НИКИФОРОВА Т.Е.

34. **КИНЕТИКА РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНОГО ОРТОФЕРРИТА МАРГАНЦА** 82
Волков А.С., Томина Е.В.
35. **ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ЧЕТВЕРНОЙ AG-CU-NI-SN И ОБРАЗУЮЩИХ ЕЕ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ: ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ, КРИТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, ПРОГНОЗ, МОДЕЛИРОВАНИЕ** 84
Воробьева В.П., Зеленая А.Э., Луцкий В.И., Парфенова М.Д.
36. **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАПЫЛЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ МИШЕНИ ИЗ ЖЕЛЕЗА В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА** 86
Воропай Е.С., Ермалицкая К.Ф., Красноперов Н.Н., Зажогин А.П.
37. **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАПЫЛЕНИЯ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ ОКСИДОВ ТИТАНА И БАРИЯ ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ КЕРАМИКИ ВАТЮ₃ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА** 88
Воропай Е.С., Ермалицкая К.Ф., Красноперов Н.Н., Зажогин А.П.
38. **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАПЫЛЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ ОКСИДОВ ЦИНКА МЕДИ ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ ЛАТУНИ ЛС 59 В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА** 90
Воропай Е.С., Коваленко М.Н., Алексеенко Н.А., Зажогин А.П.
39. **ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ-ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКЕРАМИК ТИПА $Fe_xMg_{1-x}Al_2O_4$, ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА СПЛАВЫ АМГ2 И МГ95 СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА** 92
Воропай Е.С., Коваленко М.Н., Алексеенко Н.А., Зажогин А.П.
40. **ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ПЛЕНКАХ P(VDF-TRFE), СФОРМИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ** 94
Востров Н.В., Солнышкин А.В., Солопаев А.А., Александров Е.В., Белов А.Н.
41. **ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ХИТОЗАНОМ** 96
Габрин В.А., Никифорова Т.Е.
42. **АКТИВАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ СОЕДИНЕНИЙ КАЛЬЦИЯ СОЛЯМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ** 98
Ганнова Ю.Н., Светлаков О.Ю.
43. **МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА И ГЛОБУЛЯРНЫХ КОНФОРМАЦИЙ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА И N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА** 100
Глаголев М.К., Комаров П.В., Ворожейкина А.В., Барабанова А.И.
44. **ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ДВУСЛОЙНОЙ НАНОПЛЕНКИ КРЕМНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ** 102
Голубев Д.И., Васильев С.А., Тальзин И.В.
45. **ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ДЕФТОРИРОВАНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ** 104
Гришин И.С., Смирнов Н.Н., Яшкова Д.Н.
46. **ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНОЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ P-GAN С НИЗКИМ УРОВНЕМ ПОВРЕЖДЕНИЙ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ E-MODE GAN НЕМТ** 106
Гребенников В.А., Желаннов А.В.
47. **СИСТЕМНЫЙ ПОДХОД В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ТРУДНОЛЕТУЧИХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ КНУДСЕНОВСКОЙ ЭФФУЗИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ** 108
Грибченкова Н.А., Смирнов А.С., Алиханян А.С.
48. **ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ В СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ** 110
Дудиловская А.В., Иванова А.И., Журавлев О.Е., Кафтанов А.Д.

49. **СОИНТЕРКАЛАТ НИТРАТА-АЦЕТАТА ГРАФИТА С ДИОКСАНОМ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА**.....112
ДАВЫДОВА А.А., СУХОВ П.В., БУРХОВЕЦКИЙ В.В., ВОЛКОВА Г.К., ГЛАЗУНОВА В.А., БЕРЕСТНЕВА Ю.В.
50. **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СИЛЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ $TlIn_{1-x}M_xSe_2$ (M-DY, EU) (X-0,01, 0,03, 0,05%)**114
ДЖАФАРОВ М.Б., ВЕРДИЕВА Н.А.
51. **ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЖИГАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПЛАТИНЫ В ТЕХНОЛОГИИ СВЧ ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ НА ОСНОВЕ GAAS**.....116
ДРАГУТЬ М.В., ЗАХАРОВ М.А.
52. **ТЕРМОХИМИЯ ИОНОВ В НАСЫЩЕННОМ ПАРЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ АЛКИЛИМИДАЗОЛИЛИЯ С АНИОНОМ БИС(ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)ИМИД**....118
ДУНАЕВ А.М., МОТАЛОВ В.Б., МИЛЬКИНА Л.В., КУДИН Л.С.
53. **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСЧЕТНОГО МЕТОДА ВЕСОВ ДЛЯ УТОЧНЕНИЯ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ ДЕЙСТВИТЕЛЬНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДИСПЕРСИИ**.....120
ДЬЯКОВА Е.В., МАЛЫШЕВА Н.Е., МАЛЫШКИНА О.В.
54. **МЕТОД ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА КЛАСТЕРИЗАЦИИ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} В ЖИДКОСТЯХ**121
ЕЛЬНИКОВА Л.В.
55. **КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОЙ КОНВЕРСИИ АНИЗОЛА И ДИБЕНЗОТИОФЕНА**.....123
ЕМЕЛЬЯНОВА С.Д., СТЕПАЧЕВА А.А.
56. **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАПЫЛЕНИЯ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ ОКСИДОВ ТИТАНА ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ ТИТАНА В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА**125
ЕРМАЛИЦКАЯ К.Ф., ВОРОПАЙ Е.С., КРАСНОПЕРОВ Н.Н., ЗАЖОГИН А.П.
57. **КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ**.....127
ЕРМОЛАЕВА А.А., АЛЕКСЕЕВ В.Г., КРЫЛОВ А.А.
58. **СВЕТОГИДРАВЛИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ВОДЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НАНОСЕКУНДНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ НЕОДИМОВОГО ЛАЗЕРА НА МОНОКРИСТАЛЛ ГЕРМАНИЯ** ОШИБКА! ЗАКЛАДКА НЕ ОПРЕДЕЛЕНА.
ЖЕЛЕЗНОВ В.Ю., МАЛИНСКИЙ Т.В., МИКОЛУЦКИЙ С.И., РОГАЛИН В.Е., ХОМИЧ Ю.В., КАПЛУНОВ И.А., ИВАНОВА А.И., СЕРГЕЕВ А.А., ИВАКИН С.В.
59. **ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛИН БЛОКОВ РЕГУЛЯРНОГО СОПОЛИМЕРА НА МАСШТАБ НАНОСТРУКТУРЫ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ**131
ЖЕРЕНКОВА Л.В.
60. **МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОМЕРОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ AU, СОДЕРЖАЩИХ 561 АТОМ**.....132
ЖИГАНОВА А.О., ПУЙТОВ В.В., ВАСИЛЬЕВ С.А., РЫБАКОВ Д.И.
61. **ВОЗМОЖНА ЛИ ИНВЕРСИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ В БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ?**134
ЖИГУНОВ Д.В.
62. **ПОВЕДЕНИЕ СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ НАЛОЖЕНИИ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**.....136
ЗАВОРОТНЕВ Ю.Д., СТРАУМАЛ Б.Б., ТОМАШЕВСКАЯ Е.Ю.
63. **МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОЦЕНКА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК СО СТРУКТУРОЙ СВИТКА-РУЛОНА**138
ЗАРИЧНЯК Ю.П., АЛИВЕРДИЕВ А.А., САВВАТЕЕВА М.В., СУВОРОВ А.А., ХОДУНКОВ В.П.
64. **КЛАССИЧЕСКАЯ РЕЛЯТИВИСТСКАЯ ДИНАМИКА СИСТЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЧАСТИЦ: КИНЕТИКА, ТЕРМОДИНАМИКА И СИНЕРГЕТИКА**.....140
ЗАХАРОВ А. Ю.

65. **ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ НИБАТ БАРИЯ СТРОНЦИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ТУЛИЯ И ГОЛЬМИЯ**..... 142
ЗВАРИЧ М.С., КИСЛОВА И.Л., СЕРГЕЕВА О.Н., СОЛНЫШКИН А.В., ЛЫКОВ П.А., ИВЛЕВА Л.И.
66. **ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ И ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИКИ ПЛЕНОК ALN И ALGAN**..... 144
ЗЕЗЯНОВ И.Т., СОЛНЫШКИН А.В., СЕРГЕЕВА О.Н., ШАРОФИДИНОВ Ш.Ш., ПРОНИН И.П., КАПТЕЛОВ Е.Ю.
67. **АНАЛИЗ ТРАЕКТОРИЙ ФАЗ НА ОСНОВЕ КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СИСТЕМ $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ И $MgO-SiO_2-Al_2O_3$** 146
ЗЕЛЕНАЯ А.Э., ЛУЦЫК В.И., ВОРОБЬЕВА В.П.
68. **К ДИНАМИКЕ СИСТЕМЫ КЛАССИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ И ПОЛЕЙ** 148
ЗУБКОВ В.В., МАЙФАТ Д.А., ЗУБКОВА А.В.
69. **КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ СГЛАЖЕННЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ С УЧЕТОМ ЭВОЛЮЦИИ СКАЛЯРНОГО ПОЛЯ**..... 149
ЗУБКОВ В.В., МАЙФАТ Д.А., ЛУЗИК Д.И., ЗУБКОВА А.В.
70. **КОРРЕЛЯЦИЯ РЕЛАКСОРНЫХ СВОЙСТВ И РЕЗОНАНСНОЙ ДИСПЕРСИИ У СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ $ВaTiO_3$ В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА** 150
ИВАНОВ В.В., МАЛЫШКИНА О.В., КИСЛОВА И.Л.
71. **ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИК $CSBN_{25}$, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ СПЕКАНИЯ**..... 152
ИВАНОВА П.А., КИСЛОВА И.Л., МАЛЫШКИНА О.В.
72. **ТЕРМОЭДС В МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$** ... 154
КАБИРОВ Ю.В., УТОПЛОВ А.А., ПОПОВ В.Р., СИДОРЕНКО Е.Н., ЛЯНГУЗОВ Н.В., ПРУЦАКОВА Н.В...... 154
73. **МАГНИТОРЕЗИСТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/Cu, Ag, CuO$** 156
КАБИРОВ Ю.В., УТОПЛОВ А.А., РУДСКАЯ А.Г., БЕЛОКОБЫЛЬСКИЙ М.В., ПОЛОЖЕНЦЕВ О.Е., ПРУЦАКОВА Н.В.
74. **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ЭНТАЛЬПИЮ СУБЛИМАЦИИ СПИРОПИРАНОВ ИНДОЛИНОВОГО РЯДА** 158
КАПЛИН А.С., ДУНАЕВ А.М., МОТАЛОВ В.Б.
75. **ИЗОМЕРИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ПЛАВЛЕНИЯ** 160
КАРАКЕЯН И.В., ПУЙТОВ В.В.
76. **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ ГИПЕРЗВУКОВОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ БОРИРОВАННОЙ СТАЛЬНОЙ ПРОВОЛОКИ**..... 162
КАРПЕЦ М.Н., ПАНТЕЛЕЕНКО Ф.И.
77. **КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИКИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АЛКАНОВ И ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ КОРОНЕНОВОГО РЯДА**..... 164
КАРТАШИНСКАЯ Е.С.
78. **ПАРООБРАЗОВАНИЕ ФТОРИРОВАННЫХ КАРБОКСИЛАТОВ ЦИНКА** 165
КАЮМОВА Д.Б., МАЛКЕРОВА И.П., ХОРОШИЛОВ А.В., АЛИХАНИЯН А.С.
79. **СВОЙСТВА КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК. МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРАТАЦИИ L-ЦИСТЕИНА** 167
КИРЕЕВА Д.С., РУСАКОВА Н.П.
80. **РАСЧЕТ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ БИНАРНОГО РАСТВОРА $Mg-Sn$ В РАМКАХ ОБОБЩЕННОЙ РЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ** 169
КОВАЛЕВ С.Н., ЗАХАРОВ М.А.
81. **ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЧЕВИНЫ С МЕТИЛАМИННОМ ПО МЕХАНИЗМУ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ**..... 171
КОЖАНОВА Е.П., МАРТУГОВ С.В., САМУИЛОВ А.Я., САМУИЛОВ Я.Д.

82. **ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ В БИНАРНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ NI-AG**173
КОЛОСОВ А.Ю., БОГДАНОВ С.С., САВИНА К.Г., ВЕСЕЛОВ А.Д., ГРИГОРЬЕВ Р.Е., ВЕРЕСОВ С.А., НЕПША Н.И., СДОБНЯКОВ Н.Ю.
83. **ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**.....175
КОМАРОВ П.В.
84. **ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРА TiO₂ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НИОБАТА КАЛИЯ НАТРИЯ**.....176
КОНДРАТЬЕВ С.Е., БАРАБАНОВА Е.В., ИВАНОВА А.И.
85. **ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОФИЛЬНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ КРАСОЧНЫХ ПИГМЕНТОВ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**.....178
КОНОХОВ В.Ю., КУДРЯШЕВ Н.И., МЕРЕЦКИЙ А.М.
86. **ИСТОЧНИКИ ОШИБОК РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ НИТРОЭФИРЫ**180
КОПТЕЛОВ А.А., КОПТЕЛОВ И.А., МАТВЕЕВ А.А., РОГОЗИНА А.А.
87. **ПРОБЛЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**.....182
КОПТЕЛОВ А.А., МАТВЕЕВ А.А., РОГОЗИНА А.А.
88. **ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И ЭНТАЛЬПИЯ СУБЛИМАЦИИ DL-ТРЕОНИНА ПО ДАННЫМ МЕТОДА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**.....184
КОРОБОВ М.А., МОТАЛОВ В.Б., ДУНАЕВ А.М.
89. **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРВОЙ КОНСТАНТЫ МКА ОДНООСНЫХ ВЫСОКОАНИЗОТРОПНЫХ ФАЗ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МНОГОФАЗНЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ БОДЕНБЕРГЕРА-ХУБЕРТА**185
КОСОЛАПОВ Н.А., СЕМЕНОВА Е.М., ПАСТУШЕНКОВ Ю.Г.
90. **ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРОЕНИЕ-СВОЙСТВО ДЛЯ ФТОРАЛКАНОВ**.....187
КОТОМКИН А.В., ОРЛОВ Ю.Д.
91. **ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ПОЛИМЕРНОМ ПОКРЫТИИ ТРУБ ДЛЯ МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ**189
КОЧЕРГИН Ю.С., САМОЙЛОВА Е.Э.
92. **ВЛИЯНИЕ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ**.....191
КОЧЕРГИН Ю.С., САМОЙЛОВА Е.Э.
93. **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОДНОАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ – СУБСТРАТОВ ЛАККАЗЫ TRAMETES VERSICOLOR СО СТАБИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ**193
КРАВЧЕНКО Е.М., МАКУРИНА О.В.
94. **МЕМБРАННЫЕ ИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ АНАЛИЗА ЦЕФАЛОСПОРИНА**195
КРЮКОВ Т.В., ФЕОФАНОВА М.А., НИКОЛЬСКИЙ В.М., СКОБИН М.И.
95. **РЕГУЛЯЦИЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ЛИЗОЦИМА: КИНЕТИКА ФЕРМЕНТАТИВНОГО ЛИЗИСА БАКТЕРИЙ И ПАРАМЕТРЫ РАВНОВЕСНОЙ АДСОРБЦИИ ФЕРМЕНТА НА ЖИВЫХ БАКТЕРИАЛЬНЫХ КЛЕТКАХ**.....197
ЛЕВАШОВ П.А., РАСТРИГА Н.В.
96. **ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В МОЛЕКУЛЕ 2-НИТРО-2'-ГИДРОКСИ-5'-МЕТИЛАЗОБЕНЗОЛА**.....199
ЛЕФЕДОВА О.В., ФЕДОРОВА А.А.
97. **НОВЫЕ ПУТИ СИНТЕЗА КОМПЛЕКСОНОВ НА ОСНОВЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**.....201
ЛИСИЦКИЙ Т.М., КРЮКОВ Т.В., НИКОЛЬСКИЙ В.М., ЧЕСНОКОВ А.Ю.

98. **О КВАНТОВОЙ ТУННЕЛЬНОЙ САМОДИФФУЗИИ ПРИ ЭКСТРЕМАЛЬНОМ СЖАТИИ КРИСТАЛЛА** 203
МАГОМЕДОВ М.Н.
99. **О НЕПРИМЕНИМОСТИ КРИТЕРИЯ ЛИНДЕМАНА К ПЛАВЛЕНИЮ КВАНТОВЫХ КРИСТАЛЛОВ** 205
МАГОМЕДОВ М.Н.
100. **КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ ИНУЛИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕРНОГО МАГНИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА** 207
МАНАЕНКОВ О.В., КИСЛИЦА О.В., МАТВЕЕВА В.Г., КОСИВЦОВ Ю.Ю., СУЛЬМАН М.Г.
101. **МАСС-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ $\text{IN}(\text{OH})(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_2$** 209
МАЛКЕРОВА И.П., КАЮМОВА Д.Б., ШМЕЛЕВ М.А., АЛИХАНИЯ А.С.
102. **ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ И КРЕМНИЯ** ОШИБКА! ЗАКЛАДКА НЕ ОПРЕДЕЛЕНА.
МАРИНИЧЕВА К.А., ИВАНОВА А.И., ЕГОРОВА К.А., ИВАНОВ А.М., ЧИЧЕЛЬНИЦКИЙ Н.В., КАПЛУНОВ И.А.
103. **РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗООБРАЗНЫХ АЛКАНОВ В N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ** 213
МАТВИЕНКО В.Г.
104. **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЛЮИДНЫХ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ** 215
МАТВИЕНКО В.Г.
105. **ТЕОРИЯ ВАКАНСИЙ В РАМКАХ НЕРАВНОВЕСНОЙ ЭВОЛЮЦИОННОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ** 217
МЕТЛОВ Л.С.
106. **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЭТ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ОТЖИГА Cu-Ag** 219
МЕТЛОВ Л.С., ГОРДЕЙ М.М.
107. **КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОВОГО ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНОГО ФЕРРИТА ЦИНКА** 221
МЕЩЕРЯКОВА А.А., ТИТОВ С.А., ТОМИНА Е.В.
108. **ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ-ПАР В СМЕСЯХ УГЛЕВОДОРОДОВ СО СПИРТАМИ С ПОМОЩЬЮ КЛАСТЕРНОЙ МОДЕЛИ** 223
МИТРОФАНОВ М.С., АНАНЬЕВА Е.А., СЕРГИЕВСКИЙ В.В.
109. **ЭФФЕКТЫ СИНЕРГИЗМА В БИНАРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ ПЕНТАДИГАЛЛОИЛГЛЮКОЗЫ С ФЕНОЛКАРБОНОВЫМИ И ГИДРОКСИКОРИЧНЫМИ КИСЛОТАМИ** 225
МИХАЙЛОВА Н.В., БЕЛАЯ Н.И., БЕЛЫЙ А.В.
110. **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ИЗБЫТОЧНОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ** 227
НЕБЫВАЛОВА К.К., ТАЛЫЗИН И.В., ВАСИЛЬЕВ С.А., САМСОНОВ В.М.
111. **ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ Cu(II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ХИТОЗАНОМ** 229
НИКИФОРОВА Т.Е., МИХАЙЛОВА Е.Л.
112. **КОНКУРЕНЦИЯ РАЗЛИЧНЫХ МЕХАНИЗМОВ ПЕРВИЧНОГО АКТА ГАЗОФАЗНОГО МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ТЕРМОРАСПАДА ДИНИТРОАНИЛИНОВ*** 231
НИКОЛАЕВА Е.В., ЧАЧКОВ Д.В., ХРАПКОВСКИЙ Г.М.
113. **ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗ В КРИСТАЛЛЕ ОЛИВИНА МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ МНОГОКАНАЛЬНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ** 233
ОРЕХОВА Н.А., ПУХТЕЕВ А.О., ХАРИТОНЧИК Р.А., ПЕТРУКЕВИЧ П.В., ЗАЖОГИН А.П.
114. **ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ НИТРИЛОВ И ИЗОНИТРИЛОВ** 235
ОРЛОВ М.Ю., ЧЕРНОВА Е.М., ОРЛОВ Ю.Д., МИРОШНИЧЕНКО Е.А.
115. **DFT РАСЧЕТ НАТРИЕВОЙ СОЛИ ЦЕФОТАКСИМА** 236
ПАВЛОВ А.В., КУЗНЕЦОВА А.А., АЛЕКСЕЕВ В.Г.

116.	ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СТАЛИ Р91 МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ.....	238
	<i>ПАНТЕЛЕЕНКО Ф.И., Миньков А.Л.</i>	
117.	РОЛЬ КАТАЛИЗАТОРА В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИГИДРОПИРИМИДИНОВ.....	240
	<i>ПЕТРОВ М.Р.</i>	
118.	СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СФЕРОЛИТОВЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА	241
	<i>ПРОНИН И.П., СЕРГЕЕВА О.Н., СТАРИЦЫН М.В., СЕНКЕВИЧ С.В., КАПТЕЛОВ Е.Ю., ПРОНИН В.П.</i>	
119.	МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ ПАТТЕРНЫ БИФУРКАЦИЙ ПРИ СПЕКАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ.....	243
	<i>ПУЙТОВ В.В., РОМАНОВ А.А., ТАЛЫЗИН И.В., САМСОНОВ В.М.</i>	
120.	КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИАЦЕТИЛЕНА	245
	<i>РИХМАЙЕР А.М., ЧЕРНОВА Е.М., РИХМАЙЕР М.А.</i>	
121.	ОБЗОР МЕТОДОВ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ И ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРЕТНЫХ МАТЕРИАЛОВ	247
	<i>РОДИН С.В., РОДИНА М.В., ОРЛОВ Ю.Д., МАКАРОВ В.В.</i>	
122.	ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ И СТРУКТУРНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ В БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМАХ	249
	<i>РОМАНОВ А.А., САМСОНОВ В.М., ТАЛЫЗИН И.В., ЛУЦАЙ А.В., ЖИГУНОВ Д.В., ПУЙТОВ В.В.</i>	
123.	ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ГЦК ФАЗЫ В Ag НАНОЧАСТИЦАХ .	251
	<i>РЫЖКОВА Д.А.</i>	
124.	МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СИСТЕМЕ NI-AL.....	253
	<i>САДОВАЯ И.В., ШАПОВАЛОВ В.В., АЛЕХОВ Ю.А., АФАНАСЬЕВ В.В.</i>	
125.	КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ НА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ.....	255
	<i>САМЕДОВ З.С., ДЖАФАРОВ М.Б.</i>	
126.	О КЛАССИФИКАЦИЯХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В МАКРОСКОПИЧЕСКИХ И НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ (К 90-ЛЕТИЮ КЛАССИФИКАЦИИ ЭРЕНФЕСТА).....	257
	<i>САМСОНОВ В.М.</i>	
127.	МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМАХ.....	259
	<i>СДОБНЯКОВ Н.Ю.</i>	
128.	ИЗУЧЕНИЕ СЕГРЕГАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ АТОМОВ В ТЕРНАРНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ С ЯНУС-СТРУКТУРОЙ	260
	<i>СДОБНЯКОВ Н.Ю., СОКОЛОВ Д.Н., НЕПША Н.И., САВИНА К.Г., ГРИГОРЬЕВ Р.Е., ЕРШОВ П.М., ЗОРИН Д.Р. БАЗУЛЕВ А.Н.</i>	
129.	ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ОТЖИГА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ $Gd_{1-x}Sm_xCo_3Cu_2$.....	262
	<i>СЕВРЮКОВ В.Е., КАРПЕНКОВ А.Ю., СЕМЕНОВА Е.М.</i>	
130.	ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ КОМПЛЕКСОВ ГЕПАРИНА С ИОНАМИ ЛАНТАНОИДОВ	264
	<i>СКОБИН М.И., ФЕОФАНОВА М.А., НИКОЛЬСКИЙ В.М.</i>	
131.	ТЕРМОДИНАМИКА ПАРООБРАЗОВАНИЯ КВАЗИ-БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ $ZnO-Nb_2O_5$.	266
	<i>СМИРНОВ А.С., ГРИБЧЕНКОВА Н.А., СМОРЧКОВ К.Г., АЛИХАНИЯ А.С.</i>	
132.	СИНТЕЗ МЕДЬ-ЦИНК-АЛЮМИНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ	268
	<i>СМИРНОВА А.А., РУМЯНЦЕВ Р.Н., ПРОЗОРОВ Д.А., СМОРЧКОВ Д.В.</i>	

133. **ВЛИЯНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ ГЛИЦИН-СЕРЕБРЯНОГО РАСТВОРА** 270
СМИРНОВА К.А., ПАХОМОВ П.М., ХИЖНЯК С.Д.
134. **МЕТАСТАБИЛЬНОЕ ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ** 272
СОБОЛЬ О.В., ФРОЛОВА С.А., ПОКИНТЕЛИЦА Е.А., ТАРАСЕВИЧ В.А.
135. **К ВОПРОСУ О ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОКЛЕТОК ЗОЛОТА** 274
СОКОЛОВ Д.Н., МЯСНИЧЕНКО В.С., СДОБНЯКОВ Н.Ю., ПОЛЕВ О.В., БАЗУЛЕВ А.Н.
136. **КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ПОРИСТЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ГРАНУЛ ИЗ ПСЕВДОВОЛЛАСТОНИТА** 276
СОЛОНЕНКО А.П., ШЕВЧЕНКО А.Е., МАТЮШЕНКО А.А.
137. **РАЗРАБОТКА СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ЛЬНЯНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ** 278
СОФРОНОВ А.Р., НИКИФОРОВА Т.Е.
138. **КОНТАКТНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСЛОЯХ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**..... 280
ТАЛЫЗИН И.В., ВАСИЛЬЕВ С.А., ПУЙТОВ В.В., РОМАНОВ А.А., САМСОНОВ В.М.
139. **ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ И СМЕСЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ** 282
ТЕСТОВ Д.С., МОРЖУХИНА С.В., МОРЖУХИН А.М.
140. **ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ ИММОБИЛИЗОВАННОЙ НА ХИТОЗАНСОДЕРЖАЩИХ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ ГЛЮКОЗООКСИДАЗОЙ**.... 284
ТИХОНОВ Б.Б., ЛИСИЧКИН Д.Р., МАТВЕЕВА В.Г., СУЛЬМАН А.М., СУЛЬМАН М.Г.
141. **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА ПАРАЦЕТАМОЛА**..... 286
ТОРОСЯН Г.О., ЕСАЯН П.А.
142. **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ВЗАИМОСВЯЗИ ВРЕМЕНИ ТУШЕНИЯ СТАНДАРТНОГО ВОЗГОРАНИЯ И СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА** 288
ТУМАНОВ Г.А., ДОЛУДА В.Ю., МАЛЬКОВ А.А.
143. **МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГОМОЛИЗА ГИДРОПЕРОКСИДА МЕТИЛА** 290
ТУРОВСКИЙ Н.А., ТУРОВСКАЯ М.К., СЯМИУЛЛИНА А.А.
144. **КОНФОРМАЦИОННОЕ ПРОСТРАНСТВО, МОЛЬНЫЕ ДОЛИ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ**..... 291
ТУРОВЦЕВ В.В.
145. **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАННАТА ЛЮТЕЦИЯ**..... 293
ТЮРИН А.В., РЮМИН М.А., ХОРОШИЛОВ А.В., НИКИФОРОВА Г.Е., ГАВРИЧЕВ К.С.
146. **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ МИНЕРАЛОВ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ РУТЕНИЯ**..... 294
ТЮРИН А.В., ПОЛОТНЯНКО Н.А., ЧАРЕЕВ Д.А., ХОРОШИЛОВ А.В.
147. **ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ КОНЬЮГАТОВ И ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**..... 295
ТЮРИНА Т.Г., КРЮК Т.В., ЗАВЯЗКИНА Т.И., ШЕВЧУК Н.О.
148. **ТАУТОМЕРИЯ МОЛЕКУЛЫ 2-НИТРО-2'-ГИДРОКСИ-5'-МЕТИЛАЗОБЕНЗОЛА**..... 297
ФЕДОРОВА А.А., ЛЕФЕДОВА О.В., ШЛЫКОВ С.А.
149. **ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА ДО АНЛИНА В ПРИСУТСТВИИ RU КАТАЛИЗАТОРОВ** 299
ФИЛАТОВА А.Е.

150. **ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГИДРОКСИЗАМЕЩЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ И ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ**.....301
ХАН ЗУИ ЛИНЬ, ЖУСТАРЕВА К.С., АВРАМЕНКО О.В., КОВАЛЬЧУКОВА О.В.
151. **ВЛИЯНИЕ НИЗШИХ СПИРТОВ НА ДИЛАТАЦИОННЫЕ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ ДИКАТИОННОГО ПАВ НА ГРАНИЦЕ С ВОЗДУХОМ**.303
ХИЛЬКО С.Л., КОТЕНКО А.А.
152. **ТВЕРДОФАЗНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НИТРОГУМИНОВЫХ КИСЛОТ**.....305
ХИЛЬКО С.Л., МАКАРОВА Р.А., СЕМЕНОВА Р.Г., РОГАТКО М.И., НЕВЕЧЕРЯ О.И.
153. **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУМАТОВ НАТРИЯ С НИТРАТОМ НИКЕЛЯ**.....307
ХИЛЬКО С.Л., ТАПЕРКО Г.В., РОГАТКО М.И.
154. **ВЛИЯНИЕ PH СРЕДЫ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛЕЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ГАЗ**.....309
ХИЛЬКО С.Л., ШЕЛЕСТ В.С., МАКАРОВА Р.А., СЕМЕНОВА Р.Г.
155. **ТЕОРИЯ ГРАФОВ В ИССЛЕДОВАНИИ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ АМИДОВ**310
ХИЖНЯК С.Б., ВИНОГРАДОВА М.Г.
156. **ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО БИОУГЛЯМИ**.....311
ХОДОСОВА Н.А., ТОМИНА Е.В., МАНУКОВСКАЯ В.Е.
157. **МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФРАКТАЛЬНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЕ К ИССЛЕДОВАНИЮ МИКРО- И ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ $ND_{100-x}FE_x$ И $ND_2FE_{14}B$**313
ЦВЕТКОВ А.И., ПАСТУШЕНКОВ Ю.Г., ЦВЕТКОВ В.П., МИХЕЕВ С.А.
158. **ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОЧАСТИЦ БИНАРНОГО СПЛАВА AG-CU**.....315
ЧЕРЕПОВСКАЯ А.А., ГАФНЕР С.Л.
159. **ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ СВОБОДНОГО РАДИКАЛА 9-ФЛУОРЕНИЛ**317
ЧЕРНОВА Е.М., ОРЛОВ Ю.Д., МИРОШНИЧЕНКО Е.А., ЧЕРНОВ А.П.
160. **ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ И КВАНТОВЫХ ТОЧЕК**.....319
ШАКИРОВА Д.Д., КОРЕПАНОВ О.А., МОСКАЛЕНКО И.В., БОТНАРЬ А.А., МОШНИКОВ В.А.
161. **ОБРАЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНОЙ ФАЗЫ ФЕРРИТА ЦИНКА В РЕЖИМЕ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА**321
ШАПОВАЛОВ В.В., БЕРЕСТОВАЯ А.А., ШАПОВАЛОВА Т.В.
162. **ВЛИЯНИЕ ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ ЗОН НА ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЯЕМОСТИ УГЛЕЙ СКЛАДИРОВАННЫХ В ОТВАЛАХ**.....323
ШАЖКО Я.В., ОЖЕГОВА Л.Д., ВИШНЯК Ю.Ю.
163. **ОДНО ТОЖДЕСТВО В ГАЗОВОЙ ДИНАМИКЕ**325
ШЕРЕТОВ Ю.В.
164. **ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА СТЕКЛА И ЕГО ВЛИЯНИЯ НА СВОЙСТВА АРМИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА СТЕКЛОКОМПОЗИТОВ**.....327
ШИРЯЛИН И.М., ТУЛЯЕВ И.П., БОНДАРЬ А.А., ЛАГУСЕВА Е.И., ИВАНОВА А.И.
165. **ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПИРОЛИЗНОГО ГАЗА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНОМ ПИРОЛИЗЕ ПОЛИЭФИРНОГО СТЕКЛОПЛАСТИКА**.....328
ШИРЯЛИН И.М., БОНДАРЬ А.А., КОЛОБКОВ В.В., КАЛЮЖНЫЙ А.П., ТУЛЯЕВ И.П., ЛАГУСЕВА Е.И., ЧАЛОВ К.В.
166. **ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ РАЗВИТИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ТЕХНИКИ**329
ЩУКО А.В., ЧИНЬ Н.Х., МАЛАЩЕНКО Е.Ю., НИКАДОН М.В., ФИЛИПКОВА К.П., ПАТАПОВИЧ М.П.

*Четырнадцатая Всероссийская научная конференция с международным участием
«Химическая термодинамика и кинетика»*

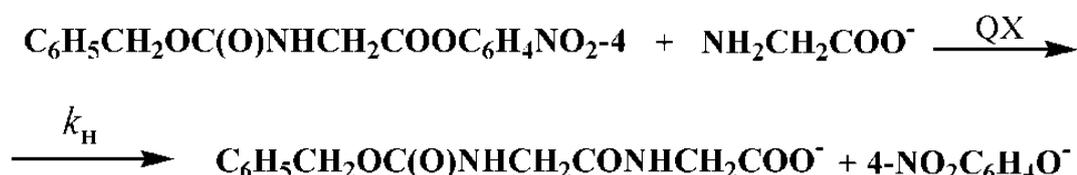
167.	КОМПЛЕКСНОЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 1-БЕНЗИЛ-4-(М-ТОЛИЛ)-1Н-1,2,3-ТРИАЗОЛА.....	331
	<i>ЮРКШТОВИЧ Я.Н., БЛОХИН А.В., ШИМАН Д.И., ЛАБЕЦКИЙ А.Г., НОТФУЛЛИН А.А.</i>	
168.	ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРОШКОВ ZNO, МОДИФИЦИРОВАННЫХ CU	333
	<i>ЯКУШОВА Н.Д., КАРМАНОВ А.А., ПРОНИН И.А., МОШНИКОВ В.А.</i>	
169.	СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА УГОЛЬ-БЕНТОНИТ	335
	<i>ЯШКОВА Д.Н., СМИРНОВ Н.Н., ГРИШИН И.С.</i>	
	АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ.....	337

STUDY OF EXTRACTIONAL BALANCE IN THE PHASE-TRANSFER CATALYTIC REACTIONS OF AMINOLYSIS OF ACTIVATED AMINO ACID ETHERS

Doroshkevich V.S., Baranova O.V.
Donetsk State University, Donetsk
e-mail: v.s.doroshkevich@mail.ru

At the modern level of scientific and technological development, a special role is assigned to the Phase-Transfer Catalytic (PTC) processes. They are widely used in synthetic organic chemistry, for the utilization of ecotoxicants and highly toxic substances, in industry and in the reactions of "green" chemistry. Most phase-transfer catalytic reactions have practical application in industry and show a good catalytic effect, but their theoretical basis is weak and is based on outdated contradictory hypotheses. Therefore, problems related to the study of the topology and reaction mechanism, the construction of new theoretical concepts are at the moment extremely relevant and important from the point of view of understanding the nature and possibilities of phase-transfer reactions, in particular, reactions with a branched catalytic cycle.

The purpose of this work was to study the distribution of reactants, products and phase-transfer catalyst between phases in a liquid/liquid system, to identify the main kinetic patterns by the example of the aminolysis of the activated ester of N-benzyloxycarbonylglycine in the presence of a phase-transfer catalyst cetylpyridinium chloride (CPC).



The aminolysis reaction of 4-nitrophenyl ester of N-benzyloxycarbonylglycine (Z-gly-ONP) was studied by varying the concentration of the Z-gly-ONP substrate in a two-phase system with an organic solvent amino acid buffer solution to determine the rate-limiting stage. The dependence of the observed rate constants of the pseudo-first order k_{H} (s^{-1}) of the Z-gly-ONP consumption in the two-phase butanol-1/glycine buffer solution (pH 10.5) on the concentration of CPC at various concentrations of Z-gly-ONP.

The distribution of the cation of the phase-transfer catalyst cetylpyridinium and its anion chloride, the reaction product of 4-nitrophenolate anion and glycinate ion was studied.

The extraction coefficients were calculated from the formula: $E = \frac{C_o}{C_w} \cdot 1.222$, where C_o is the ion concentration in the organic phase (mol/L), C_w is the concentration of ions in the aqueous phase (mol/l), 1.222 is the ratio of volumes of organic and aqueous phases after the distribution. The extraction coefficient of

CPC depends on the concentration of the salt itself and varies in the range from 6.4 to 91.7 (14 times).

Obviously, cetylpyridinium is transferred in the form of an ion pair with an anion (or larger associates, possibly micelles), and the degree of association depends on the salt concentration. The distortion of the dependence of the extraction coefficient of cetylpyridinium on the concentration of CPC in the region of high salt concentrations ($>3 \cdot 10^{-3}$ mol/l) is probably related to the limiting solubility of cetylpyridinium salts of CPC in the organic phase. Absolute values of extraction coefficients of cetylpyridinium indicate that at a concentration of CPC in excess of $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, practically the entire cation is in the organic phase.

It is shown that the rate of aminolysis reaction in a two-phase system at the same concentration of the phase-transfer catalyst increases with decreasing substrate concentration. The extraction coefficient of cetylpyridinium does not depend on the concentration of 4-nitrophenol in the system, but depends on the concentration of the salt itself, which is explained by the mechanism of transfer of cetylpyridinium, in the form of an ion pair with an anion.

The study was conducted on the topic of the state assignment (registration № 10230310000018-1-1.4.3).

THE ROLE OF POINT DEFECTS IN PHOTOCONDUCTIVITY IN AG₃IN₅SE₉ THIN FILMS

Jafarov M.B., Orujova N.F., Huseyinova Z.N.

Azerbaijan Technological University

e-mail: nilufarorujova@gmail.com

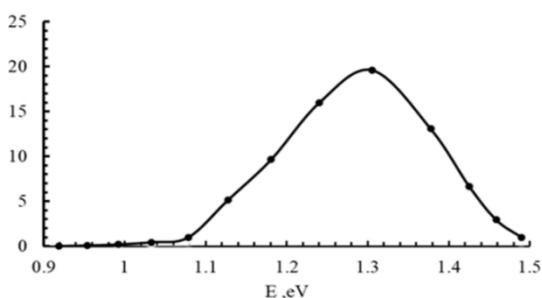
The interest in the Ag₂Se–In₂Se₃ system arose due to the wide application of diamond-like semiconductors, i.e. obtaining A^IB^{III}C^{VI}₂ vs A^VB^VC^{IV}₈ (A = Cu, Ag, B = Ga, In, C = S, Se, Te) type compounds that crystallize in the chalcopyrite (CuFeS₂) structure and have nonlinear optical properties. Recently, it has been shown that a new chemical compound with parameters A = 0.671 nm and C = 1.043 nm exists in the AgInSe₂–In₂Se₃ system, which corresponds to the containing 25 at% In₂Se₃ [1,2] Ag₃In₅Se₉ stoichiometric formula and belongs to the P6mm spatial symmetry of the crystal structure. Studies have shown that the AgIn₅Se₈ compound crystallizes in the spinel structure, and due to the close coordination of atoms, 25% vacancies are formed in the canyon sub-lattice of the crystal structure [3]. The structural analysis of the Cu₃In₅Te₉ crystal, which is isostructural with the Ag₃In₅Se₉ crystal, showed that there are 11.6% vacancies in the cationic sub-lattice of the crystal [4]. In this type of crystals with point defect, since foreign additive atoms usually behave neutrally, the electrophysical properties of crystals are formed due to cation-anion vacancies.

The Ag₃In₅Se₉ compound was synthesized by directly melting the components 2·10⁻⁴ mm.Hg in a quartz ampoule with air aspirated in a ratio according to the stoichiometric composition. The obtained ingot was subjected to thermal brewing at a temperature of 850 °C for 48 hours. As a result, polycrystalline and homogeneous ingots were obtained. In order to obtain a thin layer of Aaaaa compound, the method of instant thermal evaporation in vacuum has been applied. A certain amount of polycrystalline substance is mechanically ground and ground into a powder with an average size of 100 mkm. The graphite crucible of cylindrical shape, installed in the Chamber of the VUP-5 type vacuum unit, is heated to a temperature of 1200 °C and the powdered substance is poured into the Crucible at a speed of 0.4 g/min. The powders fall inside a 2.5 cm high cylinder and evaporate instantly until they reach the bottom of the container. The substance that condenses on the substrate forms a thin layer while maintaining the stoichiometric composition. The thickness of the obtained layer was 60-120 mkm, depending on the evaporation period.

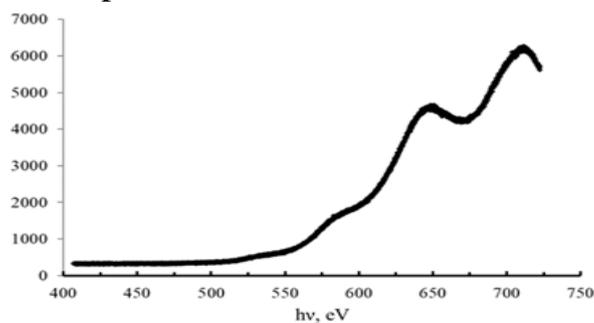
Thin layers of Ag₃In₅Se₉ grown on the glass substrate have been found to have a polycrystalline structure. Silver contacts were placed on thin sheets and made sure that the contacts were omic. The photoconductivity of the Ag₃In₅Se₉ thin layer was studied in stationary mode and with a duration of 12 ns and a wavelength of 532 nm under the influence of the pulse of laser radiation.

The thin layer covers an interval of 0,95...1.6 eV of electromagnetic radiation. This interval covers the area of maximum intensity of solar radiation on the Earth's surface. The ratio of the layer's dark resistance to 200 Lk illumination is Rq /

$R_i > 10^2$, which is one of the conditions for the preparation of high-performance photocatalysts for obtaining thin layers of $\text{Ag}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ from alternative energy sources in solar photonocases or hydrogen by photocatalytic complete decomposition of water. The long-wave edge of the spectrum has a diffuse shape and periodic maxima are observed in the curve. We associate these maxima with the fact that in a thin layer it is formed due to the interference of light. The observation of the interference picture in the visible light area indicates that the thickness of the thin layer is less than 1 μm . In layers with a thickness of 120 μm , the edge of the absorption spectrum corresponds to the Moss rule. The longwave edge of the spectrum $(\alpha \cdot hv)^2 \sim hv$ dependence is linear in nature, and the width of the forbidden zone determined from the spectrum is 1.42 eV, which is the same as the corresponding value set for crystal ingot. It can be confirmed by this that the thin layer and the stoichiometric compositions of the crystal ingot are compatible. Since the width of the forbidden zone of the thin layer is greater than the potential for water decomposition (1.23 eV) the layer is the second of the conditions of suitability for the preparation of high-performance photocatalysts for obtaining hydrogen by photocatalytic complete decomposition of water.



Picture 1.



Picture 2.

Taking into account the above, the photocatalyst developed by us on the basis of thin layers of $\text{Ag}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ has achieved an efficiency of 3.9% in obtaining hydrogen by complete decomposition of water.

References

1. Gasanly N. M. Modern Physics Letters B, Vol. 30, No. 18 (2016) 1650229.
2. A.H. Huseynov, R.M. Mamedov. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2006. v. 9, № 3. p. 25-28
3. Min Li, Yong Lu, Xiaojuan Hu, Zhongkang Han, Xianglian Liu, Jiaolin Cui. RSC Adv., 2019, 9, 31747-31752.
4. A. G. Guseinov, V. I. Tagirov, M. B. Dzhafarov. Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki, 1990, Volume 60, Issue 10, Pages 190–192.

VERIFICATION OF THERMODYNAMICALLY CALCULATED ISOPLETH SECTIONS FOR PHASE DIAGRAM Li,Pr,K||Cl

Parfenova M.D.¹, Vorob'eva V.P.¹, Zelenaya A.E.¹, Lutsyk V.I.^{1,2}

¹Institute of Physical Materials Science SB RAS, Ulan-Ude, Russia

²Banzarov Buryat State University, Ulan-Ude, Russia

e-mail: vluts@ipms.bscnet.ru

LiCl-PrCl₃-KCl phase diagram (PD) firstly [1,2] has been investigated relevantly to pyrochemical reprocessing of metallic nuclear fuel. Later the correction of the 3D computer model of this PD by means of 33 thermoanalytical curves was fulfilled [3,4] and its horizontal (within the isotherm of the isopleth section) and vertical (for any composition of isopleth) material balances were compared [5].

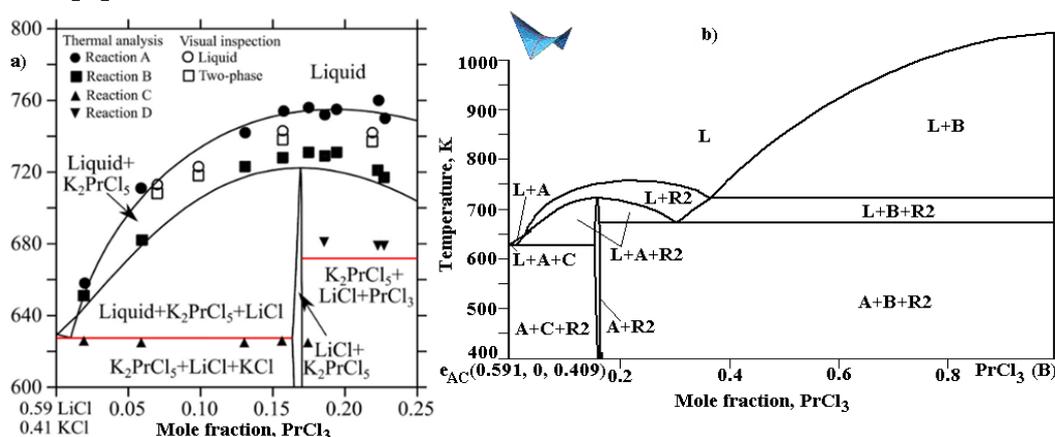


Figure 1. Calculated ([6], to the left) vertical section $e_{\text{LiCl-KCl-PrCl}_3}$ and its imitation by 3D model (to the right) with the two-phase region L+R2 (R2=K₂PrCl₅) space area.

Two-phase region L+R2 (R2=K₂PrCl₅) on the vertical section $e_{\text{LiCl-KCl-PrCl}_3}$ (Fig. 1) was more simple in [1-4], as it was degenerated there into the orthogonal line. Here PD 3D computer model demonstrates its possibilities of accuracy for the new PD variant, thermodynamically calculated [6].

Two more advantages of the 3D computer model are visualized on the Fig. 2. Sridar S. et al [6] have written about the 0,097% PrCl₃ in the point U for the quasiperitectical reaction $L + K_3\text{PrCl}_6 \leftrightarrow \text{KCl} + K_2\text{PrCl}_5$ ($L + R1 \leftrightarrow \text{KCl} + R2$) but didn't show (Fig. 2, a) the phase regions L+R1, L+R1+C, L+R1+R2 (they are present on the Fig. 2, b). By the way, accordingly to [2], the content of PrCl₃ in the point U is a little bit more – 0,127.

As KCl and LiCl have the mutual solubility from the both sides of PD KCl-LiCl (this PD is shown in [6]), a phase region A+B (LiCl+PrCl₃) presents on the sections of both isopleths of the 3D computer model (Fig. 2, b,d). There are no explanations for this phase region absence on the sections in [6] (Fig. 2, a,c).

Recommendations [6] is given for future investigation of compositions C1, C2 (Fig. 2, a,c): “The shorter equilibration time might not have been sufficient to attain the equilibrium at 798 K and hence, longer equilibration is required for this temperature which needs to be investigated further”.

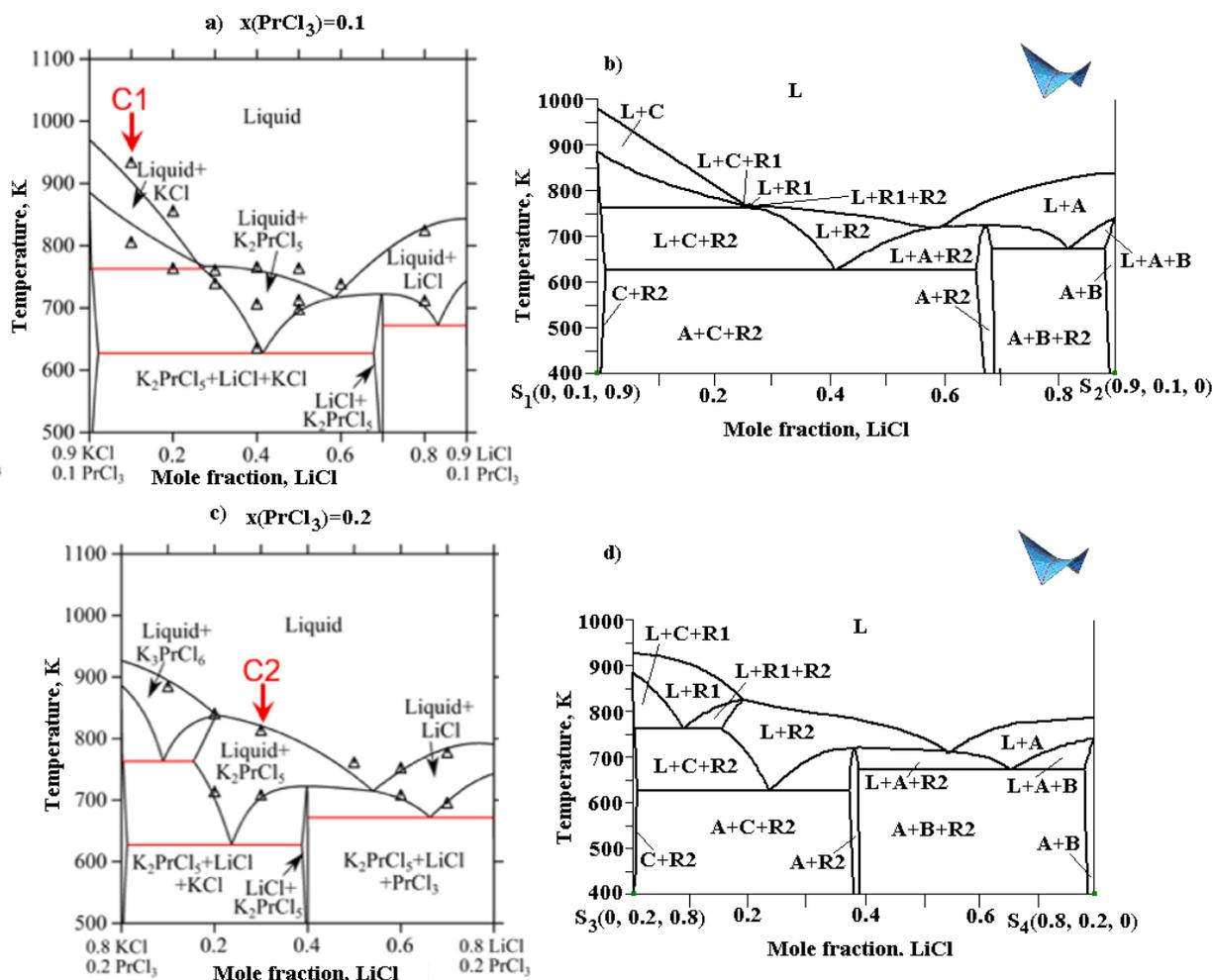


Figure 2. Vertical sections $z_2(\text{PrCl}_3)=0.1$ (a), $z_2(\text{PrCl}_3)=0.2$ (c) – [6], $z_2(\text{PrCl}_3)=0.1$ (b), $z_2(\text{PrCl}_3)=0.2$ (d) – 3D model.

This work has been performed under the program of fundamental research SB RAS (project 0270-2024-0013)

References:

1. Ghosh S. Thermochemical Studies of Alloys and Molten Halide Salts of Relevance to Pyrochemical Reprocessing of Metallic Fuel. PhD Diss. Kalpakkam, Tamil Nadu, India. 2016, 201 p.
2. Ghosh S., Ganesan R., Sridharan R., Gnanasekaran T. // *Thermochim. Acta*. 2017. V. 653. № 1. P. 16–26.
3. Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E., Lutsyk V.I., Parfenova M.D., Baldanov V.D. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. № 8. P. 1045–1053.
4. Parfenova M.D., Vorob'eva V.P., Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Baldanov V.D. // *Proceed. National Acad. Sci. Belarus, Chem. series*. 2024. V. 60. № 2. To be published.
5. Kibireva A.V., Parfenova M.D., Zelenaya A.E. // *XXVIII Kargin Readings Abstracts: All-Russia Scient. and Techn. Conf. of Young Scientists "Physics, Chemistry and New Technologies"*. 2022. Tver. P. 72.
6. Sridar S., Hao L., Xiong W. // *CALPHAD*. 2023. V. 81. Article 102552.

**КИНЕТИКА ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МОНОДИСПЕРСНЫХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ЛАТЕКСНЫХ СФЕР**

Аверкин Д.В.¹, Аверкина М.А.^{1,2}

¹Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, Менделеево

²Тверской государственный университет, Тверь

e-mail: averkin@vniiftri.ru

В химической технологии широко применяются различные дисперсные системы: высокодисперсные порошки, суспензии, золи, эмульсии и др. Определение размеров и формы частиц дисперсных систем (в общем случае – элементов дисперсной фазы) имеет первостепенное значение, поскольку именно эти параметры определяют многие свойства, а следовательно, и области применения данных систем [1]. Полимерные микросферы с узким распределением частиц по размерам (монодисперсные микросферы) применяются в качестве мер и стандартных образцов при проведении поверки и калибровки лазерных анализаторов частиц по размерам.

Существуют различные способы получения монодисперсных полистирольных латексных сфер. Наиболее распространённым способом получения монодисперсных полистирольных частиц является эмульсионная полимеризация в нерастворимой со стиролом среде, обычно в роли среды выступает деионизированная вода. В роли эмульгатора и стабилизатора полистирольных частиц выступают соли малорастворимых в воде карбоновых кислот и прочих поверхностно-активных веществ (ПАВ), малорастворимых в воде [2]. Таким образом получают монодисперсные сферы диаметром до 5 мкм. Для получения частиц с большим размером используются методы дисперсионной и затравочной полимеризации.

Цель настоящей работы - исследование процессов эмульсионной и затравочной полимеризации полистирола при образовании полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) стеаратом натрия или стеаратом калия и получение монодисперсных полистирольных латексных сфер.

В качестве инициатора реакции полимеризации применялся персульфат калия, в качестве дисперсионной среды - деионизированная вода. Количество стирола составляло 10 % от общей массы реакционной смеси. Установлено, что при использовании одинакового количества ПАВ для образования исходной микроэмульсии, скорость протекания реакции эмульсионной полимеризации отличается в ~ 3 раза: при использовании стеарата натрия окончание реакции достигается за 40 минут, при использовании стеарата калия реакция занимает порядка 100-120 минут. Окончание реакции определялось путем регистрации электронных спектров пропускания в УФ-диапазоне при длине волны 293 нм, соответствующей энергии π - π связи бензольного кольца в молекуле стирола. Значения размеров частиц, установленные методом динамического светорассеяния, составляют 70 нм в суспензии на основе стеарата калия и 90 нм на основе стеарата натрия,

значение степени полидисперсности (PdI) образцов в обоих случаях не превышает 0,05.

При использовании затравочной полимеризации в полученных суспензиях на основе стеарата калия и стеарата натрия наблюдается уменьшение скорости реакции полимеризации в суспензии на основе стеарата натрия и, наоборот, увеличение скорости реакции в суспензии на основе стеарата калия. Это объясняется растворимостью ПАВ в воде, и, соответственно, силе поверхностного натяжения на границе раздела фаз ПМЧ-дисперсионная среда. Значение поверхностного натяжения выше у ПМЧ, образованных стеаратом натрия и меньше у ПМЧ, образованных стеаратом калия. Таким образом, способность к преодолению сопротивления двойного электрического слоя частицы анион-радикалом SO_4^- инициатора выше в случае с частицами, стабилизированными стеаратом калия. При достижении частицами размеров более 300 нм происходит увеличение степени полидисперсности (PdI) в образце на основе стеарата калия до значений 0,1, что говорит о том, что распределение частиц по размерам в данной суспензии не является моодисперсным.

В результате работы исследованы процессы эмульсионной и затравочной полимеризации полистирола при образовании полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) стеаратом натрия или стеаратом калия, получены моодисперсные полистирольные латексные сферы в нанометровом диапазоне. Установлено, что на скорость реакции влияет сила поверхностного натяжения на границе раздела фаз ПМЧ-дисперсионная среда.

Работа выполнена в рамках договора от 19.06.2023 №1687/23, являющегося составной частью государственного контракта от 17.05.2023 № 120-38/2023 на выполнение опытно-конструкторской работы по теме «Разработка и выпуск новых комплексов стандартных образцов и мер для обеспечения единства измерений по приоритетным направлениям в целях технологического суверенитета Российской Федерации» (шифр ОКР «Суверенитет»).

Список литературы:

1. Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров, О. В. Яровая. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012.
2. Прокопов Н. И., Грицкова И. А. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 9. С. 890–900.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ НИТРОФЕНИЛФУРАНА

Алейникова А.А., Сысоенков М.Р., Блохин А.В.

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

e-mail: sashaleinikova@gmail.com

Было произведено комплексное термодинамическое исследование 5-(2-метокси-4-нитрофенил)-фуран-2-карбальдегида (I) и этилового эфира 2-циано-3-[5-(2-нитрофенил)-2-фуран] акриловой кислоты (II). В рамках данного исследования были получены данные по стандартным термодинамическим свойствам I и II в конденсированном состоянии и состоянии идеального газа.

Образцы I и II синтезированы по реакции Меервейна и реакции Кнёвенагеля соответственно. Очистка полученных продуктов выполнена многократной перекристаллизацией. Для подтверждения структуры образцов использовались методы ИК-спектроскопии и ПМР-спектроскопии [1,2].

Методом адиабатической калориметрии в полуавтоматическом вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-10 (изготовленном в АОЗТ «Термис», г. Менделеево Московской области) были получены температурные зависимости теплоемкости образцов I ($m = 0,7846$ г) и II ($m = 0,7814$ г) [3]. На основании данных калориметрии были рассчитаны стандартные термодинамические функции I и II в конденсированном состоянии в температурном интервале от 80 до 370 К. Значения полученных функций при $T = 298.15$ К приведены в Таблице 1.

Методами статистической термодинамики были рассчитаны стандартные термодинамические функции I и II в состоянии идеального газа. В рамках данного метода на уровне теории DFT B3LYP/6-311G+(3df, 2p) был произведен поиск оптимизированной геометрии, конформационный поиск, а также расчёт частот нормальных колебаний. Результаты для $T = 298.15$ К представлены в Таблице 2.

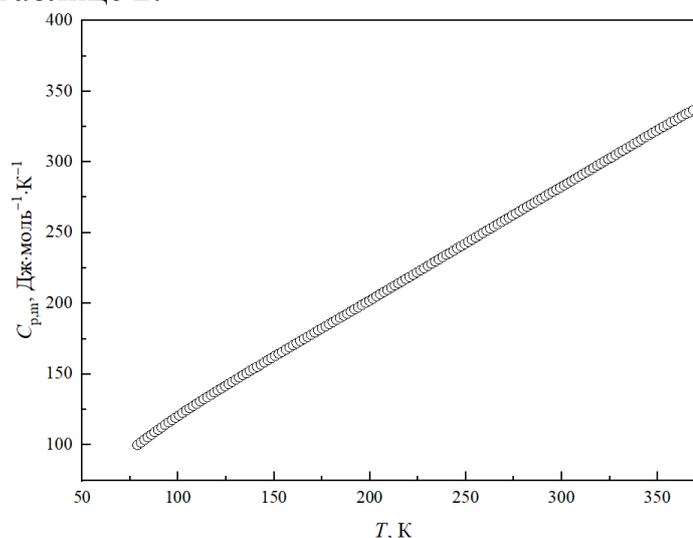


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости 5-(2-метокси-4-нитрофенил)-фуран-2-карбальдегида в конденсированном состоянии

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	281,0 ± 1,1	141,4 ± 0,6	229,2 ± 0,9	87,88 ± 0,35
II	372,7 ± 1,5	190,7 ± 0,8	309,7 ± 1,2	118,9 ± 1,5

Таблица 2

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	231,4	128,1	488,6	360,5
II	330,8	196,6	672,1	475,6

Работа выполнена в рамках НИР 1.1.2 «Температурная зависимость теплоемкости и параметры фазовых переходов ферромолибдата стронция, допированного барием и лантаном» (2021-2025 гг., № 20211512).

Список литературы:

1. 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.
2. Пуняк М., Дібрівній В., Собечко І., Маршалек А., Сергеев В., Горак Ю. // Термодинамічні властивості 5-(2-Метокси-4-нітрофеніл)фуран-2-карбальдегіду // Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2014. Issue 55. Pt. 2. P. 366–371
3. Blokhin A.V., Paulechka Y.U., Kabo G.J. // Journal of Chemical & Engineering Data. 2006. V. 51. № 4. P. 1377-1388.

**ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПЛЕНКАХ PVDF И
P(VDF-TrFE), ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ 4D-ПЕЧАТИ**

Александров Е.В.¹, Солнышкин А.В.¹, Востров Н.В.¹, Солопаев А.А.¹,
Завьялов А.И.¹, Белов А.Н.²

¹Тверской государственной университет, Тверь

²Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Зеленоград,
Москва

e-mail: a.solnyshkin@mail.ru

Органические материалы, которые имеют пироэлектрические, пьезоэлектрические свойства и переключаемую спонтанную поляризацию, находят всё большее применение в современной электронике, в частности в качестве волноводов и ИК сенсоров, при изготовлении энергонезависимой памяти с неразрушающим считыванием (FeRAM) и в области микромеханических систем (МЭМС), принцип работы которых основан на пьезоэффекте.

Полярные полимер поливинилденфторид (PVDF) и его статистические сополимеры, в частности, с трифторэтиленом P(VDF-TrFE), рассматриваются как перспективные материалы для создания преобразователей и сенсоров благодаря их высоким пироэлектрическим и пьезоэлектрическим коэффициентам, небольшой плотности и возможности создания плёночных структур различных размеров и форм. Они также отличаются механической эластичностью, устойчивыми физическими свойствами и относительно низкой стоимостью изготовления. Диэлектрическая проницаемость этих материалов невелика по сравнению с традиционными сегнетоэлектриками.

Традиционными методами получения тонких пленок PVDF и его сополимеров являются методы кристаллизации из расплава или раствора. Они имеют свои достоинства и недостатки. К основным достоинствам следует отнести простоту изготовления, получение достаточно больших по площади образцов и т.п. Одними из важных недостатков являются недостаточно высокая воспроизводимость свойств, ограничения по толщине и по площади образцов, формирование электроактивных пленок на поверхности со сложной геометрией. С описанными недостатками можно справиться, используя аддитивные технологии. Настоящая работа посвящена исследованию пироэлектрической активности пленок PVDF и P(VDF-TrFE), сформированных методом 4D-печати.

Исследуемые пленки получены методом послойного нанесения раствора (MSD), содержащего PVDF или P(VDF-TrFE) 72/28, на нагретую поверхность. Изготовленные пленочные образцы имели толщину в пределах $5 \div 15$ мкм в зависимости от условий печати. Исходные образцы не обладали макроскопической поляризацией, что регистрировалось по отсутствию пироэлектрической активности. С помощью метода поляризации полем коронного разряда полимерные пленочные образцы были поляризованы в определенных тепловых условиях, что обеспечивало формирование униполярного состояния с ненулевой макроскопической поляризацией **P**.

Для исследования электрофизических свойств на противоположные поверхности как поляризованных, так и неполяризованных пленок методом вакуумного испарения наносились алюминиевые электроды. Изучение пироэлектрических свойств проводилось динамическим методом с использованием модуляции теплового потока импульсами прямоугольной формы в частотном интервале $10^{-1} - 10^3$ Гц. В качестве источников теплового излучения использовались лазерный модуль CLM-1845 IR-980 ($\lambda = 980$ нм). Мощность лазерного излучения составляла 220 мВт.

Характеризация пироэлектрической активности проводилась при воздействии модулированных тепловых потоков как на поверхность образцов, обращенную во время поляризации к аноду (сторона с выходом «-»**P**), так и на поверхность образцов, обращенную во время поляризации к катоду (сторона с выходом «+»**P**). При воздействии излучения на сторону образцов PVDF и P(VDF-TrFE) с выходом «-»**P** форма наблюдаемого пироэлектрического отклика соответствует форме опорного сигнала, т.е. является прямоугольной, при условии, что период модуляции (τ) теплового потока меньше характерной тепловой постоянной времени (τ_{th}) исследуемых пленок. Это указывает на однородность поляризации вблизи поверхности образцов с выходом «-»**P**.

Воздействие теплового потока на обратную сторону полимерных образцов вызывает изменение фазы пироэлектрического отклика и уменьшение его амплитуды. Форма пироэлектрического отклика схожа с прямоугольной формой, но присутствует спад сигнала в момент действия теплового импульса и после завершения воздействия теплового потока. В результате можно сделать вывод о неоднородном распределении поляризации вблизи поверхности образцов с выходом «+»**P** (сторона, обращенная во время поляризации к катоду).

Отличия в поведении пироэлектрического отклика при воздействии модулированного теплового потока на противоположные стороны образцов связаны с неравномерным распределением поляризации как в их объеме, так и в его приповерхностном слое. Разница значений пироэлектрического отклика образцов, регистрируемая для разных сторон, вероятно, объясняется тем, что при поляризации происходило проникновение электронов из катода в полимер, что привело к разрушению химических связей и образованию свободных радикалов. Это снижает дипольный момент некоторых участков полимерных цепочек и приводит к уменьшению поляризации ближе к поверхности, обращенной к катоду.

В работе выполнен расчет пироэлектрического коэффициента и показателей качества, а также проведен сравнительный анализ указанных характеристик для пленок PVDF и P(VDF-TrFE), полученных традиционными методами и методом 4D-печати.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 23-22-00224, <https://rscf.ru/project/23-22-00224/>

**АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНЫХ И БАРИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ
ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ЕСТЕСТВЕННЫХ И
ИСКУССТВЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Аливердиев А.А.^{1,2,3,*}, Алиев Р.М.^{1,4}, Амирова А.А.³, Бейбалаев В.Д.^{1,2},
Григорьев Б.А.⁵, Заричняк Ю.П.⁶, Эфендиева М.Р.⁴

¹ Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ОИВТ
РАН, Махачкала

² Дагестанский государственный университет, Махачкала

³ Институт физики им. Х. Амирханова Дагестанского федерального
исследовательского центра Российской академии наук, Махачкала

⁴ Дагестанский государственный технический университет, Махачкала

⁵ ООО «Газпром ВНИИ ГАЗ», Развилка, Московская обл.

⁶ Национальный исследовательский Университет информационных
технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

e-mail: aliverdi@mail.ru

В наших недавних работах [1, 2] было показано, что температурная зависимость эффективной теплопроводности широкого класса материалов в достаточно широком температурно-барическом диапазоне хорошо описывается степенным законом

$$\lambda(T, P) = \lambda_0 \cdot (1 + \delta_{T_0}(P)) \cdot (T/T_0)^{n_0 \cdot (1 - \nu(P))}, \quad (1)$$

где температурно-барическая зависимость эффективной теплопроводностью определяется ее значением при одной фиксированной температуре и околонулевом давлении λ_0 , значением степенного показателя температурной зависимости n_0 и малых безразмерных функций $\delta_{T_0}(P)$ и $\nu(P)$, обычно представимых в виде двухпараметрических выражений.

Как показал анализ многочисленных экспериментальных работ (см. обзор [3]), зависимости $\delta_{T_0}(P)$ и $\nu(P)$ часто сильно коррелированы и возможно представление $\nu(P) = C_{T_0} \cdot \delta_{T_0}(P)$, где C_{T_0} – константа, зависящая от выбора T_0 . Так как $\delta_{T_0}(P)$ и C_{T_0} зависят от T_0 , в ряде случаев возможен выбор такой T_0 , при которой $C_{T_0} = 1$ [2-5]. Кроме того, возможны существенные корреляции между другими параметрами, входящими в (1) и описания функций $\delta_{T_0}(P)$ и $\nu(P)$ [4, 5].

Показатель степени температурной зависимости $n = n_0 \cdot (1 - \nu(P))$ обычно варьируется в пределах от -1 (что соответствует теоретическим оценкам теплопроводности кристаллических структур с преимущественно волновым механизмом теплопереноса [6, 7]) до $+0.5$ (что соответствует оценкам теплопроводности аморфных сред). Тем не менее, особенно под давлением, в монокристаллах могут достигаться и большие отрицательные

абсолютные значения n . Функция $\nu(P)$ в этом случае может принимать отрицательные значения. [5]

Вопросы оптимального выбора T_0 , а также анализ входящих в функции $\delta_{T_0}(P)$ и $\nu(P)$ параметров, их физический смысл, а также границы применимости предложенного подхода как в температурно-барическом диапазоне, так и относительно состава и структурной упорядоченности материалов на основании экспериментальных и расчётных зависимостей, взятых из [8-12 и др.] являются предметом обсуждения в настоящем докладе.

Список литературы:

1. Emirov S.N., Aliverdiev A.A., Zarichnyak Yu.P., Emirov R.M. // *Rock Mechanics and Rock Engineering*. 2021. V. 54. P. 3165-3174. DOI: 10.1007/s00603-020-02353-3
2. Emirov S.N., Aliverdiev A.A., Beybalaev V.D., Amirova A.A. // *Thermal Science*. 2021. V. 25. № 4A. P. 2493-2501. DOI: 10.2298/TSCI200408176E
3. Аливердиев А.А., Алиев Р.М., Бейбалаев В.Д., Григорьев Б.А., Заричняк Ю.П. Теплопроводность горных пород в естественных условиях: монография. Махачкала: Издательство ДГУ, 2023.
4. Эмиров С.Н., Аливердиев А.А., Бейбалаев В.Д., Рамазанова Э.Н., Алиев Р.М., Аморова А.А. // *Известия РАН. Серия физическая*. 2021. Т. 85. № 9. С. 1272-1276. DOI: 10.31857/S036767652109009X
5. Алиев Р.М., Аливердиев А.А., Заричняк Ю.П., Рамазанова Э.Н., Бейбалаев В.Д. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2022. № 6. С. 23–28. DOI: 10.31857/S1028096022060048
6. Eucken A. // *Annalen der Physik*. 1911. V. 339 № 2. P. 185-221.
7. Debye P. // *Annalen der Physik*. 1912. V. 344. № 14. P. 789-839.
8. Xu Y.S., Shankland T.J., Linhardt S., Rubie D.C., Langenhorst F., Klasinski K. // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2004. V. 143, P. 321-336. DOI: 10.1016/j.pepi.2004.03.005.
9. Магомедов Я.Б., Эмиров С.Н., Влияние давления на высокотемпературную теплопроводность полупроводников. Махачкала: Типография Наука – Дагестан, 2017.
10. Xiong X., Ragasa E.J., Chernatynskiy A., Tang D., and Phillpot S.R.J. // *Appl. Phys.* 2019. V. 126, 215106. DOI: 10.1063/1.5114992
11. Fu H., Zhang B., Ge J., Xiong Z., Zhai S., Shan S.M., Li H. // *American Mineralogist*. 2019. V. 104 (11). P. 1533-1545. DOI: 10.2138/am-2019-7099
12. Zhang B., Fei H., Ge J., Zeng L., Xia Q. // *Nature Communications*. 2022. V. 13. P. 4673. DOI: 10.1038/s41467-022-32484-w

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ

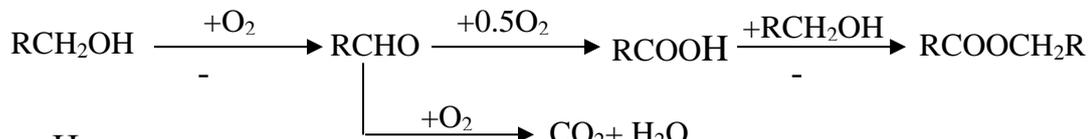
Алиев А.М., Сафаров А.Р., Али-заде Г.А., Алиева М.Г.

Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М.Ф.Нагиева, Баку
e-mail: agil_s@mail.ru

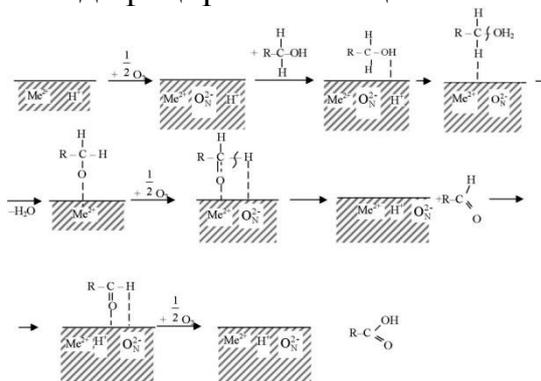
Гетерогенно-каталитическое окисление алифатических спиртов относится к классу сложных многостадийных химических процессов. В качестве катализаторов для этих процессов применяют металлы (Cu, Ag, Au, Fe, Mo и др.), оксиды переходных металлов (CuO+Cu₂O, V₂O₅, Cr₂O₃, MoO₃), смеси оксидов и соли переходных металлов (ванадаты, вольфраматы, станнаты и молибдаты цинка, кобальта, висмута и др.). Процессы протекают в диапазоне температур 350-500⁰С с относительно низкой селективностью по целевому продукту.

Целью настоящей работы является изучение реакционной способности алифатических спиртов в реакции окисления на модифицированных цеолитах.

В результате проведенных исследований выявлено, что цеолиты модифицированные методом ионного обмена ионами меди и палладия проявляют высокую каталитическую активность в реакциях окисления алифатических спиртов при температурах 160-250⁰С. Общую кинетическую схему образования продуктов окисления алифатических спиртов на модифицированных цеолитных катализаторах можно представить следующим образом:



На основе анализа литературных материалов и экспериментальных данных был предложен следующий стадийный механизм реакции окисления алифатических спиртов на модифицированных цеолитах:



На основе предложенного стадийного механизма были разработаны кинетические модели для реакций окисления алифатических спиртов C₂-C₅. В частности были рассмотрены процессы окисления этилового, н-пропилового, изопропилового, изобутилового, н-бутилового, втор-бутилового, амилового и изоамилового спиртов.

Учитывая идентичность механизма реакции окисления этих спиртов на цеолитных катализаторах, их кинетические модели имели одинаковую форму. Тогда кинетическое уравнение образования карбонильных соединений для всех рассматриваемых процессов можно представить в следующем виде:

$$r = k_{Br} P_{O_2} \left\{ \frac{\sqrt{1 + 4 \left(\frac{k_{Br} P_{O_2}}{k_2 P_{Spit}} + \frac{k_{Br} P_{O_2}}{2k_3} \right)} - 1}{2 \left(\frac{k_{Br} P_{O_2}}{k_2 P_{Spit}} + \frac{k_{Br} P_{O_2}}{2k_3} \right)} \right\}^2$$

где r – скорость реакции; P_{Spit} , P_{O_2} – парциальные давления спирта и кислорода; k_{Br} – брутто-константа скорости реакции.

На основании статистического анализа экспериментальных данных были определены кинетические параметры этих уравнений.

Согласно вышеприведенному уравнению для сравнения реакционной способности окисления алифатических спиртов C_2 - C_5 в карбонильные соединения будет достаточно сопоставить брутто константы скорости их кинетических моделей (таблица).

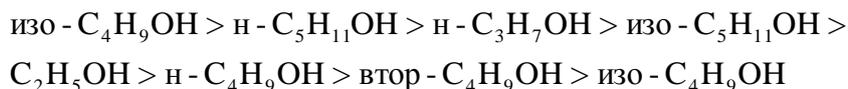
Таблица. Брутто-константы скорости реакции

i	Спирт	Брутто константы	
		$\ln k_i^0$	E_i , ккал/моль
1	этиловый спирт	12,5	10,2
2	н-пропиловый спирт	15,9	11,2
3	изопропанол	4,68	13,77
4	н-бутиловый спирт	8,2	7,15
5	изобутиловый спирт	28,27	11,39
6	втор-бутиловый спирт	7,19	9,1
7	амиловый спирт	16,8	8,9
8	изоамиловый спирт	13,68	10,2

Поскольку рассматриваемые реакции протекают на модифицированных цеолитных катализаторах, которые имеют одинаковую природу, численные значения энергии активаций почти одинаковы (таблица 1). Отсюда следует, что для сравнения скорости образования целевых продуктов, достаточно сравнить предэкспоненциальные множители констант брутто скоростей. Из данных приведенных в таблице можно заключить:

$$\ln k_5^0 > \ln k_7^0 > \ln k_2^0 > \ln k_8^0 > \ln k_1^0 > \ln k_4^0 > \ln k_6^0 > \ln k_3^0$$

Таким образом, в результате анализа численных значений брутто константы скоростей исследованных спиртов, был установлен следующий ряд их реакционной способности:



ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ СЛИТКОВ PbSb_2Te_4 , ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

Алябьев А.Ю.¹, Немов С.А.^{1,2}, Андреева В.Д.²

¹Санкт-Петербургский Государственный Электротехнический Университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)», Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого, Санкт-Петербург

e-mail: alyabjev_au@mail.ru

Тройные тетрадимитоподобные соединения PbSb_2Te_4 , образующиеся в системах Pb–Sb–Te, представляют научный и практический интерес ввиду их возможного применения в качестве термоэлектрических материалов и топологических изоляторов [1].

Исследованные нами слитки, выращенные методом Чохральского в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН имеют ромбоэдрическую слоистую структуру, основным элементом которой является семислойный пакет атомов Te-Sb-Te-Pb-Te-Sb-Te [2].

Синтез соединения происходит по перитектической реакции:



что позволяет предсказать многофазную структуру образцов.

Выполненный нами для уточнения структуры материала рентгеноструктурный фазовый анализ (дифрактометр Bruker D8 Advance, Cu-K α -излучение с никелевым фильтром) серии образцов подтверждает преимущественно 2-х фазный состав, вторая фаза Sb_2Te_3 присутствует в значительном количестве (20-30%) во всех исследуемых образцах (Рисунок 1).

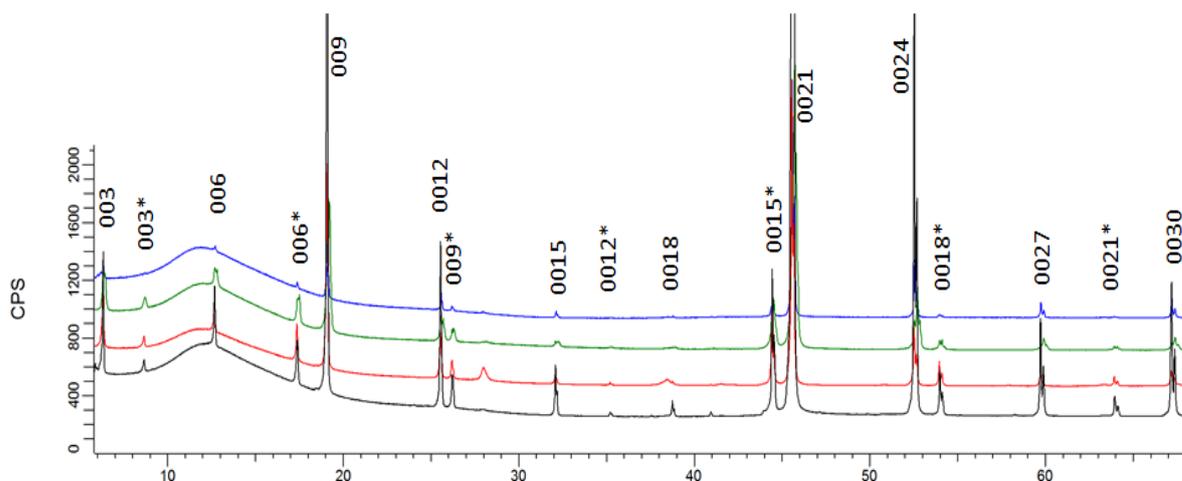


Рисунок 1 Дифрактограммы серии образцов PbSb_2Te_4

(индексы дифракции со значком * - принадлежат фазе Sb_2Te_3 , без звездочки – PbSb_2Te_4).

Детальный анализ дифрактограмм показывает также наличие в слитках включений различного состава с размерами порядка 100 нанометров.

В то же время ранее выполненные исследования явлений переноса, включающее в себя совместное исследование температурных зависимостей удельной электропроводности, термоэдс, коэффициентов Холла и поперечного эффекта Нернста-Эттингсгаузена не обнаруживают заметных аномалий [3].

Исследования микроструктуры и химического состава образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Mira3 Tescan с энергодисперсным детектором EDX Oxford Instruments X-Max 80 для рентгеновской спектроскопии [4], хорошо согласуются с представленными результатами рентгеноструктурного фазового анализа. Образцы состоят из двух фаз: более светлые участки, обогащенные свинцом – фаза PbSb_2Te_4 и более темные участки, обогащенные Sb и Te – фаза Sb_2Te_3 . Фаза Sb_2Te_3 равномерно распределена по всему объему образца.

Обнаруженная сложная структура образцов позволяет объяснить известные особенности спектров отражения света на поверхности слитков, а именно двойной минимум и точка перегиба в области частот 1000 см^{-1} [5]. Каждая из двух доминирующих фаз вносит свой вклад в спектр отражения, чем и обуславливается наличие в спектре двух минимумов.

Таким образом, исследованные нами слитки PbSb_2Te_4 , несмотря на совершенство метода Чохральского для получения идеальных кристаллов, представляют собой многофазные поликристаллы с четко выраженной ромбоэдрической структурой.

Список литературы:

1. Немов С. А., Поволоцкий А. В., Андреева В. Д., Кущенко А. Н., Мухараева И. Ю. Оценка степени металлического состояния и перспективных свойств кристаллического PbSb_2Te_4 , полученного методом Чохральского, Цветные металлы, 8(968) 73-79 (2023)
2. Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, П.П. Константинов, Т.Е. Свечникова, Е.С. Авилов, М.А. Кретова. В.С. Земсков. Перспективные материалы, № 3, 5 (2006).
3. Немов, С.А., Благих Н. М., Андреева В.Д. Описание явлений переноса в PbSb_2Te_4 в двухзонной модели при учете межзонного рассеяния, Научные ведомости Белгородского государственного университета, серия: Математика. Физика. – 2013. – №11 (154), вып. 31. – С. 181-189.
4. Немов, С. А., Поволоцкий, А. В., Алябьев А.Ю., Андреева, В. Д., Ким А. Структура и свойства сплавов PbSb_2Te_4 и $\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$, Международный семинар-симпозиум «Нанозифика и наноматериалы»: Сборник научных трудов. СПб, 23-28 (2023)
5. Немов С.А., Улашкевич Ю.В., Погумирский М.В., Степанова О.С.,
6. Отражение от боковой грани кристалла PbSb_2Te_4 , Физика и техника полупроводников, выпуск 3 гол 2020, стр. 228

МЕХАНИЗМ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АМИНОЛИЗА ДИЭТИЛКАРБОНАТА

Амран Абдуллах Гилян Али¹, Самуилов А.Я.¹, Самуилов Я.Д.¹

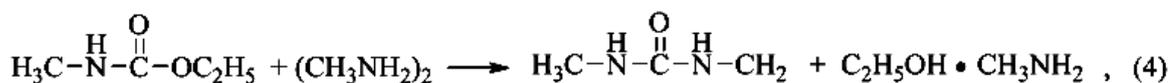
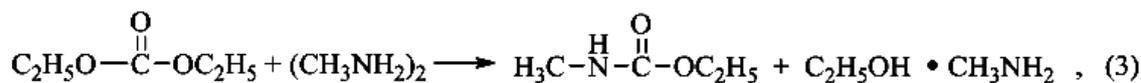
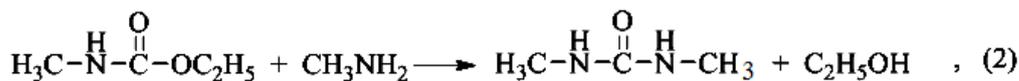
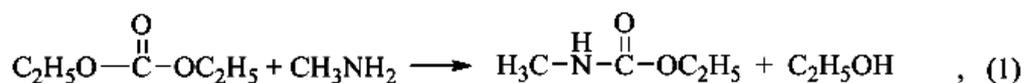
¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань

e-mail: samuilov.alex@yandex.ru

Задача предотвращения загрязнения окружающей среды отходами полимерных материалов является актуальной на сегодняшний день. С каждым годом объем полимерных отходов возрастает на миллионы тонн.

Поликарбонаты стали одним из наиболее значимых полимерных материалов, производство которых растет с каждым годом. Объем отходов поликарбонатов уже достигает нескольких сотен тысяч тонн ежегодно. Из-за воздействия окружающей среды, поликарбонаты подвергаются гидролизу, что приводит к образованию бисфенола А. Поскольку бисфенол А является высокотоксичным веществом, его попадание в живые организмы считается неприемлемым. Поэтому разработка методов рециклинга отходов поликарбонатов, которые исключают выбросы в окружающую среду и позволяют повторно использовать полученные соединения в химической промышленности, является важной и актуальной задачей.

Аминолиз поликарбонатов с позиций промышленной органической химии является очень привлекательным процессом. До настоящего времени в литературе не описан ни механизм, ни термодинамические параметры данных процессов. Термодинамическое описание этих реакций приобретает особую важность для целенаправленного управления процессом. Интерпретация механизма этих реакций осложняется тем, что амины представляют собой сильно ассоциированные соединения. С целью изучения механизма и термодинамических параметров некаталитического алкоголиза ПК нами с помощью квантово-химического метода B3LYP/6-311++G(df,p) была изучена модельная реакция - взаимодействия диэтилкарбоната с метиламином. Проведенное нами квантово-химическое изучение реакции диэтилкарбоната с мономером метиламина показало, что взаимодействие включает следующие стадии (реакции 1-4):



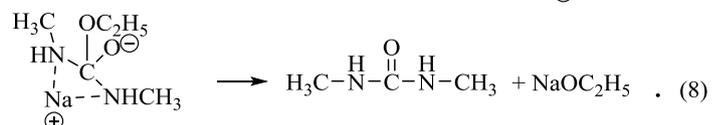
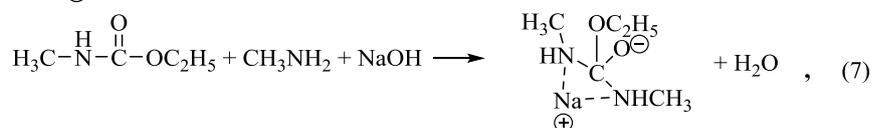
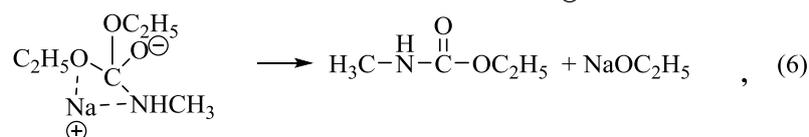
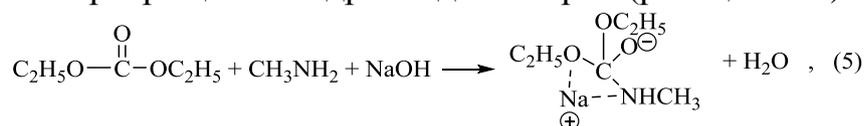
В таблице 1 приведены термодинамические параметры активации и реакций рассматриваемых превращений.

Таблица 1.

Термодинамические параметры активации и реакций аминолита диэтилкарбоната мономером и димером метиламина при 298К.

Реакция	ΔG^\ddagger , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
1	219.2	167.3	-174	-22.3	-19.2	10.3
2	258.4	203.0	-185.8	-49.0	28.0	162.9
3	194.9	122.8	-241.9	-35.9	-34.4	-5.2
4	256.5	175.7	-271.0	-2.5	-10.3	-25.8

Как видно из данной таблицы некаталитические превращения характеризуются большим активационным барьером, что создает необходимость использования катализаторов. Нами было обнаружено, что существенное снижение активационных барьеров происходит при катализе данного превращения гидроксидом натрия (реакции 5-8):



Данные реакции протекают через образование промежуточного тетраэдрического интермедиата. В таблице 2 приведены термодинамические параметры активации и реакций рассматриваемых превращений.

Таблица 2.

Термодинамические параметры активации и реакций аминолита диэтилкарбоната мономером метиламина при катализе гидроксидом натрия при 298К.

Реакция	ΔG^\ddagger , кДж/моль	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
5	27.3	-50.2	-259.8	24.1	-12.8	-120.7
6	1.2	-0.9	-7.0	-62.8	-1.9	204.3
7	67.1	-21.4	-296.9	71.8	22.9	-164.1
8	0.5	-0.5	-3.1	-87.8	-24.6	212.3

Как следует из таблицы 2, первая стадия – образование тетраэдрического интермедиата (реакции 5 и 7) протекает с повышением свободной энергии, но характеризуется меньшим активационным барьером чем некаталитические превращения. Вторая стадия (реакции 6 и 8) протекает через незначительный активационный барьер и с большим уменьшением свободной энергии.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТИОНОВ И АНИОНОВ НА
КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА САМОСБОРКИ В СИСТЕМЕ
L-ЦИСТЕИН/AgNO₃**

*Андреанова Я.В., Бурлаков Е.С., Неелова А.,
Вишинецкий Д.В., Пахомов П.М.*

Тверской государственный университет, Тверь
e-mail: nuri-chan-87@mail.ru

Структурирование в молекулярных растворах с низким содержанием растворенных веществ – явление редкое и недостаточно изученное. Процессы самосборки при участии низкомолекулярных соединений являются уникальным явлением как с точки зрения фундаментальной, так и прикладной науки. Одной из таких систем является гидрогель на основе аминокислоты L-цистеина и нитрата серебра при критически низких концентрациях. Инициаторами гелеобразования в таких процессах выступают низкомолекулярные соли металлов. В результате самосборки образуются супрамолекулярные структуры из молекул меркаптида серебра и вводимого электролита (соли металла), запуская дальнейший процесс формирования супрамолекулярного ансамбля и образование пространственной гель-сетки [1]. Недавно было установлено, что для образования прочного геля необходимо участие, как катиона, так и аниона соли [2]. Однако, влияние катиона и аниона по отдельности не было исследовано. В данной работе изучены процессы самоорганизации в золе, полученном на основе L-цистеина и AgNO₃, при его взаимодействии с нитратами металлов, т.к. с нитрат-анионом не происходит образования гидрогеля, и это дает возможность проанализировать встраивание в структуру частиц цистеин-серебряного золя (ЦСЗ) именно катиона соли, а также исследование влияния аниона низкомолекулярной соли при одноименном металле.

Гидрогели получали на основе золя при концентрации исходных компонентов 0,01 М и соотношении L-цистеина/AgNO₃: 1,00/1,25 путем введения нитратов, хлоридов и сульфатов металлов (Na⁺, K⁺, Cu⁺², Mg⁺², Ni⁺², Co⁺², Zn⁺², Al⁺³) с концентрацией 0,01 М. Процессы самосборки исследовали на макро- (методами УФ-, ИК-спектроскопии и вискозиметрии исследовали кинетику созревания ЦСЗ и формирования на его основе геля) и микро- (измерение гидродинамического радиуса образующихся частиц методом динамического рассеяния света (ДРС), измерение дзета-потенциала и электропроводности, методами рН-метрии и сканирующей электронной микроскопии) уровне. Прочностные свойства гидрогелей оценивали по пятибалльной шкале [2].

Исследование прочностных свойств гидрогелей показало, что наивысшая прочность геля в 5 баллов достигается при определенных концентрациях электролита и существенно зависит от заряда, природы и силы комплексообразования иона. Прочностные характеристики гидрогеля в

5 баллов для AlCl_3 сохраняются в течение 3 дней, NaCl – 1 недели и CuCl_2 – 1 месяца, а для сульфатов тех же металлов только для CuSO_4 сохраняется во времени вязкий гель. Обнаружены концентрационные диапазоны для новых анионов: SO_3^{2-} , IO_3^- , HSO_4^- , F^- . С помощью метода вибрационной вискозиметрии установлено количественное соответствие между прочностными и реологическими свойствами системы. Оказалось, что значения вязкости гидрогеля существенно зависят от заряда и природы вводимого в раствор электролита. Так, для двухзарядных катионов вязкость и ее сохранение во времени выше, чем для однозарядных, а для анионов выявлена обратная зависимость. Возрастание вязкости гидрогеля при введении электролита можно объяснить формированием пространственной супрамолекулярной сетки в ЦСР, а различие в прочностных и реологических свойствах гелей – разной силой комплексообразования вводимых электролитов. В результате измерений дзета-потенциала для гелей с одинаковой концентрацией электролита установлено, что это значение имеет положительный заряд, например, для хлоридов в ряду $\text{NaCl}/\text{AlCl}_3/\text{CuCl}_2$ составляет +40/+48/+54 мВ соответственно. Электропроводность в ходе процесса гелеобразования динамически уменьшалась до достижения стабильного значения в 560 мВ, что соответствовало образованию вязкого «5-ти балльного» геля. Это обусловлено тем, что подвижность ионов в растворе падает из-за образования гель-сетки. Методом УФ-спектроскопии показано, что при добавлении в золь растворов электролитов происходит изменение интенсивности полосы 390 нм относительно спектра исходного золя. С помощью метода вибрационной вискозиметрии установлено, что при введении в систему солей металлов происходит структурирование золя, за счет чего происходит повышение вязкости системы по сравнению с исходным золем. Анализ влияния катиона металла на размер частиц с помощью метода динамического рассеяния света показал, что для исходного золя гидродинамический диаметр частиц ≤ 100 нм, а при добавлении в золь электролитов происходит незначительный рост размеров до 110 нм. Методом ИК-спектроскопии установлен процесс взаимодействия катионов металлов с частицами золя, а методом СЭМ установлен характер образующейся сетки геля.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ТвГУ лаборатории спектроскопии химико-технологического факультета и лаборатории ЦКП физико-технического факультета.

Список литературы:

1. Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D., Lavrienko M.V., Ovchinnikov M.M., Nierling W., Lechner M.D. // Colloid Journal. 2004. V. 66. № 1. P. 65-70.
2. Andrianova Ya.V., Vishnevetskii D.V., Ivanova A.I., Khizhnyak S.D., Pakhomov P.M. Gelation processes in an aqueous solution of L-cysteine/ AgNO_3 under the influence of metal salts with various valencies. Russian Chemical Bulletin, 2023, 72, 2171–2179.

СОЗДАНИЕ ФРАКТАЛЬНОГО РЕЛЬЕФА В ПЛЕНКАХ ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

*Анофриев В.А., Антонов А.С., Семенова Е.М., Кузьмин Н.Б.,
Сдобняков Н.Ю., Афанасьев М.С.*

Тверской государственной университет, Тверь

e-mail: nsdobnyakov@mail.ru

Несмотря на интерес к изучению поверхности металлических пленок [1], развитию собственных разработок [2] для исследования структуры поверхности, в том числе на наличие фрактальных структур, до настоящего времени в России уделялось недостаточно внимания. Наноразмерные тонкие плёнки железа с фрактальным рельефом представляют особый научный интерес [3], в частности являются перспективным материалом для микроэлектроники [4]. Проблема получения чистых металлических пленок на диэлектрических подложках, в том числе наноразмерных пленок железа, может быть связана с быстропротекающими процессами окисления. Этому может отчасти способствовать высокоразвитый рельеф (см. рис. 1). Осаждение тонких пленок железа выполнялось методом магнетронного напыления, основанного на физическом распылении материала мишени за счет бомбардировки её поверхности ионами рабочего газа (аргона), образующимися в плазме тлеющего разряда, локализованной вблизи мишени. Напыление осуществлялось на установке Cressington 208HR. Процесс напыления выполнялся после откачки и продувки системы аргоном (высокоочищенный, марка 6.0) при давлении 0,1 мбар и токе 80 мА.

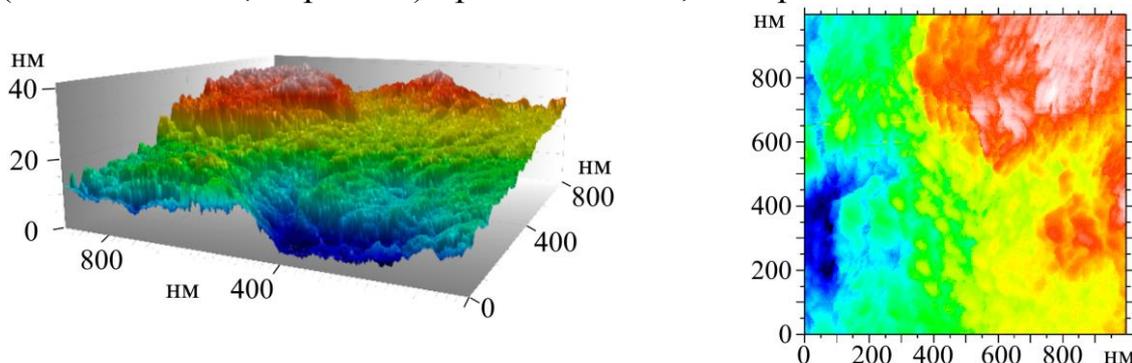


Рис. 1. Пример высокоразвитого рельефа пленки железа на масштабе 1 мкм (метод СТМ, 3D и плоскостное изображения).

С целью исключения возможных артефактов нами используются альтернативные методы исследования поверхности: сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и атомно-силовая микроскопия (АСМ). Для обработки изображений и получения расчётных значений фрактальной размерности использовался программный комплекс Mountains 10 DigitalSurf [5]. На рис. 2 представлены изображения поверхности пленок железа (толщиной 80 нм), а также результаты фрактального анализа с помощью метода подсчёта кубов (enclosing boxes) и метода морфологических огибающих (morphological envelopes). Анализ значений фрактальной размерности, представленных в Таблице 1, показывает наличие

высокоразвитой морфологии поверхности (множественное наличие таких структурных элементов как каверны). Дальнейшее динамическое исследование изменения фрактальной размерности может позволить оценивать устойчивость к деградации поверхности (например за счет окислительных процессов). В тоже время различия значений фрактальной размерности, полученных разными методами и на разных масштабах подчёркивает сложность и гетерогенность рельефа поверхности наноплёнок железа.

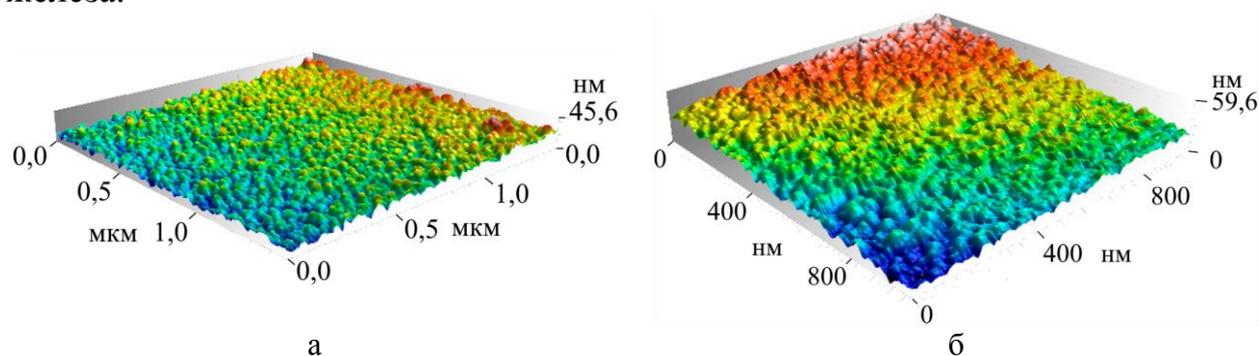


Рис. 2. СТМ (а) и АСМ (б) изображения пленок железа на масштабах 1,5 мкм и 1 мкм соответственно.

Таблица. 1. Значения фрактальной размерности пленок железа на различных масштабах рассчитанных с использованием данных полученных с помощью СТМ и АСМ.

Метод / масштаб	Метод вложенных кубов	Метод морфологических огибающих
СТМ / 500 нм	2,746	2,486
СТМ / 1 мкм	2,826	2,478
СТМ / 1.5 мкм	2,708	2,634
АСМ / 1 мкм	2,729	2,563

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения ГЗ в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

Список литературы:

1. Сдобняков Н.Ю., Антонов А.С., Иванов Д.В. Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография. Тверь: Тверской государственный университет, 2019. 168 с.
2. Анофриев В.А., Низенко А.В., Иванов Д.В., Антонов А.С., Сдобняков Н.Ю. К проблеме автоматизации процесса определения фрактальной размерности // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2022. Вып. 14. С. 264-276.
3. Иванов Д.В., Антонов А.С., Семенова Е.М., Иванова А.И., Кузьмин Н.Б., Сдобняков Н.Ю. О формировании фрактальных пленок железа // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2022. Вып. 14. С. 108-119.
4. Фильнов С.О., Естюнин Д.А., Климовских И.И. и др. Совместная интеркаляция ультратонких пленок Fe и Co под буферный слой графена на монокристалле SiC(0001) // Письма в ЖЭТФ. 2023. Т. 117. Вып. 5. С. 369-376.
5. DigitalSurf. Режим доступа: [www.url: https://www.digitalsurf.com](http://www.url:https://www.digitalsurf.com). 1.04.2024.

ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ВОДОЙ

Антонова В.С., Осовская И.И.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных
технологий и дизайна, Санкт-Петербург

e-mail: iraosov@mail.ru

В настоящее время актуальной задачей является модификация целлюлозного волокна при получении распущенной целлюлозы для санитарно-гигиенических изделий разового пользования [1,2]. В работе получение распущенного целлюлозного материала получали в условиях появившегося сегодня аэродинамического метода разделения волокон с сохранением целостности целлюлозного волокна. В качестве основных методов исследования использованы статический метод сорбции, калориметрический метод определения интегральной теплоты взаимодействия целлюлозы с водой. Тепловые эффекты (ΔH) измерены при 298 К на калориметре типа Кальве С80 (Setaram), погрешность измерений – 0,5%. С позиций термодинамических методов установлена зависимость условий низкотемпературной обработки целлюлозы на абсорбцию, гидрофильность и структуру целлюлозного волокна.

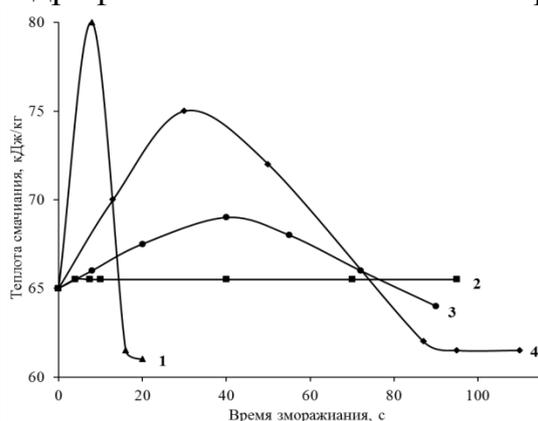


Рис. 1. Зависимость теплоты взаимодействия целлюлозы с водой от времени замораживания. 1 – 77 К, влажность 45,5 %; 2 – 77 К, влажность 32,5 %; 3 – 77 К, влажность 50,0 %; 4 – 195 К, влажность 43,5 %.

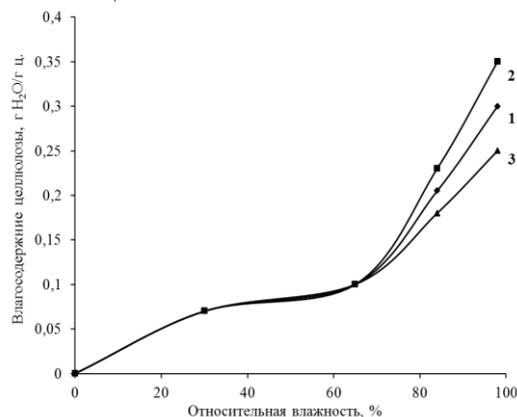


Рис. 2. Изотермы десорбции. Влажность целлюлозы – 45,2 %. 1 – до замораживания; 2 – 77 К, 8 с; 3 – 77 К, 16 с.

Как видно из рисунка 1, наибольшее увеличение теплоты гидратации характерно для высокоскоростного замораживания 77 К, время замораживания - 8с., при котором образование множества микрокристаллов способствует формированию мелкопористой структуры целлюлозного волокна, доступной для проникновения воды. Увеличение сорбции капиллярной влаги (рис. 2) свидетельствует о повышении удельной поверхности целлюлозного волокна [3-4]. Впервые обнаружено влияние

продолжительности низкотемпературной обработки целлюлозы на образование кластеров, зарождение льда и миграцию молекул воды к центрам льдообразования. Снижение тепловых эффектов при увеличении времени замораживания связано с протекающей одновременно миграцией молекул воды к центрам льдообразования, что приводит к высвобождению поверхностных гидроксильных групп макромолекул целлюлозы, способных к межмолекулярному взаимодействию. Следствием этого процесса является образование водородных связей, снижающих десорбцию паров воды и теплоту смачивания целлюлозы с водой. Впервые на основании экспериментальных данных рассчитаны термодинамические функции гидратации воды целлюлозой, подвергнутой шоковой заморозке в широком диапазоне влажности и времени обработки. Значение $\Delta \bar{H}$ находили путем графического дифференцирования кривых зависимости теплового эффекта от влагосодержания. Изменение дифференциального химического потенциала $\Delta \bar{\mu}$ определяли по изотермам сорбции паров воды в широком интервале p/p_0 . Дифференциальную энтропию находили из $\Delta \bar{\mu} = \Delta \bar{H} - T \Delta \bar{S}$. На основании полученных термодинамических характеристик определены оптимальные условия замораживания влажных целлюлозных волокон (время, температура, влажность) для улучшения гидрофильных свойств целлюлозы. Полученные результаты термодинамических исследований сопоставлены с результатами измерений средней степени полимеризации (\bar{M}_n^{298}), степени кристалличности, электронной микроскопии, плотности целлюлозы. При оптимальных условиях получена распушенная целлюлоза с показателями, отвечающими требованиям нормативных документов, по свойствам водопоглощения, капиллярной впитываемости, теплоты смачиваемости не уступающая импортным аналогам [5].

Работа поддержана персональными грантами Правительства Санкт-Петербурга для студентов и аспирантов вузов в 2019 г. «Разработка способа активации поверхности неразмолотых целлюлозных волокон».

Список литературы:

1. Пат. 2755986 РФ. МПК D21H 11/04. Способ получения распушенной целлюлозы / Осовская И.И., Антонова В.С., Смолин А.С. Опубл. 23.09.2021 Бюл. № 27.
2. Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин, В.И. Таланцев, Р.Г. Сафин, Д.Б. Просвирников. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. № 1. Т. 17. С. 46-48.
3. Ioelovich M. Heat effect of interaction between cellulose and various polar liquids // SITA. 2011. Vol. 13, N1. P. 35–44.
4. Осовская И.И., Антонова В.С. // Химия растительного сырья, 2019. №4. С. 359-364. DOI: 10.14258/jcprtm.2019045324
5. Пат. 2019169799 США. Low coarseness southern softwood pulps / Neogi Amar N., West Hugh, Heineman JR Richard W. Опубл. 06.06.2019.

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, БИОСИНТЕЗИРОВАННЫХ В ВОДНЫХ ЭКСТРАКТАХ ЛИСТЬЕВ ОСИНЫ

Афанасьева Т.М., Хижняк С.Д.

Тверской государственной университет, Тверь

e-mail: tanja.afan4siewa@yandex.ru

Наночастицы серебра (НЧС) привлекают своими уникальными физико-химическими свойствами, которые применяются в разных областях: медицина, фармакология, сельское хозяйство, косметика и др. Среди различных способов получения – химических, физических – зеленый синтез НЧС с помощью экстрактов растений является достаточно простым, доступным и самым дешёвым. Кроме того, использование растительных экстрактов в качестве восстановителей и стабилизаторов избавляет от необходимости применения токсичных химических веществ, что делает процесс экологически безопасным. Растительные компоненты могут придавать наночастицам уникальные функциональные свойства, такие как повышенная антимикробная активность или улучшенная селективность в доставке лекарств. Для процесса создания НЧС достаточно того, что восстановления ионов серебра в водных экстрактах листьев осины происходит при комнатной температуре. Целью данной работы является биосинтез наночастиц серебра, полученных с использованием водных экстрактов листьев осины из разных мест сбора: 1 – г. Ржев, ул. Краностроителей; 2 – г. Ржев, ул. 8 Марта; 3 – Ржевский район, д. Трубино; 4 – Ржевский район, трасса Ржев – д. Трубино; 5 – г. Тверь, 2-ая Красина. Листья были собраны в сентябре 2023 г.

Основными методами исследования стали – метод УФ спектроскопии и динамического светорассеяния (ДСР), с помощью которых в течение 5 месяцев анализировали процессы формирования НЧС, синтезированных соответственно в водных экстрактах листьев осины.

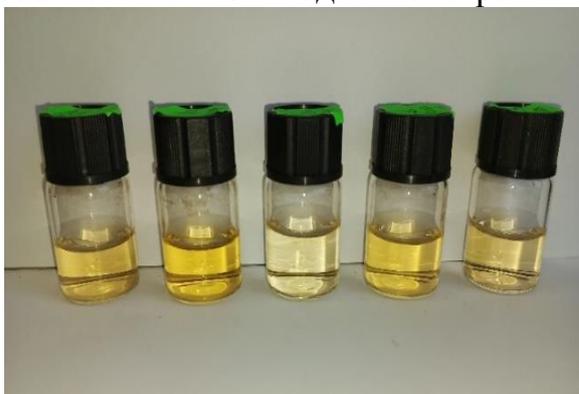


Рис. 1. Водные экстракты листьев осины, через 15 мин после добавления AgNO_3 (слева направо). Соотношение объема экстракта и Ag^+ : 1:1

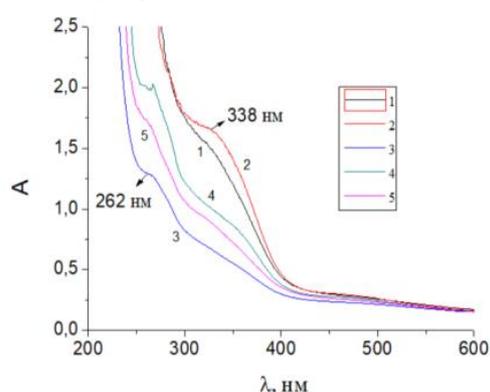


Рис.2. Растворы через 15 минут

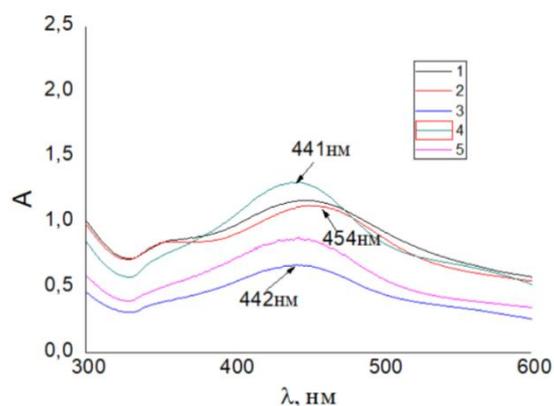


Рис.3. Растворы через 40 дней

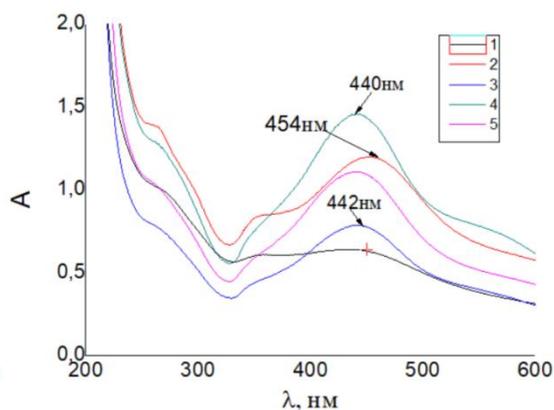


Рис.4. Растворы через 5 месяцев

Главная характеристика НЧС – полоса поверхностного плазмонного резонанса, которая проявляется в электронных спектрах наночастиц, синтезированных в экстрактах листьев осины при добавлении раствора нитрата серебра, в диапазоне ~421-456 нм.

На рис. 2 – 4 показаны электронные спектры водных экстрактов листьев осины из различных мест сбора через: 15 минут, 40 дней и 5 месяцев - после добавления $AgNO_3$. Соотношение объема экстракта и Ag^+ : 1:1

Места сбора Время	λ_{max} (нм)	A	λ_{max} (нм)	A	λ_{max} (нм)	A
	15 минут		40 дней		5 месяцев	
1. г.Ржев, ул.Краностроителей	321	1,56	448	1,16	448	0,64
2. г.Ржев, ул. 8 Марта	338	1,65	454	1,12	454	1,20
3. Ржевский район, старая заправка д.Трубино	262	1,28	442	0,69	442	0,79
4. Ржевский район, трасса Ржев-д.Трубино	363	1,70	441	1,30	440	1,46
5. г.Тверь, Заволжский ул. 2-ая Красина	268	2,01	442	0,88	440	1,12

Данная работа выполнена на оборудовании лабораторий спектроскопии и электронной микроскопии Центра коллективного пользования Тверского государственного университета

**МЕЗОМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУИ ПРЯДИЛЬНОГО
РАСТВОРА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА МЕТОДОМ
ДИССИПАТИВНОЙ ДИНАМИКИ ЧАСТИЦ**

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

Тверской государственной университет, Тверь

e-mail: guppi_os@mail.ru

Среди искусственных волокон наиболее высоким модулем упругости, химической стойкостью и жаропрочностью при малом весе обладают углеродные волокна. Их физические свойства в значительной мере определяются свойствами волокон прекурсоров, среди которых наиболее востребованным являются волокна на основе полиакрилонитрила (ПАН). ПАН обладает способностью к реакциям циклизации, протекающих при высоких температурах, что приводит к формированию неупорядоченных слоистых графеноподобных структур, из которых, как считается, и состоят углеродные волокна. Для получения высокомодульных волокон необходимо, чтобы базовые плоскости графеноподобных структур были параллельны оси волокна. На практике это стараются обеспечить на этапе получения первичного волокна в ходе процесса вытяжки, придающего полимерным цепям высокое ориентационное упорядочение. Считается, что для увеличения кратности вытяжки необходимо получить первичное волокно с однородной структурой.

Наиболее технологически эффективный способ производства волокна-прекурсора на основе ПАН реализуют по "сухо-мокрому" способу, когда прядильный раствор (раствор полимера в "хорошем" растворителе) выдавливается в виде тонких струй из отверстий фильер в воздушную среду, после чего волокно попадает в коагуляционную (осадительную) ванну, заполненную "плохим" для ПАН растворителем. В зависимости от длительности пребывания в воздушном зазоре и качества растворителя коагуляционной ванны, ПАН-волокна приобретает свою первичную структуру.

В докладе обсуждается взаимосвязь условий получения ПАН-прекурсоров с их структурными свойствами. На основе метода диссипативной динамики частиц нами разработана и протестирована модель струи прядильного раствора ПАН в диметилсульфоксиде в условиях воздушного зазора. Для тестирования модели использовалась ячейка моделирования в форме параллелепипеда размера $L_x \times L_y \times L_z$, где $L_x = L_y \ll L_z = 1\ 000\ \sigma$, $L_x = L_y = 20\ \sigma$. Поскольку в нашей модели $\sigma \approx 0,03$ мкм, выбранные размеры системы позволяют выдержать компромисс между разумным временем моделирования и возможной максимальной шириной ячейки моделирования, чтобы воспроизвести реальный диаметр струи прядильного раствора.

Чтобы оценить влияние экспозиции струи прядильного раствора в воздушном зазоре, варьировалось максимальное время моделирования (длительность прохождения воздушного зазора) в интервале от 0 до 500 000 шагов расчетной схемы (что, согласно оценкам, соответствует 0–5 с реального времени).

Выполненные расчеты показали, что в результате испарения растворителя формируется неоднородное распределение концентрации ПАН и растворителя, что приводит к формированию поверхностного слоя из частично отвердевшего полимера. Наличие такого слоя на поверхности струи прядильного раствора при попадании ее в коагуляционную ванну может замедлить массообмен между формирующейся нитью и осадителем. Считается, что замедление процесса коагуляции позволяет получать волокна с однородной структурой.

Таким образом, построенная модель позволяет наглядно наблюдать структурные изменения в струе прядильного раствора ПАН в диметилсульфоксиде в условиях воздушной среды. Также построенная модель (при изменении ее параметризации) может использоваться для изучения кинетики процессов структурообразования в случае других полимеров и растворителей, что может быть полезным для выработки рекомендаций оптимизации технологических процессов формования химических волокон.

Исследование финансировалось за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00065 (<https://rscf.ru/project/23-23-00065/>) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЙ СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Бахвалова Е.С., Никошвили Л.Ж.

Тверской государственной технической университет, Тверь

e-mail: bakhvalova.es@mail.ru

Особенности каталитического цикла реакций кросс-сочетания, приводящего к непрерывному взаимопревращению различных форм палладия: соединений Pd(II), кластеров, а также наночастиц Pd(0) усложняют исследование кинетических особенностей протекания реакций [1-3]. Кроме того, в отличие от реакции кросс-сочетания Сузуки, реакции Хека и Соногашира более чувствительны к присутствию лигандов, стабилизирующих активные формы палладия в растворе, а также усложняются тем, что помимо основного каталитического цикла требуют участия со-катализаторов [4, 5].

В рамках данной работы был осуществлен одностадийный синтез аморфных пористых ароматических полимеров на основе нафталина и нафтола. Полимеры были получены реакцией Фриделя-Крафтса [6]: сшивкой мономеров метилалем в присутствии безводного FeCl₃. В случае полимера на основе нафталина дополнительно было проведено нитрование и сульфирование для введения в его состав функциональных групп, которые способны влиять на процессы формирования наночастиц палладия посредством изменения относительной гидрофобности полимерного окружения [7].

На основе полученных образцов полимеров методом пропитки по влагоемкости была синтезирована серия катализаторов (содержание палладия 1 мас.%) с использованием ацетата палладия в качестве прекурсора. Для формирования наночастиц Pd проводилась обработка раствором NaBH₄. Было показано, что в зависимости от наличия в составе полимера функциональных групп (NO₂-, SO₃H-, OH-) в ходе восстановления были получены наночастицы Pd различного диаметра (от 7.5 нм до 16.5 нм). Как исходные, так и восстановленные образцы катализаторов были протестированы в реакциях кросс-сочетания Сузуки, Хека и Соногашира.

На примере реакций Сузуки и Соногашира было обнаружено, что зависимость активности катализаторов от среднего диаметра наночастиц Pd проходит через максимум, соответствующий ~10 нм. В отличие от восстановленных катализаторов в ходе тестирования исходных (невосстановленных) образцов было выявлено, что активность катализатора возрастает с увеличением полярности полимерного носителя. Таким образом, можно заключить, что для успешного проведения реакций кросс-сочетания с применением безлигандных катализаторов важно обеспечить не только определенный диаметр наночастиц палладия, но и их взаимодействие с носителем каталитических систем.

Необходимо отметить, что синтезированные в ходе работы образцы катализаторов позволили достичь высоких значений конверсии (98-99%) и селективности в модельных реакциях кросс-сочетания. Однако при этом не следует забывать, что высокая каталитическая активность в реакциях кросс-сочетания может сопровождаться быстрой дезактивацией при многократном повторном использовании. На примере восстановленного катализатора, содержащего нитрогруппы, в реакции Сузуки был проведен тест горячей фильтрации. Было обнаружено, что конверсия 4-броманизола в фильтрате возрастает с 7% до 14.4%, что говорит о вымывании палладия.

Для более детального изучения был выбран образец, содержащий в составе сульфогруппы, который проявил высокую активность во всех трех выбранных модельных реакциях. В рамках данной работы, в присутствии как исходного, так и предварительно восстановленного катализаторов, содержащих сульфогруппы, исследовалось влияние скорости перемешивания и температуры на протекание реакции Сузуки между 4-броманизолом и фенилбороновой кислотой, а также рассматривалось протекание кросс-сочетания Сузуки в условиях конкурирующих субстратов – арилгалогенидов, содержащих различные заместители.

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

Список литературы:

1. Nikoshvili, L.; Bakhvalova, E.S.; Bykov A.V., et al. Processes. 2020. V. 8. P. 1653.
2. Hosseini, M.-J.; Jafarian, I. Metallomics 2016, 8, P. 252-259.
3. Kurokhtina, A.A. ARKIVOC. 2009. V. 11. P. 185-203.
4. Schmidt, A.F.; Al-Halalqa, A., Smirnov V.V.; Kurokhtina A.A. Kinet. Catal. 2008. V. 49. 5. P. 669-674.
5. Chinchilla, R.; Nájera, C. Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 5084-5121.
6. Tan, L., Tan B. Chem. Soc. Rev., 2017, 46, P. 3322.
7. Bakhvalova, E.S.; Bykov, A.V.; Markova, M.E. et al. Molecules 2023, 28, 4938.

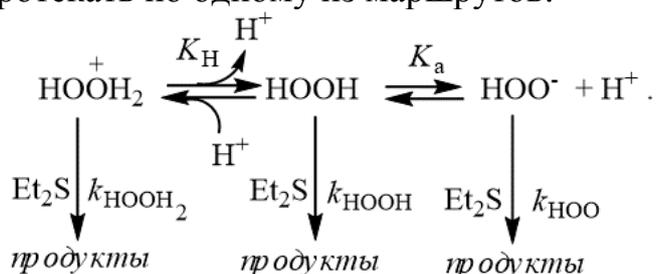
АКТИВАЦИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ТИОЭФИРОВ

Безбожная Т.В., Любимова А.К., Лобачев В.Л.

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко», Донецк
e-mail: lobachev.vl51@yandex.ru

Поиск новых окислительных систем для быстрого селективного окисления тиоэфиров имеет важное значение в разложении пестицидов и отравляющих веществ, обессеривании углеводородного сырья и топлив, синтезе биологически активных соединений и лекарственных препаратов.

Ключевым компонентом, определяющим условия процесса, является окислитель. Несмотря на широкий выбор окислителей пероксид водорода (ПВ) является наиболее востребованным в связи со своей экологичностью (в результате окисления образуется вода), доступностью и высокому содержанию активного кислорода (47 масс. %). На примере Et₂S показано, что в зависимости от рН среды окисление серосодержащих соединений может протекать по одному из маршрутов:



Однако скорости реакций тиоэфиров в слабокислотных, нейтральных и щелочных средах (рН 2 – 12) с участием частиц HOON, HOO⁻ невысока ($k_{\text{HOON}} = 2,8 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}$ и $k_{\text{HOO}^-} = 0,42 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}$) и только в сильнокислотных растворах (рН < 1) реакция с участием HOONH₂⁺ протекает быстро ($k_{\text{HOONH}_2^+} = 244 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}$). Однако такие системы с высокой кислотностью имеют проблемы в их практическом применении. Поэтому окисление проводят в присутствии активатора ПВ, выбор которого до сих пор остается предметом поиска многих исследователей.

Бикарбонаты, силикаты также могут быть использованы в качестве активаторов H₂O₂. Компоненты таких систем недороги и экологически чистые. Образование пероксикислот с их участием, пероксимоникарбоната (НСО₄⁻) и пероксимоносиликата (НСiO₄⁻), осуществляется в умеренно щелочных средах. Анион НСО₄⁻ является более сильным двухэлектронным окислителем ($E^\circ = 1,8 \text{ В}$), чем ПВ. Скорость реакции Et₂S с НСО₄⁻ примерно в 100 раз выше, чем с H₂O₂.

Пероксокарбонат-ион эффективен при рН 7-9. В этой области каталитический эффект бикарбоната не зависит от кислотности среды, а при рН > 9 резко снижается, что может быть результатом снижения концентрации активной формы окислителя в результате диссоциации HCO_3^- ионов, а образующиеся CO_3^{2-} ионы являются более слабыми окислителями, чем их протонированная форма.

Эффективным активатором ПВ также является борная кислота. На примере реакций окисления Et_2S в водных и водно-спиртовых средах при рН 8 – 12 показано, что этот эффект связан с образованием активных анионов монопероксобората $\text{B}(\text{OH})_3(\text{OON})^-$ (МПБ) и дипероксобората $\text{B}(\text{OH})_2(\text{OON})_2^-$ (ДПБ), для которых константы скорости второго порядка в реакциях с Et_2S соответственно в 2,5 и 100 раз выше, чем с H_2O_2 . Зависимость скорости реакции Et_2S с ПВ в присутствии борной кислоты в воде проходит через максимум при рН ~ 10. В качестве источника борной кислоты в щелочных средах может быть использован пероксоборат натрия (ПБ) – дешевое, нетоксичное, стабильное и простое в использовании соединение, производимое в промышленных масштабах.

Одним из путей повышения скорости окисления тиоэфиров является увеличение их растворимости в реакционной смеси. В этом плане особый интерес представляют растворы вода-ацетонитрил (MeCN). Например, добавки 1 об. % MeCN повышают растворимость Et_2S почти в два раза по сравнению с водой. Установлено, что скорость окисления Et_2S пероксидом водорода в водных растворах ацетонитрила ($[\text{MeCN}] = 0,5 - 5$ об. %) растет с увеличением рН среды. При значении рН=10 скорость убыли Et_2S в системе MeCN/ H_2O почти в 15 раз превышает скорость окисления Et_2S пероксидом водорода в воде. Лимитирующей стадией процесса является реакция HO_2^- с MeCN, приводящая к образованию активных пероксиимидатов $\text{MeC}(\text{O}_2\text{H})=\text{NH}$ или $\text{MeC}(\text{O}_2\text{H})=\text{N}^-$, которые затем в быстрой стадии взаимодействуют с Et_2S .

Значительного увеличения скорости окисления Et_2S удалось достичь в системе H_2O -MeCN-ПБ. При рН ≥ 9 скорость окисления выше, чем с пероксоборатом натрия в воде и превышает скорость реакции в системе H_2O_2 -MeCN- H_2O . Возможно, что в этой системе в изученной области рН МПБ и ДПБ наряду с HO_2^- (продуктом распада пероксоборат-аниона в щелочной среде) также могут взаимодействовать с MeCN с образованием борпероксиимидатов, которые обладают более высокой активностью в реакциях с Et_2S по сравнению с ПИ. Близкий к нулевому порядок реакции по субстрату согласуется с предположением о лимитирующей стадии образования активных борпероксиимидатов, которые затем в быстрой стадии взаимодействуют с Et_2S .

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FRES-2023-0005).

О ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ОШИБКЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ БАЗИСА ПЛОСКИХ ВОЛН ДЛЯ ЗАДАЧИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ

Белов А.Н., Орлов Ю.Д.

Тверской государственный университет, Тверь

e-mail: orlov.yd@tversu.ru

Одной из ключевых задач конформационного анализа для конформеров внутреннего вращения является решение торсионного уравнения Шрёдингера, результатом которого являются не только энергетические уровни, но и соответствующие им волновые функции $\Psi(\varphi)$. По сути, решение торсионного уравнения Шрёдингера

$$\left(-\frac{d}{d\varphi} F \frac{d}{d\varphi} + V(\varphi) \right) \Psi = E\Psi, \quad (1)$$

где φ -угол внутреннего вращения, $V(\varphi)$ -потенциальная энергия внутреннего вращения, F -структурная функция, сводится к задаче на собственные функции и собственные значения. При этом, квадрат модуля амплитуды вероятности $\Psi(\varphi)$ является плотностью вероятности $\rho(\varphi)$, интегрирование которой в диапазоне угла внутреннего вращения $[\varphi_1, \varphi_2]$ приводит к вероятности соответствующего ротамера. Таким образом, минимизация вычислительных погрешностей при нахождении $\Psi(\varphi)$ становится весьма актуальной задачей.

В простейшем случае трехкратного потенциала и постоянной структурной функции, уравнение (1) сводится к уравнению Матье. Тогда, волновая функция выражается через функции Матье, вычисление которых реализуется численными методами. В большинстве задач, уравнение (1) решается также численно, при этом волновая функция представляется в виде разложения по базису плоских волн

$$\Psi = \sum_{n=-N}^{n=N} C_n e^{-in\varphi}. \quad (2)$$

На примере внутреннего вращения в молекуле метилового спирта, при размере базиса $N=15$, для основного состояния получаем

$$\begin{aligned} \Psi_0 = & 0.3680593963 + 0.2169160452 \cos 3\varphi + \\ & + 0.1792821053 \cdot 10^{-1} \cos 6\varphi + 0.675268411 \cdot 10^{-3} \cos 9\varphi + . \\ & + 0.1443947186 \cdot 10^{-4} \cos 12\varphi + 1.984507566 \cdot 10^{-7} \cos 15\varphi \end{aligned} \quad (3)$$

Из (3) видно, что существенный вклад в Ψ_0 вносит гармоника $\cos 3\varphi$, тогда как функция Матье ce_0 , соответствующая основному уровню, принципиально не может содержать нечетные гармоники [1].

Проведенные вычислительные эксперименты указывают на наличие неустранимых «искажений», появляющихся в разложении Ψ в базисе плоских волн, тогда как функции Матье обладают более высокой скоростью сходимости численного решения уравнения (1).

Список литературы:

1. N. W. McLachlan. – 2-d edition. Oxford University Press. Oxford. – 1951

МИЦЕЛЛЫ КАТИОННЫХ ПАВ – КАТАЛИТИЧЕСКИЕ НАНОРЕАКТОРЫ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ФОС

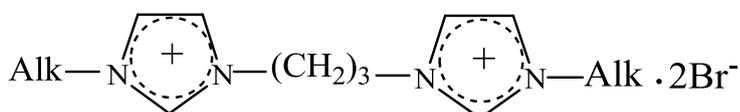
Белоусова И.А., Прокотьева Т.М., Котенко А.А., Разумова Н.Г.

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

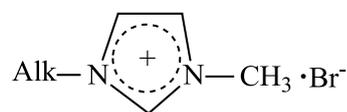
e-mail: alla.a.kotenko@yandex.ru

Проблема быстрого и необратимого разложения фосфорорганических соединений (ФОС) – аналогов экотоксикантов – в условиях возрастающей угрозы актов террористического воздействия и техногенных аварий – проблема несомненно актуальная. Один из простых и перспективных путей решения этой задачи – создание каталитических нанореакторов на основе катионных ПАВ и нуклеофильного реагента, в том числе, гидроксид-иона, которые могут обеспечить увеличение скорости до $10\text{-}10^2$ раз по сравнению с водой.

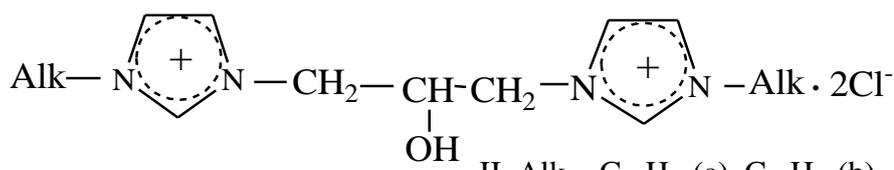
Анализ кинетических данных щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната (НФДЭФС) в организованных микрогетерогенных системах (ОМС) на основе катионных димерных (Gemini surfactant, GS I (a-d), II(a,b)), мономерных III(a,b) и СТАВ детергентов позволил установить ряд факторов, определяющих величину мицеллярных эффектов. Наблюдаемое увеличение скорости реакции при переносе щелочного гидролиза из воды в мицеллы ПАВ зависит от строения ПАВ/субстрата (полярная группа, мостиковый фрагмент, алкильный «хвост», гидрофильность и электрофильность субстрата)



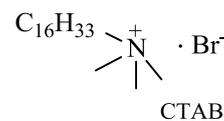
I, Alk = C₁₆H₃₃(a), C₁₄H₂₉(b), C₁₂H₂₅(c), C₁₀H₂₁(d)



III, Alk = C₁₄H₂₉(a), C₁₂H₂₅(b)



II, Alk = C₁₄H₂₉(a), C₁₂H₂₅(b)



В рамках псевдофазной распределительной модели (ПРМ) влияние структурных особенностей ПАВ/субстрата находит свое отражение в эффективности концентрирования реагентов и изменении микроокружения (полярности среды реакционной области). Количественной мерой этих факторов выступают константы связывания реагентов (K_s , K_{OH} , M^{-1}) и константы скорости реакции второго порядка в мицеллярной псевдофазе (k_2^m , $\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). Оценить вклад указанных факторов в мицеллярные эффекты, опираясь на ПРМ, можно, воспользовавшись соотношением:

$$\left(k_{\text{obs.}}^m/k_{\text{obs.}}^w\right)_{\text{max}} = k_2^m/k_2^w \cdot \frac{K_S \cdot K_{\text{HO}^-}}{V_m (\sqrt{K_S} + \sqrt{K_{\text{HO}^-}})^2}, \quad \Delta = \Delta_1 \cdot \Delta_2$$

где $k_{\text{obs.}}^m$ и $k_{\text{obs.}}^w$, с^{-1} – максимальные значения наблюдаемых констант скорости реакции псевдопервого порядка;

V_m , M^{-1} – парциальный мольный объем ПАВ.

Основной вклад в мицеллярные эффекты GS I и мономеров III, СТАВ вносит концентрирование реагентов: $\Delta_1 < 1$, $\Delta_2 = 15-60$ (см. таблицу). Исключение составляют ОМС на базе GS II, в этом случае $\Delta_1 > 1$, $\Delta_2 \approx 30$, т.е. оба фактора обеспечивают максимальный каталитический эффект в ряду исследованных ОМС ($\Delta \approx 100$). Для функционализированных гидроксильной группой GS II, по-видимому, нельзя исключить дополнительных межмолекулярных взаимодействий между молекулами воды и гидроксильной группой мостикового звена, способствующих насыщению мицеллярной псевдофазы молекулами воды и более эффективному концентрированию HO^- -иона.

Таблица. Физико-химические характеристики щелочного гидролиза НФДЭФС; рН 11,0; вода; 25°C

ПАВ	K_S, M^{-1}	$k_2^m, \text{M}^{-1}\text{с}^{-1}$	$k_2^m/k_2^w (\Delta_1)$	Δ_2	$\Delta = \Delta_1 \Delta_2$	$(k_{\text{obs.}}^m/k_{\text{obs.}}^w)_{\text{max}}$
Ia	470	0,077	0,51	38,2	20	20
Ib	170	0,088	0,58	29,7	17	15
Ic	310	0,032	0,22	34,8	8	8
Id	98	0,055	0,37	24,6	9	9
IIa	200	0,500	3,30	31,0	103	100
IIb	170	0,640	4,30	29,5	117	98
IIIa	85	0,103	0,69	22,8	16	14
IIIb	44	0,096	0,64	14,8	10	12
СТАВ	550	0,045	0,30	56,0	17	15

Таким образом, мицеллы катионных ПАВ и, прежде всего функционализированных GS, в реакциях щелочного гидролиза выступают каталитическими нанореакторами, позволяющими быстро расщеплять фосфорорганические соединения.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ СТРУКТУРЫ НАНОКЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА

Беляева Е.А., Алексеев В.Г.

Тверской государственной университет, Тверь

e-mail: Alekseev.VG@tversu.ru

Квантовохимическим методом функционала электронной плотности (DFT) проведён расчёт геометрии нанокластеров серебра состава от Ag_3 до Ag_{13} . Расчёт проведён в программе Jaguar (Schrodinger, LLC) с использованием функционала PW6B95-D3(BJ) и базиса LACVP+. Выбор функционала PW6B95-D3(BJ) сделан на основе результатов сравнительного расчёта димера молекулы сульфатаиозола серебра [1], в которой присутствует ковалентная связь между атомами серебра, с использованием нескольких часто используемых и рекомендованных функционалов. Использование PW6B95-D3(BJ) дало наилучшее соответствие результатов расчёта длин связей, прежде всего связи Ag-Ag, и валентных углов экспериментальным данным.

Результаты расчёта показали возможность образования высокосимметричных структур состава Ag_4 (плоский ромб), Ag_6 (квадратная бипирамида), Ag_7 (пентагональная бипирамида). На рис. 1–3 представлены изображения полученных моделей, включая поверхности электронных орбиталей НОМО и LUMO, и значения длин связей в ангстремах. Особенно интересна модель кластера Ag_7 , для которой расчёт показал одинаковое значение длин всех связей 2.82 Å, которое близко к экспериментально определенному значению 2.89 Å межатомных расстояний в металлическом серебре [2].

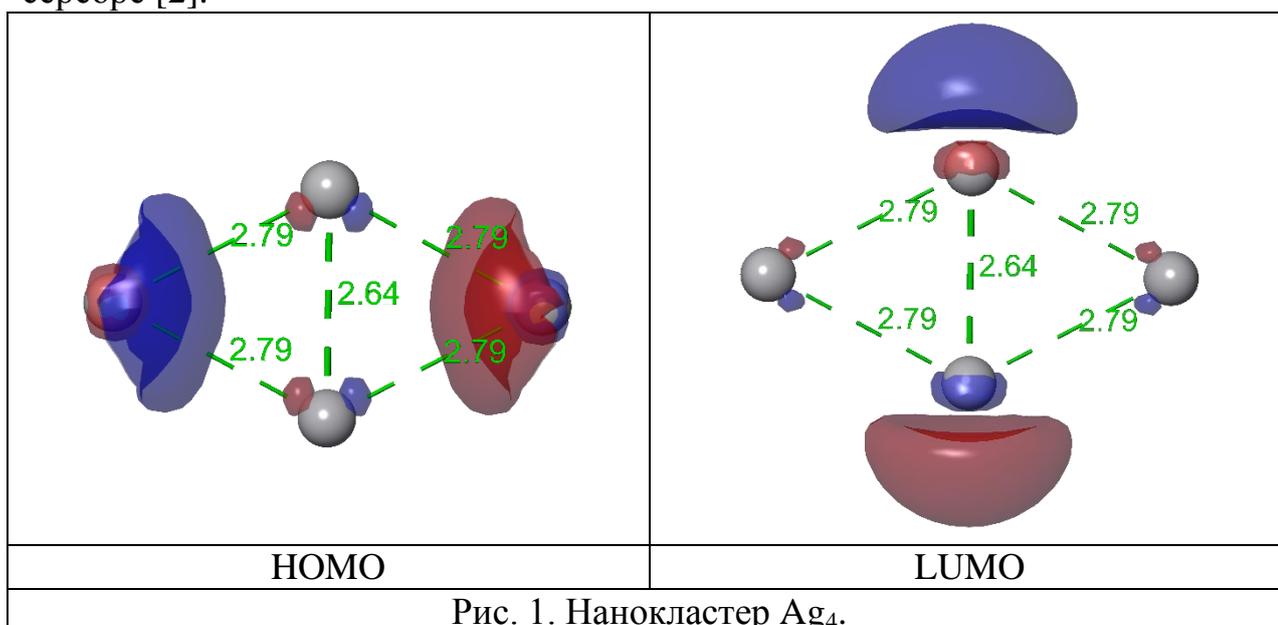
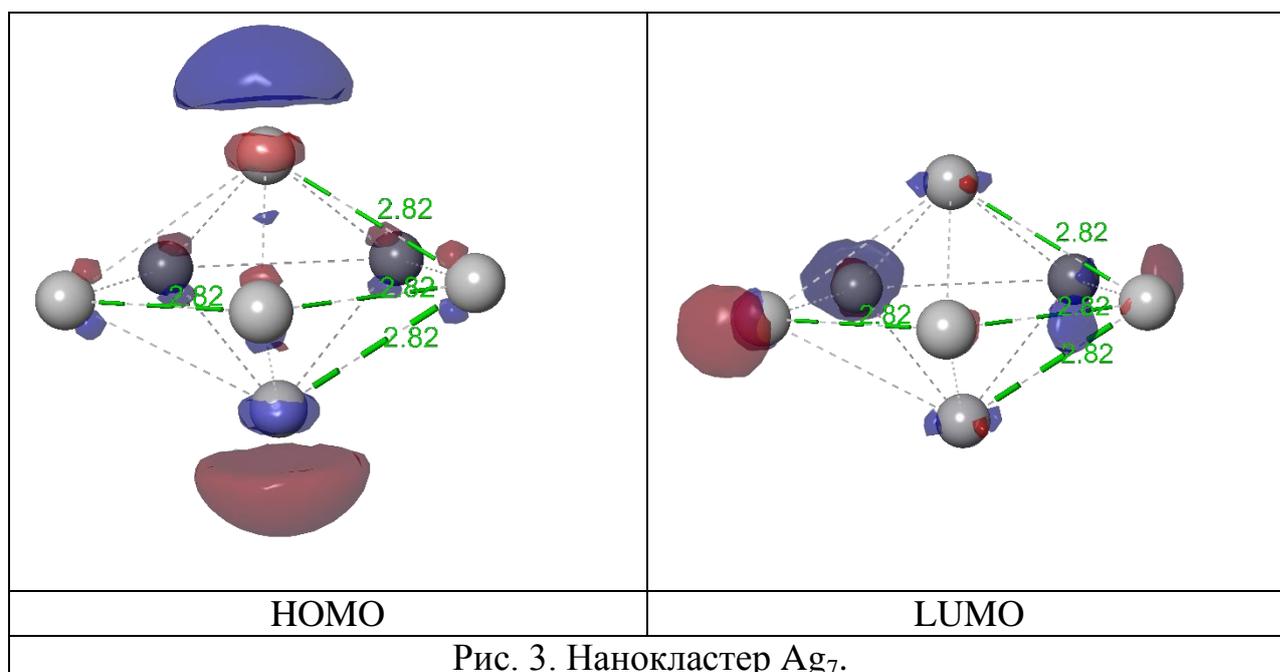
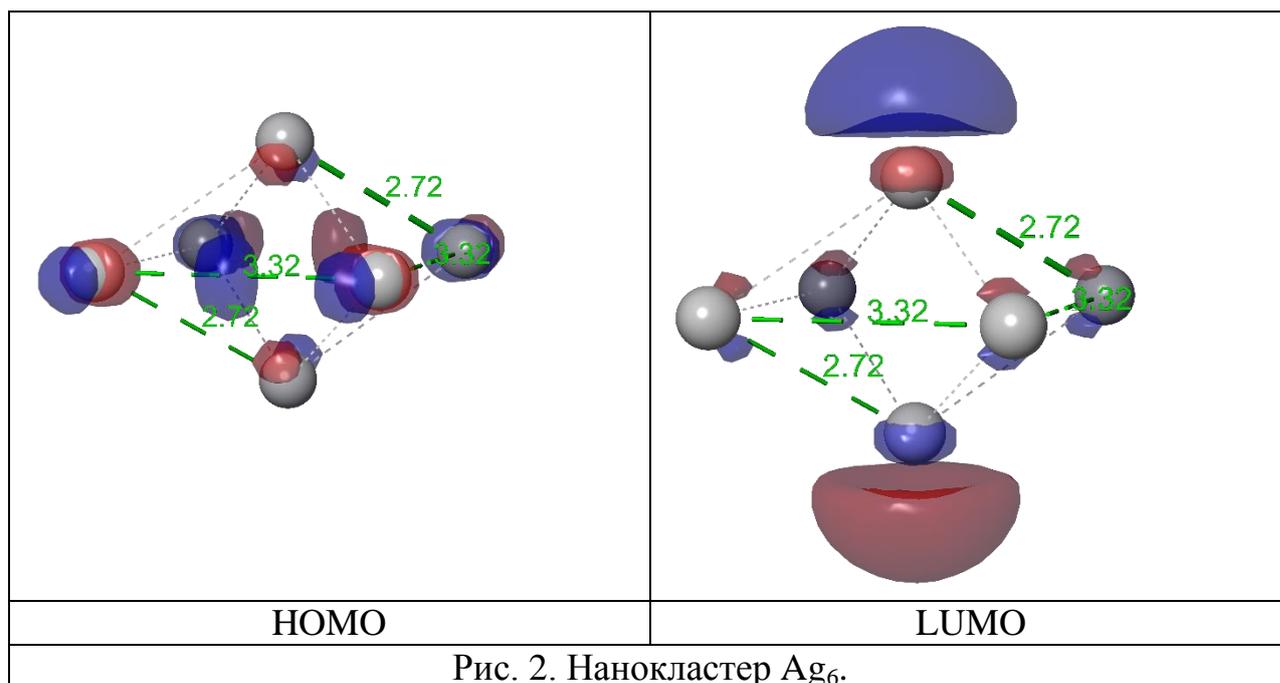


Рис. 1. Нанокластер Ag_4 .



Список литературы:

1. Bormio Nunes J. H., de Paiva R. E. F., Cuin A., Lustrì W. R., Corbi P. P. Silver complexes with sulfathiazole and sulfamethoxazole: Synthesis, spectroscopic characterization, crystal structure and antibacterial assays. // Polyhedron. 2015. V.85. P.437–444. doi:10.1016/j.poly.2014.09.010
2. Jansen M. Homoatomic d10–d10 Interactions: Their Effects on Structure and Chemical and Physical Properties. // Angewandte Chemie International Edition in English. 1987. V. 26. Iss. 11. P. 1098–1110. doi:10.1002/anie.198710981

РАВНОВЕСНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ ТЕТРАГИДРОКОРРИНОВ В ХЛОРОФОРМЕ

Березина Н.М.¹, Березина Г.Р.¹, Любимова Т.В.^{1,2}, Семейкин А.С.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново

ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

e-mail: sky_berezina@rambler.ru

Сложность и многообразие структур органических соединений определяет специфику поведения их в химических реакциях и физико-химических процессах, имеющих место в растворах.

Коррин – тетрапиррольное макрогетероциклическое соединение, производное порфирина. Макроцикл коррина является важнейшим компонентом структуры витамина В₁₂, который участвует в различных биохимических процессах в организме. Изучение термодинамических свойств структур этого класса соединений является интересным для биологии и медицины.

Методом изотермического насыщения определена равновесная растворимость ($\Delta G=0$) 2,8,12,18-тетраэтил-1,3,7,13,17,19-гексаметилбиладиена-*a,c* дигидробромида (1), 2,8,12,18-тетраэтил-1,3,7,13,17,19-гексаметилтетрадегидрокоррина перхлората кобальта(II) (2) и 2,8,12,18-тетраэтил-1,3,7,13,17,19-гексаметилтетрадегидрокоррина перхлората никеля (3). Рассчитаны термодинамические характеристики растворения синтезированных соединений (1-3) в хлороформе при 298-318 К (таблица). Растворимость биладиена-*a,c* (1) и циклических π -сопряженных металлокомплексов (2-3) измеряли на термостатируемой установке для встряхивания ампул [1].

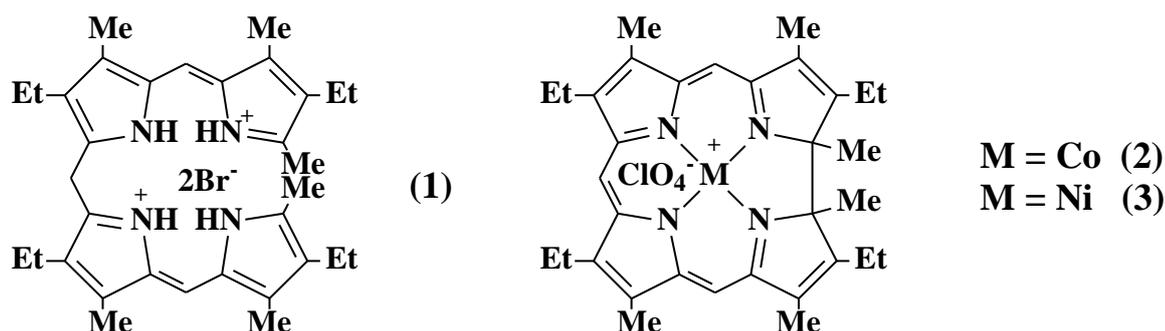


Рис. Молекулярная структура объектов исследования.

Специфику и поведение в растворе исследуемых соединений определяют имеющиеся в молекуле центры специфической и универсальной сольватации.

Растворимость соединений (1 и 2) в хлороформе составляет 10^{-4} моль/л, это значительно ниже, по сравнению с соединением (3). По-видимому, у данного соединения наиболее благоприятны условия сольватации по

сравнению с (1 и 2). Процесс растворения соединений имеет положительную температурную зависимость, эндотермичен. Происходит разупорядочивание системы, что сопровождается небольшим ростом энтропии растворения.

Таблица

Политермическая зависимость равновесной растворимости ($S \pm 0.04$ ммоль/л) и термодинамические параметры растворения соединений (1-3) в хлороформе при 298-318 К (ΔH^0 и ΔG^0 – кДж/моль, $\Delta S^0 \pm 8$ – Дж/(моль·К))

образец	Растворитель	λ , нм / (lg ϵ)	S , 298 К	S , 308 К	S , 318 К	ΔH^0	ΔG^0	ΔS^0
1	Хлороформ	529 (5.08)	5.71	7.66	9.98	22.0 \pm 1	18.5	12
2		493 (4.95)	3.58	5.85	7.44	28.6 \pm 6	19.7	30
3		554 (4.95)	10.80	22.20	39.10	50.6 \pm 31	16.9	113

Невысокие величины ΔG , характеризующие суммарный вклад энтальпийной и энтропийной составляющих в процесс растворения, имеют примерно одинаковые значения. Вследствие этого данные молекулы имеют примерно одинаковую вероятность перехода из твердой фазы в раствор.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР. Тема № FZZW-20230009.

Список литературы:

1. Березина Н.М., Березин М.Б.// Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 4. С. 560-564.

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИТИЯ С СОЛЯМИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Берестова А.А.¹, Журавлев С.В.²

¹Донецкий национальный технический университет, г. Донецк

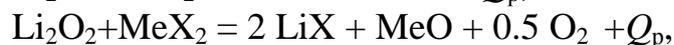
²ФГБНУ "НИИ "Реактивэлектрон", г. Донецк

e-mail: berestova865@mail.ru

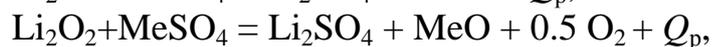
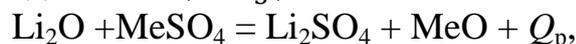
Взаимодействие оксидных соединений щелочных металлов с безводными солями характеризуется сильным экзотермическим эффектом

Смеси после инициирования высокотемпературным источником реагируют в режиме горения. Одной из отличительных особенностей этих реакций является то, что они не соответствуют общепринятым классическим представлениям о горении. В традиционном понимании горение происходит при наличии топлива и окислителя, но изученных системах источником тепла и температуры является обмен атомами между участниками реакции. Таким образом, в данном случае понятие топлива и окислителя теряют свой исходный смысл.

Взаимодействие солей двухвалентных металлов с оксидными соединениями лития сопровождается значительными экзотермическими эффектами (таблица) с образованием субмикронных частиц оксидов двухвалентных металлов и соответствует уравнениям реакций:



где X – Cl⁻, NO₃⁻,



где Me – Mn⁺², Fe⁺², Co⁺², Ni⁺², Cu⁺², Zn⁺², Mg⁺², Ca⁺², Ba⁺²,

Таблица

Тепловые эффекты и температура реакций оксидных соединений лития с хлоридами металлов. $\varphi_{\text{пл}}$ – степень плавления LiCl.

Соль	Li ₂ O			Li ₂ O ₂		
	Q _p , кДж/моль	T, К	φ _{пл}	Q _p , кДж/моль	T, К	φ _{пл}
MnCl ₂	122.821	883	0.75	86.88	660	
FeCl ₂	143.731	930	1	107.79	883	0.05
CoCl ₂	148.251	988	1	112.31	883	0.3
NiCl ₂	157.405	1005	1	121.464	883	0.4
CuCl ₂	158.521	1000	1	122.58	883	0.4
ZnCl ₂	152.031	1005	1	116.09	883	0.37
MgCl ₂	178.851	1170	1	142.91	900	1
CaCl ₂	56.711	660	0	20.77	420	0
BaCl ₂	-83.359	–		-119.3	–	

Тепловые эффекты реакций коррелируются с суммой потенциалов ионизации металлов образующих соли (рис. 1).

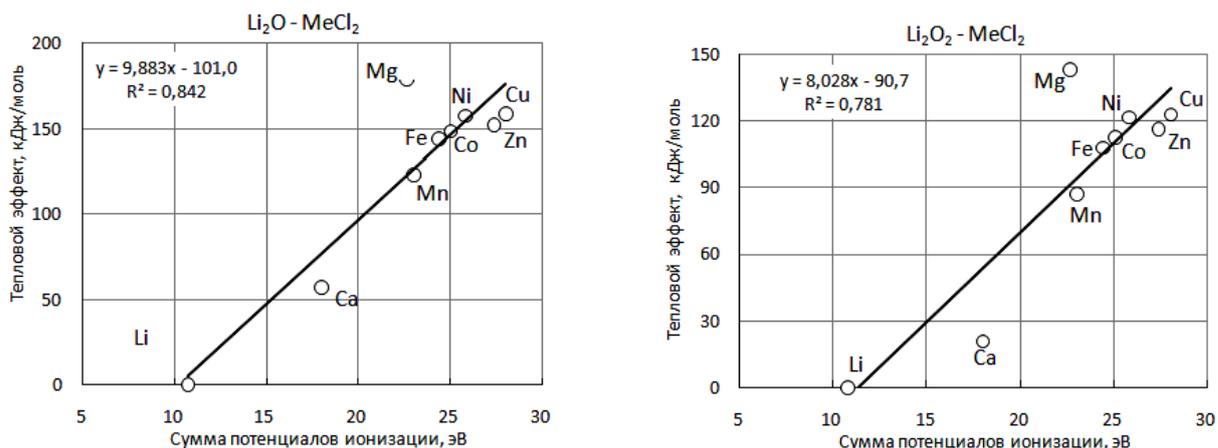


Рис. 1. Зависимость теплового эффекта реакций оксидных соединений лития с солями ряда двухвалентных s- и d-металлов от потенциалов ионизации двухвалентных металлов (для Li удвоенный потенциал)

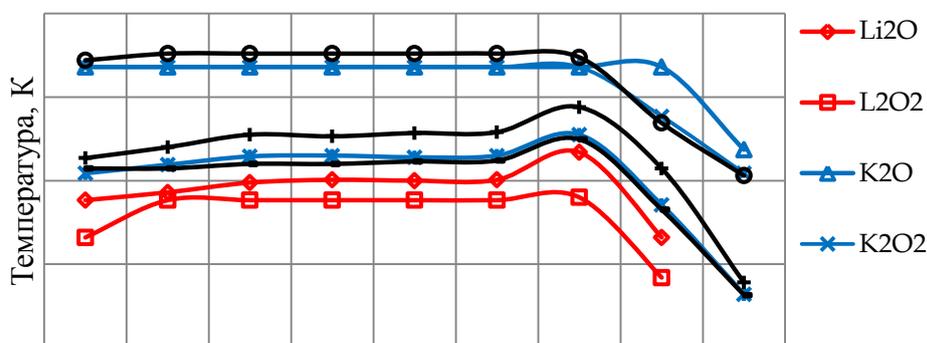


Рис. 2. Температуры взаимодействия хлоридов двухвалентных металлов с оксидными соединениями лития, натрия и калия.

Сравнение температур взаимодействия оксидных соединений лития и оксидов других щелочных металлов [1] с солями двухвалентных металлов показывает, что системы, содержащие Li_2O_2 , Li_2O образуют низкотемпературную группу (рис.2). Температура при реакции в этих системах не достигает температур плавления оксидов двухвалентных металлов и определяется плавлением образующихся солей лития. Широкий диапазон температур в реакциях солей с пероксидными соединениями щелочных металлов позволяет точно регулировать температуру разогрева систем, что важно при получении наноразмерных материалов.

Список литературы:

1. Берестовая, А. А. Термодинамический анализ процесса горения в оксидно- и пероксидно-солевых системах / А. А. Берестовая, В. В. Шаповалов // Научный вестник НИИГД Респиратор. – 2022 – № 2(59). – С. 26-37. – EDN CAJPDS.

**ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЛАЗЕРНОГО СИНТЕЗА
НАНОСТРУКТУР НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ
СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ**

*Богдан Е.В.¹, Чинь Н.Х.², Палазник П.А.¹, Войтехович А.А.¹,
Патапович М.П.¹*

¹ УО «Белорусская государственная академия связи», Минск, Беларусь

² Виньский университет, г. Винь, Вьетнам

e-mail: mpetpat@mail.ru

Возможность создавать нанопорошковые материалы позволяет изучать различные особенности металлов и сплавов. Кроме того, сами такие структуры могут быть широко использованы как для конструирования тех или иных деталей, так и для различных целей, например, электроники и медицины. Соответственно, метод синтеза данных частиц, а, следовательно, и исследование свойств многокомпонентных сплавов является важной практической задачей.

Лазерный синтез может быть предложен как возможность создания таких материалов, когда имеет место воздействие сдвоенных импульсов на металлы и сплавы. Схемы и методы лазерного воздействия на мишень при различных режимах работы позволяют проводить высокочувствительный анализ с одновременным контролем концентрации заряженных частиц плазмы и управлением ее составом [1].

В ходе исследования особенностей лазерной абляции металлов и сплавов сдвоенными лазерными импульсами использовался атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр LSS-1, произведенный совместным белорусско-японским предприятием "LOTIS ТП". Данное оборудование предназначено для качественного и количественного анализа твердых и жидких образцов. Лазер, включенный в состав прибора, может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц. Максимальная энергия излучения каждого из сдвоенных импульсов может составлять до 80 мДж, а длина волны равна 1064 нм. В случае воздействия сфокусированного излучения на мишень размер пятна составляет примерно 50 мкм [2]. Кроме того, можно выделить также три типа расфокусировки: нулевую, положительную и отрицательную, что приводит к снижению плотности потока излучения, а, следовательно, к увеличению площади абляции. Для проведения корректного анализа в ходе проведенных предварительных исследований были выбраны длины волн элементов, входящих в состав образца. Например, для железа длина волны составила 438,587 нм.

Возможность получения наноструктур на металлической поверхности изучалась при воздействии серии двадцати сдвоенных лазерных импульсов на точку. При этом энергия импульсов составляла 53 мДж. В качестве примера, на рис. 1, представлено фото исследуемой поверхности (а) и

зависимость интенсивности линии железа от номера воздействующего лазерного импульса при различной расфокусировке (б).

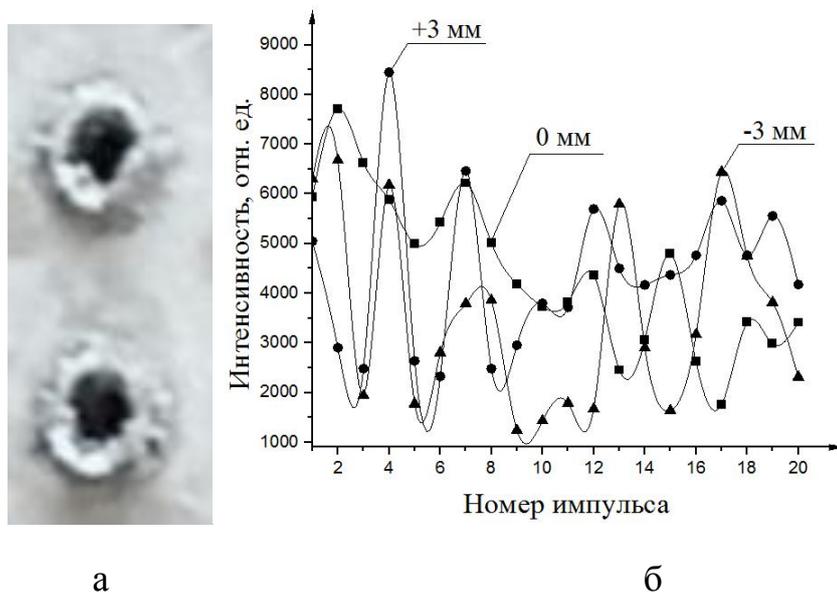


Рис. 1. Фото поверхности (а); зависимость интенсивности линии железа от номера импульса при различных параметрах расфокусировки (б)

Приведенные результаты наглядно демонстрируют, что использование режима двойных импульсов характеризуется наложением процесса нагрева и испарения нанокластеоров на первичные процессы плазмообразования. В частности, в случае высокой плотности мощности наносекундного лазерного излучения вокруг кратера формируется бруствер. Следовательно, проведенные исследования лазерной плазмы, образованной вблизи поверхности многокомпонентного сплава, позволяют контролировать и управлять ее характеристиками, а также позволяют создавать наноструктуры, содержащие компоненты мишени, на металлической поверхности.

Список литературы:

1. M. Aden [et al.] // J. of Physics. D, Appl. Physics. – 1992. – Vol. 25, № 1. – P. 57–65.
2. X. Баззал [и др.] // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 57-64.

ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ ТИТАНАТА БАРИЯ

Богословский М.В., Большакова Н.Н., Кислова И.Л.

Тверской государственный университет, Тверь

e-mail: mrmuxah4uk1904@mail.ru

Сегнетоэлектрики представляют собой технологически важный класс материалов, которые используются в датчиках, исполнительных механизмах и преобразователях. Настоящая работа поставлена с целью получения информации о диэлектрических и переполяризационных свойствах ниобийсодержащих монокристаллов титаната бария ($\text{BaTiO}_3: \text{Nb}^{5+}$). Исследования процессов переключения кристаллов проведены методом диэлектрического гистерезиса [1]. Изучение диэлектрических характеристик и проводимости кристаллов на переменном токе осуществлялось с помощью измерителя иммитанса Е7-20. Кристаллы отжигались при температуре 423 К в течение 6 часов с последующим медленным охлаждением.

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

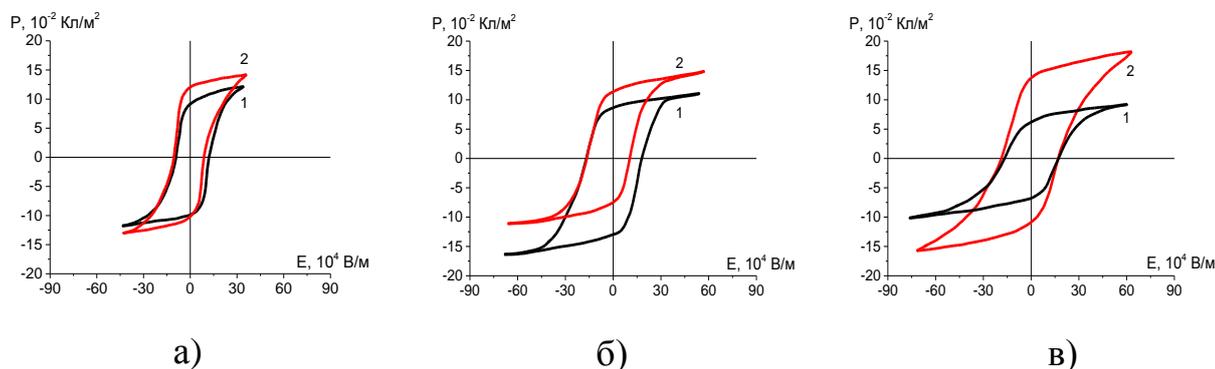


Рис. 1. Осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса, полученные для кристаллов $\text{BaTiO}_3: \text{Nb}^{5+}$ до (1) и после (2) их отжига: а) $C = 0,1$ мол. %; б) $C = 0,3$ мол. %; в) $C = 0,9$ мол. %.

Установлено, что после отжига кристаллов $\text{BaTiO}_3: \text{Nb}^{5+}$ величины относительной (ϵ) и эффективной ($\epsilon_{\text{эф}}$) диэлектрических проницаемостей возрастают от 6% до 19%. Переключаемая поляризация (P) имеет тенденцию к росту, наибольшего значения (80%) она достигает для кристаллов, содержащих 0,9 мол. % ниобия. Отжиг вызывает также увеличение тангенса угла диэлектрических потерь от 30% до 50%. Значения коэрцитивного поля (от 9% до 24%), поля смещения (от 14% до 48%), коэффициента униполярности (от 14% до 50%) для отожжённых кристаллов ниже аналогичных до отжига.

Результаты изучения дисперсионных зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь кристаллов $\text{BaTiO}_3:$

Nb^{5+} представлены на рис. 2. Обнаружено, что образцы титаната бария с примесью 0,1 мол. % обладают значительной дисперсионной зависимостью диэлектрической проницаемости. Величины действительной части диэлектрической проницаемости (ϵ') уменьшаются от 425 на частоте измерительного поля 10 Гц до 187 на частоте 10^5 Гц (рис. 2а, кривая 1). Для кристаллов $\text{BaTiO}_3: \text{Nb}^{5+}$ ($C=0,3$ мол. %, кривая 2) дисперсия диэлектрической проницаемости практически отсутствует. Аналогичные закономерности прослеживаются и для мнимых частей (ϵ'') диэлектрической проницаемости (кривые 3, 4).

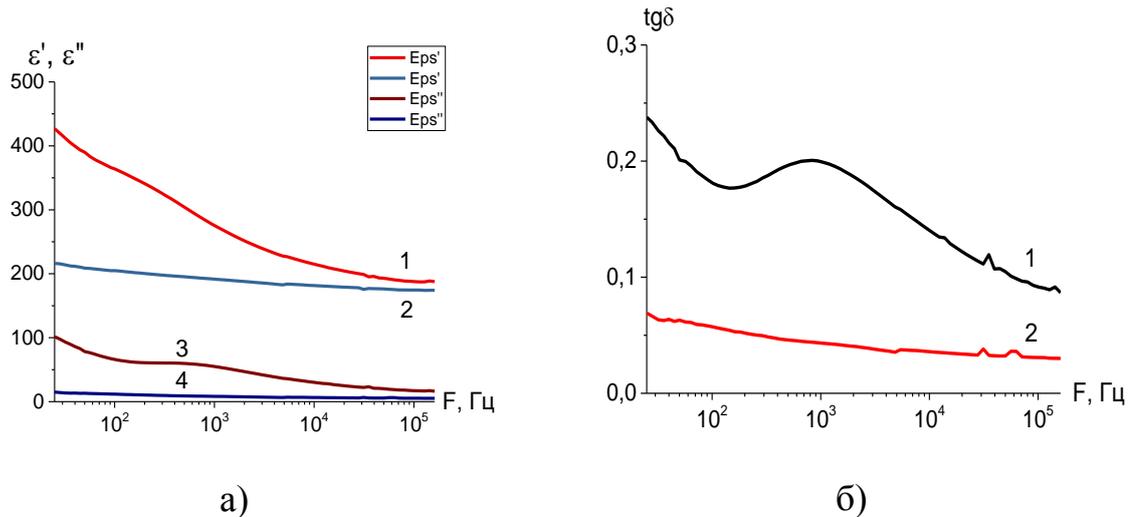


Рис. 2. Дисперсионные зависимости действительной (1, 2), мнимой (3,4) частей диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б), полученные для кристаллов $\text{BaTiO}_3: \text{Nb}^{5+}$: а - 1, 3 ($C=0,1$ мол. %); 2, 4 ($C=0,3$ мол. %); б - 1 ($C=0,1$ мол. %), 2 ($C=0,3$ мол. %).

Исследования дисперсионных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь показали, что для кристалла $\text{BaTiO}_3: \text{Nb}^{5+}$ ($C=0,1$ мол. %) на частоте 835 Гц наблюдается максимум (рис. 2б, кривая 1). Для уточнения природы релаксационного процесса в данном частотном диапазоне построена диаграмма Коула-Коула, которая представляет собой дугу окружности на высоких частотах и прямую – на низких, что соответствует механизму тепловой ионной поляризации [2]. Наиболее вероятное время релаксации составляет порядка $1,2 \cdot 10^{-3}$ с при ширине спектра времён релаксации 0,5. Полученные результаты обусловлены поведением примеси ниобия в кристаллах BaTiO_3 . Ионы Nb^{5+} замещают ионы Ti^{4+} , что изменяет ионный состав решетки и влияет на физические свойства кристалла.

1. Богомолов, В.В. Иванов Физика сегнетоэлектрических явлений. Тверь, ТвГУ, 2014, 160 с.
2. Volk T., Woike Th., etc. // Ferroelectrics. 1997. V. 203. P. 457.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ГИСТЕРЕЗИС В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ PIN-PMN-PT

Большакова Н.Н.¹, Дружинина Н.Ю.², Иванова А.И.¹, Иванов Д.А.¹,
Семенова Е.М.¹

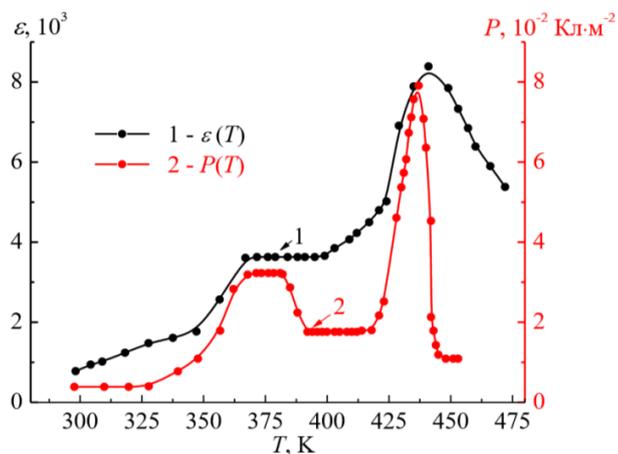
¹Тверской государственной университет, Тверь

²Военная академия воздушно-космической обороны имени Маршала
Советского Союза Г.К. Жукова, Тверь

e-mail: daivanov@gmail.com

Современные технологии микро- и нанoeлектроники связаны с использованием материалов с особыми физическими свойствами. В работе представлены результаты исследования процессов переключения тройных систем свинецсодержащих монокристаллических растворов $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - \text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ (PIN-PMN-PT). Исследования проведены в интервале температур (293-430) К. Монокристаллы PIN-PMN-PT выращивались из расплава модифицированным методом Бриджмена [1]. Емкость образцов измерена с помощью универсального моста ВМ-509, петли диэлектрического гистерезиса получены методом Сойлера-Тауэра [2]. Изучение структуры кристаллов проводилось с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM6610LV в режиме вторичных электронов. Погрешности при определении характеристик переключения кристалла не превышали 10%. Исследования химического и элементного состава образца проведены с помощью рентгеновского микроанализатора Oxford Instruments INCA Energy 350 [3].

На рис. 1 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1) и переключаемой поляризации (2), $E=271 \cdot 10^3 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, в широком температурном диапазоне, включающем точку фазового перехода кристалла в параэлектрическое состояние. Сопоставление кривых (1) и (2) позволяет предположить, что в интервале температур 360-410 К происходит фазовый переход кристалла из сегнетоэлектрической



ромбоэдрической фазы с вектором спонтанной поляризации вдоль направления [111] в тетрагональную с вектором спонтанной поляризации, направленным вдоль [001]. В районе температуры 450 К зависимость $\epsilon(T)$ проходит через максимум, а кривая $P(T)$ выходит на плато.

Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (график-1) и переключаемой поляризации (график-2) $E=271 \cdot 10^3 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, полученные для кристалла PIN-PMN-PT.

По-видимому, в этом температурном диапазоне осуществляется фазовый переход из тетрагональной сегнето- фазы в параэлектрическую.

Циклическая переполяризация кристаллов PIN-PMN-PT в переменных полях частоты 50 Гц в большей степени сопровождается частичным их переключением. Под воздействием переполяризующего поля $271 \cdot 10^3 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ в интервалах температур (373-383) К и (426-436) К происходит полная переполяризация образца (рис. 2). Видно, что переключаемая поляризация образца в случае 2б (график 1) почти в 1,5 раза превосходит аналогичную на рис. 2а (график 2). По-видимому, это обусловлено ориентациями доменов кристалла в ромбоэдрической и тетрагональной модификациях. Векторы поляризации образца и напряженности поля в тетрагональной фазе совпадают с направлением [001], а в ромбической модификации ориентированы по направлению [111], и переключение доменов происходит под воздействием компоненты поля, являющееся проекцией на направление [001].

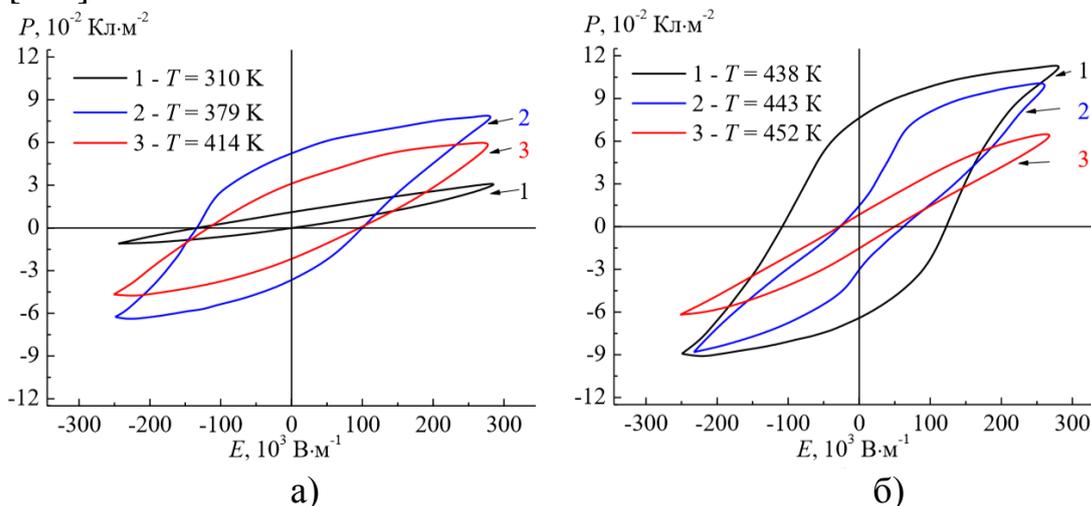


Рис. 2. Изображения петель диэлектрического гистерезиса, полученные для кристаллов PIN-PMN-PT при напряженности поля $E=271 \cdot 10^3 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ и различных температурах: а) 1 – $T=310 \text{ К}$, 2 – 379 К , 3 – 414 К ; б) 1 – 438 К , 2 – 443 К , 3 – 452 К .

Электронно-микроскопические исследования кристаллов показывают, что в процессе естественного старения происходит изменение микроструктуры образца, обусловленное процессами рекристаллизации. Результаты энергодисперсионного анализа до и после старения кристаллов соответствуют формуле исходного твердого раствора.

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научной аппаратурой и оборудованием Тверского государственного университета.

1. Zhou Y., Li Q., Zhuo F. et al. // Journal of the American Ceramic Society. 2019. V. 102. I. 11. P. 6668-6679.
2. Богомолов, А.А. Физика сегнетоэлектрических явлений. – Тверь. ТвГУ, 2014. – 160 с.
3. Иванова, А.И. и др.// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 9. – С. 49-53. DOI: 10.7868/S0207352815090073.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ГИСТЕРЕЗИС В МЕДЬ- И ХРОМСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛАХ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА.

Большакова Н.Н.¹, Дружинина Н.Ю.², Иванова А.И.¹, Токарев Г.Г.¹

¹Тверской государственный университет, Тверь

²Военная академия воздушно-космической обороны имени Маршала
Советского Союза Г.К. Жукова, Тверь

e-mail: grisha.tokarev.96@mail.ru

Среди примесей типа внедрения ионы меди и хрома являются наиболее активными модификаторами форм роста и свойств кристаллов триглицинсульфата (ТГС). Огранка кристаллов с двумя примесями меди и хрома вне зависимости от содержания меди сходна с огранкой хромсодержащего ТГС.

Настоящая работа поставлена с целью получения информации о влиянии одновременного легирования кристаллов ТГС ионами меди и хрома на процессы их переполяризации. Кристаллы ТГС: Cu^{2+} : Cr^{3+} выращены в сегнетофазе динамическим способом на полидоменных затравках, ориентированных по плоскости (010). Концентрации ионов меди и хрома в кристаллах составляли (10^{-5} - 10^{-3}) вес.%. Образцы подвергались отжигу при температуре 373К в течение 6 часов с последующим медленным охлаждением. Динамические характеристики переполяризации кристаллов изучены при $T=293\text{K}$ с помощью схемы Сойера-Тауэра в переменном электрическом поле частотой 50 Гц [1].

Установлено, что петли диэлектрического гистерезиса преимущественно медьсодержащего кристалла ТГС не имеют существенных отличий от аналогичных для беспримесного ТГС. Они прямоугольны, не искажены и имеют незначительные смещения по координатным осям. Введение ионов хрома вызывает искажение формы петли гистерезиса кристаллов ТГС, которое устраняется отжигом.

В таблице представлены основные переключательные характеристики кристаллов: эффективная диэлектрическая проницаемость ($\epsilon_{\text{эф}}$); переключаемая поляризация (P); коэрцитивное поле (E_c); коэффициент униполярности (η); тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) [1]. Видно, что в зависимости от концентрации примесей в кристаллах величины переключаемой поляризации колеблются в пределах: до отжига образцов $(1,9-2,2)\cdot 10^{-2}$ Кл·м⁻², после их отжига $(1,7-2,8)\cdot 10^{-2}$ Кл·м⁻²; коэрцитивных полей - $(5,8-8,6)\cdot 10^4$ В·м⁻¹, $(5,0-8,5)\cdot 10^4$ В·м⁻¹ соответственно. При этом в результате отжига беспримесного кристалла (№1) поляризация возрастает на 30%, коэрцитивное поле уменьшается на 20%, диэлектрическая проницаемость уменьшается на 27%, коэффициент униполярности и тангенс угла диэлектрических потерь возрастают на 30%.

В преимущественно медьсодержащих кристаллах ТГС (№2) после отжига поляризация возрастает на 30%, коэрцитивное поле практически не

изменяется, диэлектрическая проницаемость и коэффициент униполярности уменьшаются на 30% и 50% соответственно, тангенс угла диэлектрических потерь возрастает на 40%.

В преимущественно хромсодержащих кристаллах ТГС (№3-5) после отжига поляризация возрастает на 25%, коэрцитивное поле практически не изменяется, диэлектрическая проницаемость уменьшается на 33%, коэффициент униполярности возрастает на 50%, однозначное изменение тангенса угла диэлектрических потерь не прослеживается. При наличии в кристаллах обеих примесей (№6) после отжига величины $\epsilon_{эф}$ практически не изменяются, переключаемой поляризации возрастают на 18%, коэрцитивного поля, коэффициента униполярности и тангенса угла диэлектрических потерь уменьшаются на 24%, 26%, 8% соответственно.

Таблица

№	$\text{Cu}^{2+}, 10^{-3}$ вес. %	$\text{Cr}^{3+}, 10^{-3}$ вес. %	$\epsilon_{эф}, 10^4$	$P, 10^{-2}$ Кл. м ⁻²	$E_c, 10^4$ В·м ⁻¹	η	$\text{tg}\delta$
До отжига, после отжига образцов							
1	0	0	2,2; 1,6	1,9; 2,5	6,2; 5,0	0,15; 0,20	0,10; 0,19
2	1,9	$<1 \cdot 10^{-2}$	2,9; 1,4	2,2; 2,8	8,5; 8,5	0,28; 0,20	0,14; 0,20
3	$<1 \cdot 10^{-2}$	2,1	2,3; 1,2	2,1; 2,8	7,7; 7,7	0,15; 0,20	0,10; 0,07
4	$<1 \cdot 10^{-2}$	2,5	1,3; 1,1	1,9; 2,4	6,4; 6,4	0,22; 0,30	0,09; 0,01
5	$<1 \cdot 10^{-2}$	3,3	1,4; 0,9	1,5; 1,7	5,8; 5,8	0,09; 0,18	0,08; 0,10
6	1,9	0,8	1,5; 1,5	1,7; 2,0	8,6; 6,5	0,81; 0,60	0,13; 0,12

Полевые зависимости переключаемой поляризации для неотожженных кристаллов показали, что до полей порядка $12 \cdot 10^4$ В · м⁻¹ происходит монотонный рост кривой P(E). С увеличением напряженности переполяризующего поля зависимости P (E) выходят на насыщение. После отжига образцов выход на насыщение кривых P (E) происходит в полях порядка $7 \cdot 10^4$ В · м⁻¹. Полевые зависимости эффективной диэлектрической проницаемости в указанных полях проходят через максимумы.

Проведенные исследования показали, что ионы хрома оказывают более сильное влияние на процессы переполяризации и гистерезисные явления в кристаллах ТГС: Cu^{2+} : Cr^{3+} по сравнению с ионами меди. Это может быть связано с тем, что, внедряясь в кристалл, ионы хрома образуют заряженный хелатный комплекс, а ионы меди незаряженный. Вследствие этого ионы хрома являются более активной примесью по сравнению с ионами меди.

1. Богомолов А.А. Иванов В.В. Физика сегнетоэлектрических явлений. Тверь 2014. 160 с.

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ АЛАНИНСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

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

¹Тверской государственной университет, Тверь

²Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева, Орел

e-mail: ggggffffff33333456@gmail.com

В направленном поиске и формировании новых свойств сегнетоэлектриков особое место занимают работы по исследованию кристаллов с дозированным количеством дефектов, создаваемых введением примесей. Данная работа поставлена с целью получения информации о влиянии отжига и легирования аланинсодержащих кристаллов триглицинсульфата (АТГС) марганцем и фосфором на их диэлектрические свойства и гистерезисные явления. Исследуемые образцы в виде плоскопараллельных конденсаторов, металлизированных серебром, содержали 10 мол. % L- α -аланина в растворе, а также марганец и фосфор. Они подвергались отжигу при температуре 90 °С в течение 6 часов с последующим медленным охлаждением.

Емкость образцов определена с помощью измерителя иммитанса Е7-30. Петли диэлектрического гистерезиса получены методом Сойера-Тауэра [1]. Погрешности при определении характеристик переключения не превышали 10%.

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

Таблица 1.

Кристалл	отжиг	$\epsilon_{эф}, 10^3$	$P, 10^{-2}$ Кл·м ⁻²	$E_c, 10^4$ В·м ⁻¹	$E_{см}, 10^4$ В·м ⁻¹	η	$tg\delta$
АТГС	до	21	1,3	7,1	14,2	0,14	0,08
	после	10	1,3	6,8	6,8	0,04	0,11
АТГС:Mn ²⁺	до	25	1,7	5,4	5,4	0,86	0,10
	после	17	1,3	5,0	5,1	0,71	0,12
АТГСР	до	20	1,4	4,1	3,2	0,30	0,08
	после	14	1,4	3,0	6,0	0,23	0,07

В таблице 1 приведены основные характеристики переключательных свойств кристаллов: эффективная диэлектрическая проницаемость ($\epsilon_{эф}$); переключаемая поляризация (P); коэрцитивное (E_c) и поле смещения ($E_{см}$); коэффициент униполярности (η); тангенс угла диэлектрических потерь ($tg\delta$) [1].

Из таблицы следует, что после отжига кристаллов величины эффективной диэлектрической проницаемости уменьшаются в среднем на

48%, коэрцитивного поля на 13%, коэффициента униполярности на 37%. Значения переключаемой поляризации для исследованных кристаллов практически не изменяются. Напряженности полей смещения для кристаллов АТГС и АТГС:Mn²⁺ уменьшаются в среднем на 30%, а для АТГСП – увеличиваются на 88%.

На рисунке 1 представлены полевые зависимости переключаемой поляризации и эффективной диэлектрической проницаемости для кристаллов АТГС:Mn²⁺. Видно, что в интервале полей $(0,1-6) \cdot 10^4 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$ величины поляризации практически не зависят от напряженности переполяризующего поля. В узком диапазоне полей $(6-7) \cdot 10^4 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$ зависимость $P(E)$ резко возрастает, а в более высоких полях она выходит на насыщение. (а). Кривые $\epsilon_{\text{эф}}(E)$ резко возрастают в интервале полей $(6-7) \cdot 10^4 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$. При дальнейшем увеличении поля наблюдается их спад (б). Аналогичные зависимости $P(E)$ и $\epsilon_{\text{эф}}(E)$ получены и для остальных исследованных кристаллов.

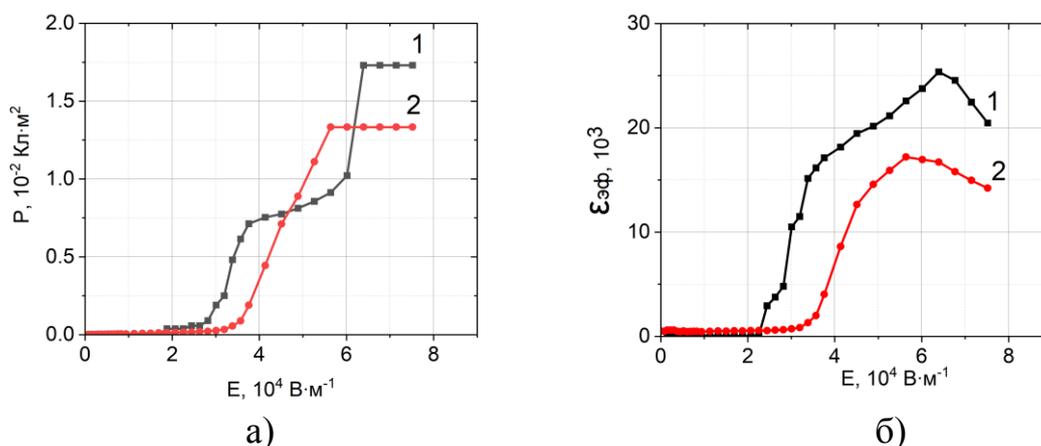


Рис. 1. Полевые зависимости переключаемой поляризации (а) и эффективной диэлектрической проницаемости (б) для кристаллов АТГС:Mn²⁺: 1 – до отжига; 2 – после отжига образца.

Полученные результаты объясняются влиянием примесей, входящих в состав кристалла ТГС. Молекулы L-α аланина в решетке ТГС создают большое число необратимых диполей. Нетрадиционное замещение сульфатной группы $(\text{SO}_4)^{2-}$ на $(\text{PO}_4)^{3-}$ и части глицина на аланин приводит к получению в ТГС устойчивого униполярного состояния.

1. Богомолов А.А. Иванов В.В. Физика сегнетоэлектрических явлений. Тверь 2014.160 с.

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научной аппаратурой и оборудованием Тверского государственного университета.

ВЯЗКОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛАХ ТИТАНАТА БАРИЯ

Большакова Н.Н., Педько Б.Б., Павлов Д.А., Сергеева О.Н.

Тверской государственный университет, Тверь

e-mail: pavlov.dmitru789i@gmail.ru

Интерес к исследованиям сегнетоэлектрических материалов обусловлен наличием спонтанной поляризации, которая зависит от внешних условий. Физические свойства сегнетоэлектриков в значительной степени определяются их дефектной структурой, в частности примесями, вводимыми в кристаллы в процессе их роста. Трансформация доменной структуры при переключении сегнетоэлектрика представляет собой сложный процесс зарождения, роста и слияния множества отдельных доменов. В случае приложения к сегнетокристаллу постоянного электрического поля его поляризация отклоняется от равновесного состояния. Её переход в равновесное состояние происходит в течение определённого времени релаксации, которое связано с диэлектрической вязкостью и напряжённостью приложенного поля соотношением: $\tau = \beta \cdot E^{-1}$.

При приложении к кристаллу переменного поля $E = E_0 \cdot \sin \omega t$ поляризация кристалла осциллирует с той же частотой ω , отставая по фазе на угол φ , тангенс которого равен $\omega \cdot \beta \cdot E_0^{-1} \sqrt{2}$. Зависимость амплитудного значения поляризации от ω и β отражает гистерезисные явления и определяется выражением: $P_0 \cdot (\sqrt{1 + 2\omega^2 \beta^2 E^{-2}})^{-1}$, которое позволяет определить коэффициент диэлектрической вязкости кристалла β [1].

Настоящая работа поставлена с целью получения информации о переключательных и гистерезисных явлениях, а также релаксационных процессах в ниобийсодержащих кристаллах титаната бария. Концентрации примеси в расплаве составляли (0,1; 0,3; 0,9) мол. %. Петли диэлектрического гистерезиса получены по методике Сойлера-Тауэра [2].

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

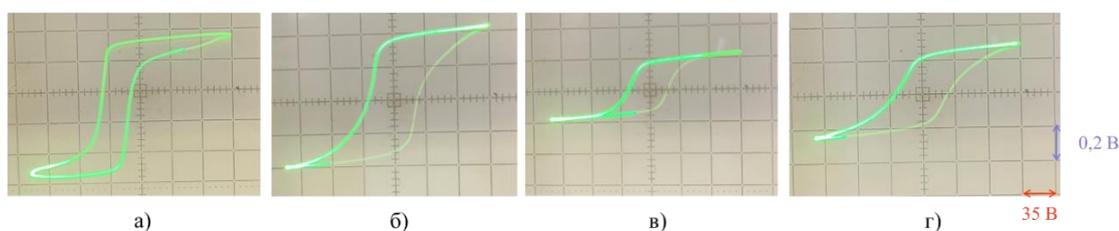


Рис. 1. Осциллограммы петель диэлектрического гистерезиса, полученные для кристаллов $\text{BaTiO}_3: \text{Nb}^{5+}$: а) $C = 0,0$ мол. %; б) 0,1; в) 0,3; г) 0,9.

Коэффициенты β рассчитаны по частным петлям гистерезиса при напряжённости переполяризующего образец поля $96 \cdot 10^3 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$.

Соответствующие результаты для частот 100 Гц и 200 Гц представлены в таблице. Видно, что с увеличением частоты переполяризующего поля коэффициенты диэлектрической вязкости кристаллов существенно уменьшаются. Это можно объяснить выключением доменного механизма на высоких частотах приложенного к образцу переменного поля.

Nb ⁵⁺ C, мол. %	β , В·с·м ⁻¹ , f = 100 Гц	β , В·с·м ⁻¹ , f = 200 Гц
0,0	110	55
0,1	47	16
0,3	87	37
0,9	71	54

На рисунке 1 представлены частотные зависимости переключаемой поляризации (а) и коэффициента диэлектрической вязкости (б) для примесных кристаллов. Видно, что с ростом частоты переполяризующего поля $96 \cdot 10^3$ В·м⁻¹ величины переключаемой поляризации монотонно убывают до частот порядка 500 Гц, коэффициента диэлектрической вязкости – до 200 Гц. С дальнейшим увеличением частоты поля значения поляризации и β остаются практически не измененными, что свидетельствует о выключении доменного механизма из процессов переполяризации кристаллов. Однозначной концентрационной зависимости величин поляризации при этом не прослеживается.

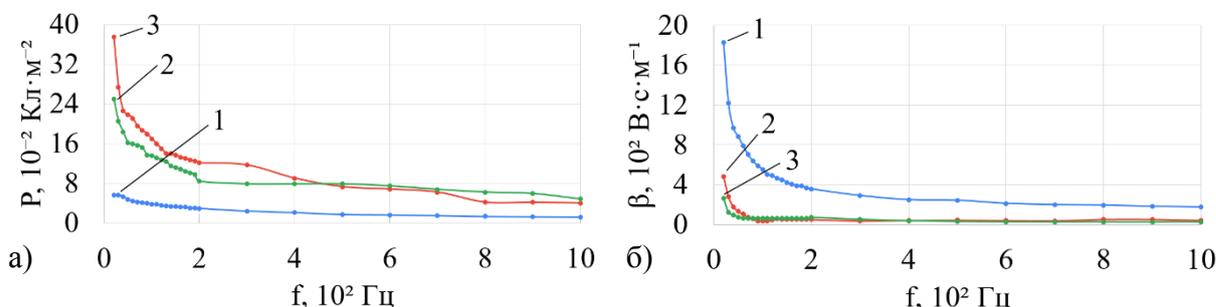


Рис. 1 Частотные зависимости переключаемой поляризации (а) и коэффициента диэлектрической вязкости (б), полученные для ниобийсодержащих кристаллов титаната бария: 1 – C = 0,1 мол. %; 2 – 0,3; 3 – 0,9; E = $96 \cdot 10^3$ В·м⁻¹.

Полученные результаты обусловлены поведением примеси ниобия в кристаллах BaTiO₃. Ионы Nb⁵⁺ замещают ионы Ti⁴⁺, что изменяет ионный состав решетки и влияет на физические свойства кристалла.

1. Рудяк В.М. Процессы переключения в нелинейных кристаллах, М., Наука, 1986. 244 с.
2. Богомолов А.А. Иванов В.В. Физика сегнетоэлектрических явлений. Тверь 2014.160 с

СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ВОДОРОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРОТОКАТЕХОВАЯ КИСЛОТА–МОНОСАХАРИД В РЕАКЦИИ С 2,2'-ДИФЕНИЛ-1-ПИКРИЛГИДРАЗИЛОМ

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

Донецкий государственный университет, химический факультет,
Донецк, Россия

e-mail: bbkatyy@mail.ru

Цель данной работы заключается в исследовании структуры фенольно–сахаридных водородных комплексов природной протокатеховой кислоты (ArOH) с моносахаридами (Sacch), а также их реакционной способности в реакции с радикалом 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом (DPPH[•]) в водных средах с различным уровнем pH.

Для характеристики синергического эффекта использовали параметры, определенные по начальной скорости реакции фенолов, сахаридов и их смесей с DPPH[•] методом фотоколориметрии:

1) SE_{max} – усиление антирадикального действия смеси по сравнению с аддитивным действием фенола и углевода;

2) S – усиление антирадикального действия смеси по сравнению с действием протокатеховой кислоты, взятой в концентрации, равной сумме концентраций фенола и сахараида в смеси.

Установлено (Таблица 1), что в кислых средах бинарные композиции протокатеховой кислоты с моносахаридами (галактозой, маннозой) проявляют выраженный антирадикальный синергический эффект в реакции с 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом.

Таблица 1. Эффекты синергизма (SE_{max} и S) бинарных композиций протокатеховая кислота–моносахарид в реакции с DPPH[•] в водных средах с разным pH

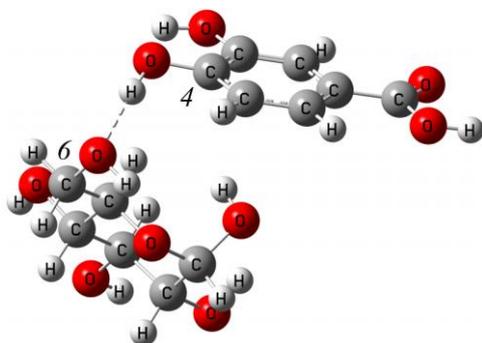
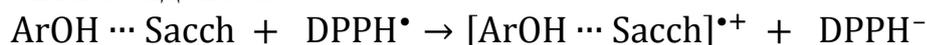
Моносахарид	pH = 2		pH = 7.35		pH = 9	
	SE_{max} , %	S	SE_{max} , %	S	SE_{max} , %	S
глюкоза	23.2±0.9	0.86	9.8±0.4	0.77	4.51±0.18	0.73
галактоза	58.0±1.7	1.11	18.4±0.7	0.83	4.90±0.19	0.73
манноза	41.3±1.4	1.05	12.0±0.4	0.78	4.51±0.18	0.73
фруктоза	24.9±0.9	0.87	9.9±0.3	0.77	3.69±0.11	0.73
сорбоза	28.4±0.9	0.90	8.2±0.3	0.76	3.80±0.11	0.73
арабиноза	17.7±0.7	0.82	3.9±0.12	0.73	1.02±0.05	0.71
ксилоза	21.0±0.8	0.85	5.1±0.2	0.74	1.81±0.06	0.71
рибоза	7.8±0.3	0.75	3.50±0.12	0.72	-(2.09±0.06)	0.69

Примечание. Соотношение фенол–сахарид в растворе 70:30 об% с суммарной концентрацией смеси в буфере с pH 2 – 5×10^{-3} моль/л, в буфере с pH 7.35 – 5×10^{-5} моль/л, в буфере с pH 9 – 3×10^{-5} моль/л.

Однако величина синергического эффекта снижается в среднем в 2–3 раза при переходе к нейтральному буферному раствору с pH 7.35. Дальнейший рост pH среды до 9 приводит либо к практически полному нивелированию антирадикального синергизма в исследованных фенольно–

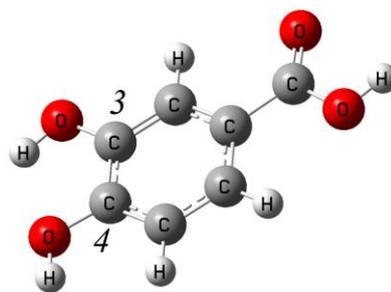
сахаридных смесях, либо к появлению эффекта антагонизма как для композиции с рибозой.

Методами ЯМР-спектроскопии, разностной УФ-спектроскопии и теории функционала плотности показано, что механизм синергизма заключается в образовании межмолекулярных водородных комплексов фенол-моносахарид, с восстановительными свойствами выше, чем у фенолкарбоновой кислоты. Комплексы донорного и донорно-акцепторного типов имеют энергии ионизации ниже, чем у протокатеховой кислоты и, соответственно, активнее взаимодействуют с радикалом по сравнению с исходным антиоксидантом.



ArOH...Sacch

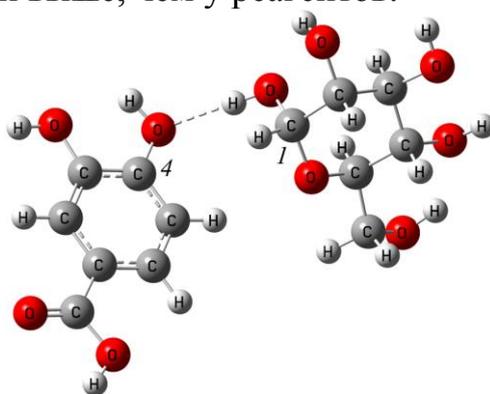
($E_I=5.84$)



ArOH

($E_I=6.08$)

Менее реакционноспособны акцепторные ион-молекулярные комплексы с энергиями ионизации выше, чем у реагентов.



ArOH...Sacc

($E_I=6.16$)

Синергизм, установленный в фенольно-сахаридных смесях, вызывает особый интерес, так как подразумевает достижение многоцелевого терапевтического эффекта при использовании меньшего количества компонентов смеси, а также снижение числа побочных реакций.

ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕНЗОРА УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ ФАЗЫ ЛАВЕСА $\text{Fe}_6\text{Nb}_4\text{Al}_2$ СО СТРУКТУРОЙ C14

*Васильев Д.А.*¹, *Ихсанов Р.Ш.*², *Железный М.В.*^{1,3}, *Карцев А.И.*^{3,4}.

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

²ВШЭ, Московский институт электроники и математики, Москва

³Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

⁴Вычислительный центр ДВО РАН, Хабаровск, Россия

e-mail: dvasilyev@imet.ac.ru; vasilyev-d@yandex.ru

Фазы Лавеса – интерметаллические соединения, имеющие химический состав типа A_2B – в настоящее время привлекают большое внимание ученых и технологов для использования в качестве упрочняющих соединений в дисперсионно-упрочненных жаропрочных сплавах. Механизмы дисперсионного упрочнения фазами Лавеса были подтверждены в аустенитных жаропрочных сталях и жаропрочных сплавах, созданных на основе сплава Fe–Ni. Кроме того, предпринимаются попытки создания ферритных жаропрочных сталей, упрочненных фазами Лавеса [1].

Гексагональная Лавес фаза Fe_2Nb со структурой C14 имеет большую область растворимости. Недавно было экспериментально подтверждено, что добавление алюминия в фазу Лавеса увеличивает температуру инвариантного равновесия с α -Fe до 1000°C [2]. Это обстоятельство может увеличить рабочую температуру ТВЭЛа ядерного реактора примерно на 50 градусов, что, в свою очередь, должно вызвать увеличение КПД ядерных реакторов примерно на 1÷1.5%.

Чтобы понять, как использовать фазы Лавеса Fe_2Nb для упрочнения сталей и суперсплавов при высоких температурах, в настоящей работе была предпринята попытка расчета термодинамических свойств фазы Лавеса $\text{Fe}_6\text{Nb}_4\text{Al}_2$ со структурой C14. Для этого были рассчитаны C_{ij} – коэффициенты тензора упругости этого сплава. Коэффициенты тензора упругости рассчитывались через изменения полных энергий $\Delta E(\delta)$, зависящих от приложенных деформаций δ , соответствующих различным типам искажений D_i кристаллической решетки [5-7].

Расчеты в настоящей работе проводились с помощью программы WIEN2k [3] методом полного потенциала линейаризованных плоских волн [4]. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось с помощью Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) функционала в обобщенном градиентном приближении (GGA).

В Табл. 1 приведены коэффициенты тензора упругости соединения $\text{Fe}_6\text{Nb}_4\text{Al}_2$, которые были рассчитаны с помощью применения матриц искажений к кристаллической решетке по методике, описанной в работах [5-7].

Таблица 1.

Коэффициенты C_{ij} тензора упругости (в ГПа) для интерметаллида $\text{Fe}_6\text{Nb}_4\text{Al}_2$ со структурой C14 Лавес фазы, рассчитанные для основного состояния ($T = 0 \text{ K}$).

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
$\text{Fe}_6\text{Nb}_4\text{Al}_2$	383.4	124.5	88.4	324.3	88.4

Как видно из Табл. 1, C_{ij} удовлетворяют критерию механической стабильности для гексагональных кристаллов при нулевом давлении [8]

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

и, как следствие, $\text{Fe}_6\text{Nb}_4\text{Al}_2$ является механически стабильным. Величины коэффициентов упругости C_{11} и C_{33} отражают жесткость материала при изменении основных нагрузок, значение 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 тот факт, что его сжатие при одноосном напряжении вдоль осей a - или c - может быть затруднено. Из полученных C_{ij} для монокристалла, с помощью приближения Voigt-Reuss-Hill были рассчитаны коэффициенты упругости для поликристаллов: объемный модуль B , сдвиговой модуль G , модуль Юнга E и коэффициент Пуассона ν , которые представлены в Табл. 2.

Таблица 2.

Объемный модуль B , сдвиговой модуль G , модуль Юнга E (ГПа) и коэффициент Пуассона ν , рассчитанные для поликристаллического соединения $\text{Fe}_6\text{Nb}_4\text{Al}_2$.

	B_V	B_R	B	G_V	G_R	G	E	ν	B/G
$\text{Fe}_6\text{Nb}_4\text{Al}_2$	188.2	185.7	186.9	113.9	98.7	106.3	268.1	0.26	1.76

Список литературы

1. Kuhn B. et al. // Materials Science and Engineering A, 2014, 594 p.372-380.
2. He C., Qin Y., Stein F. //J. Phase Equilib. Diffus., 2017, 38, p. 771-787.
3. Blaha P., Schwarz K., Tran F., Laskowski R., Madsen G.K.H. and Marks L.D. // J. Chem. Phys. 2020. 152, p. 074101.
4. Blöchl P. E. //Phys. Rev. B, 1994, 50 (24) pp.17953-17979.
5. Vasilyev D. // Physica B: Condensed Matter. 2021. 621, p. 413307.
6. Vasilyev D. // Phys. Status Solidi B. 2023. 260, p. 2200222.
7. Vasilyev D. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2024, 26, pp. 3482-3499.
8. Nye J.F. Physical Properties of Crystals. Oxford: Clarendon Press, 1964.

НОНВАРИАНТНЫЕ СОСТАВЫ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Вердиева З.Н.¹, Вердиев Н.Н.¹, Кондратюк И.М.^{1,2}, Мурадова Л.С.¹,
Магомедов М.М.¹

¹Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики - филиал
объединенного института высоких температур РАН, Махачкала

²Медицинский университет Реавиз, Самара

e-mail: verdieva.z@mail.ru

Высокотемпературные теплоносители и теплоаккумуляторы востребованы в атомной энергетике для поддержания заданного температурного режима реакций, протекающих в ядерных реакторах, в гелиоэнергетике – для обеспечения бесперебойной выработки и подачи электроэнергии потребителю [1]. Такие материалы должны быть безопасными, легкодоступными и обладать высокими значениями энтальпий фазовых превращений. Наиболее приемлемыми для этих целей являются солевые эвтектические смеси из галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Цель работы заключалась в анализе теплофизических свойств эвтектических составов элементов ограничения пятикомпонентной системы из фторидов ряда щелочных, щелочноземельных металлов и выявлении наиболее энергоёмких эвтектических смесей, способных аккумулировать максимальное количество тепловой энергии.

В работе приведены данные по температурам плавления и теплофизические характеристики эвтектических смесей 10 трехкомпонентных систем, являющиеся элементами ограничения исследуемого объекта – системы Li,Na,K,Ca,Ba|F, а также результаты последующего теоретического анализа и экспериментальные данные по определению фазовых равновесий. Исследования проведены с использованием дифференциального термического, дифференциального сканирующего калориметрического и рентгенофазового методов физико-химического анализа.

Элементами ограничения малой мерности системы Li,Na,K,Ca,Ba|F являются: пять индивидуальных солей, два бинарных соединения конгруэнтного (KCaF_3), инконгруэнтного (LiBaF_3) плавления, десять двух-, десять трех- и пять четырехкомпонентных систем (рис. 1). С использованием математического аппарата теории графов выявлены симплексы системы, а также скрытый секущий элемент $\text{KCaF}_3 - \text{LiBaF}_3$. На основе на данных о трехкомпонентных системах составлено логическое уравнение, представляющее собой произведение несмежных пар символов вершин системы. Логическое уравнение решено с использованием законов булевой алгебры и закона поглощения. В результате установлено, что система разбивается на четыре пентатопа, которые объединены четырьмя секущими тетраэдрами. Из выявленного набора секущих тетраэдров и пентатопов сформировано фазовое дерево, имеющее циклическое строение. Это

объясняется тем, что в четырехкомпонентной системе Li,K,Ca,Ba||F огранения образуется скрытое секущее $\text{KCaF}_3 - \text{LiBaF}_3$, не отображающее на развертке граневых элементов. Данные по температурам плавлений 10 двух-, 10 трех- и 5 четырехкомпонентным системам приведены представлены на рис. 2. На основании рисунка 2 можно сделать вывод о диапазонах температур составов, реализуемых на основе компонентов системы Li, Na, K, Ca, Ba||F.

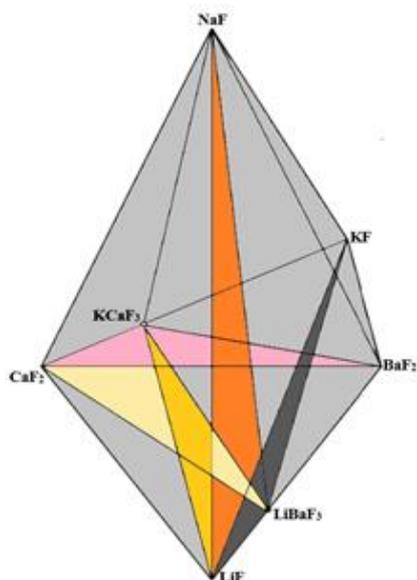


Рис. 1. Диаграмма составов системы Li,Na,K,Ca,Ba||F

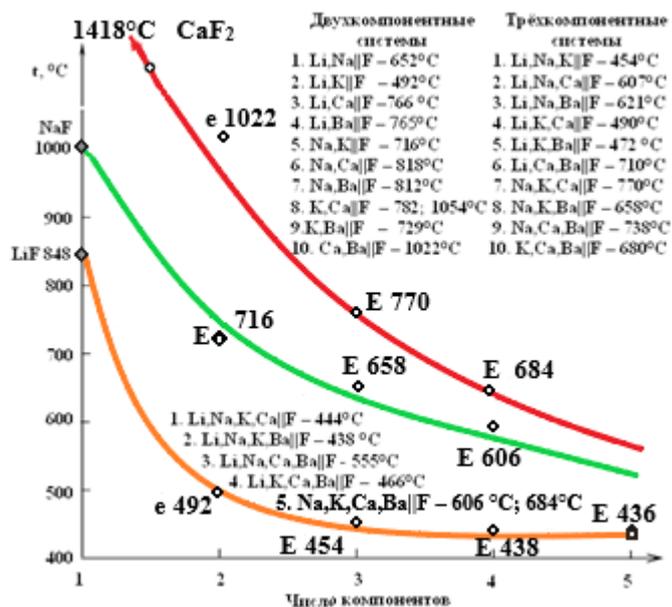


Рис. 2. Изменение температур плавления эвтектик в пентатопе системы Li,Na,K,Ca,Ba||F

Из обзора и последующего анализа граневых элементов системы Li,Na,K,Ca,Ba//F, следует, что в литературных источниках нет информации по теплофизическим свойствам эвтектических смесей трехкомпонентных систем. Для восстановления этого пробела нами методом ДСК определены энтальпии плавления всех 10 трехкомпонентных систем. Они находятся в пределах 226,7 - 546 кДж/кг.

Проведен анализ систем меньшей мерности, составляющих пятикомпонентную систему из фторидов натрия, калия, кальция и бария. Выявлены наиболее энергоёмкие невариантные составы, которые могут быть использованы в качестве теплоносителей, теплоаккумуляторов в устройствах, предназначенных для аккумулирования тепловой энергии, а также электролитов химических источников тока и флюсов для электросварки цветных металлов.

Список литературы:

1. Вердиева З.Н.. Фазовые равновесия в системах с участием галогенидов, сульфатов щелочных и щелочноземельных элементов: Автореф. дис ... канд. хим. наук: 02.00.04. Тверь, 2019. 24 с.

ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕЗЕМНОГО НАНОПОЛНИТЕЛЯ НА РАЗЛИЧНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Верескун А.Д., Лыга Р.И., Михальчук В.М., Мальцева Н.А., Чабак И.Е.

Донецкий государственный университет, Донецк

e-mail: nastyave22@gmail.com

Во время термического старения эпоксидных полимеров происходят окисление и молекулярная перегруппировка в поверхностном слое образцов, что приводит не только к изменению цвета, но и к новому высокотемпературному пику тангенса механических потерь [1]. Термическое старение полимера снижает деформацию разрыва, а модуль потерь увеличивает.

Добавление наночастиц SiO_2 приводит к получению более термостойких композитов. Твердые частицы кремнезема упрочняют, укрепляют и защищают от старения эпоксидную матрицу [2]. Диоксид кремния, полученный золь-гель методом, уже при концентрациях в несколько массовых процентов способен заметно повысить ударную вязкость эпоксидного полимера. Частицы кремнезема могут образовывать химическую связь с эпоксидной матрицей, повышая модуль упругости полимера и температуру стеклования.

В данном исследовании изучали влияние нанокремнезема, синтезированного *in situ* золь-гель технологией, на теплофизические и другие свойства эпоксидных композитов аминного отверждения. Установлено, что такой наполнитель способен оказывать и пластифицирующее, и армирующее действие на эпоксидно-аминную полимерную матрицу. Первый тип влияния, как правило, наблюдается при более высоких концентрациях SiO_2 , когда в реакционной системе образуется, соответственно, немалое количество продуктов гидролиза и поликонденсации прекурсора – тетраэтоксисилана (воды и этилового спирта). Армирование эпоксидной матрицы проявляется уже при минимальной степени наполнения композитов: значительно уменьшается предельная относительная деформация образцов и на порядок снижается их скорость деформации (рис. 1). Такой эффект авторы исследования поясняют образованием полисилоксановой трехмерной сетки, которая формируется быстрее, чем органическая полимерная матрица композитов.

Введение диоксида кремния, синтезированного непосредственно в среде полимерного связующего, положительно влияет на устойчивость эпоксидных композитов к внешним факторам агрессивного воздействия. Исследования термоокислительной деструкции эпоксидно-кремнеземных композитов аминного отверждения показали, что нанонаполнитель SiO_2 ингибирует процессы, протекающие в композитах в изотермических и неизотермических условиях. Кремнезем в составе полимеров заметно снижает энергию активации высокотемпературного окисления кислородом (рис. 2), а также

основной (самой быстрой) стадии неизотермической термоокислительной деградации.

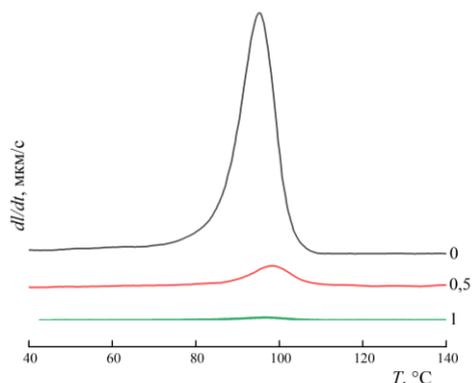


Рис. 1. Скорость деформации пленочных образцов УП-650Т/Ancamine 2579/SiO₂, при растягивающей нагрузке. $w(\text{SiO}_2)$, масс. %: 0; 0,5; 1.

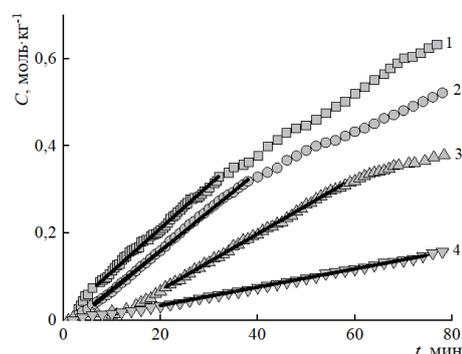


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода полимером и композитами при 180 °С. $w(\text{SiO}_2)$, масс. %: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10.

Эпоксидно-кремнеземные композиты также продемонстрировали способность ингибировать коррозионные процессы металлов. Получены тонкие пленочные покрытия на поверхности алюминиевого сплава Д16, обладающие достаточно высоким антикоррозионным сопротивлением. Дополнительные возможности создания защитных покрытий для металлических поверхностей открываются при дополнительном введении ингибиторов коррозии в состав композитных покрытий.

Работа выполнена в рамках государственного задания (шифр научно-исследовательской работы FRRE-2023-0006, регистрационный номер 124012400357-1).

Список литературы:

1. Morsch S., Liu Y., Lyon S.B., Gibbon S.R., Gabriele B., Malanin M., Eichhorn K.-J. // *Polymer Degradation and Stability*. 2020. Vol. 176. 109147. P. 1-11.
2. Ai J., Cheng W., Wang P. // *Journal of Applied Polymer Science*. 2021. Vol. 138. N. 18. P. 1-11.

СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ Cu(II)

Вокурова Д.А., Никифорова Т.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново

e-mail: fresh-limon@mail.ru

Введение. Ежегодно в мире образуются тонны отходов агропромышленного комплекса, приводящие к возникновению экологически важной проблемы – загрязнению окружающей среды [1-2]. В современных условиях приоритетной задачей является создание эффективных и экологически безопасных методов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. С учетом того, что методы очистки, существующие в настоящее время, мало эффективны [3], в качестве экономически устойчивой технологии для очистки сточных вод стали использовать сорбционный метод. Многочисленные исследования целлюлозы направлены на получение биоразлагаемых, возобновляемых и недорогих сорбентов для очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов [4-5]. Целлюлозосодержащие сорбенты проявляют селективность, легко регенерируются, обладают развитой поверхностью, что обуславливает сорбционные свойства в водно-органических средах [6]. Поскольку сорбенты на основе целлюлозы уступают по сорбционной емкости промышленным ионообменным смолам, для широкого применения в системах сорбционной очистки их необходимо модифицировать. Углеродные нанотрубки представляют собой трубку с диаметром около нанометра и длиной несколько десятков микрон, образующуюся при термическом распылении графитового электрода в плазме дугового разряда, горящей в атмосфере гелия [7].

Таким образом, цель работы состояла в подборе условий модификации хлопковой целлюлозы углеродными нанотрубками (далее УНТ) и изучении функциональных свойств полученного сорбента по отношению к ионам меди.

Экспериментальная часть. Для улучшения сорбционных свойств хлопковой целлюлозы проводили ее химическое модифицирование согласно [8-9]. Концентрацию ионов Cu(II) в растворе CuSO_4 до и после сорбции нативной целлюлозой и целлюлозой, модифицированной УНТ, определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе 210VGP.

Результаты и их обсуждение.

Для определения максимальной сорбционной емкости исходной целлюлозы и целлюлозы, модифицированной углеродными нанотрубками, были получены изотермы сорбции ионов Cu(II) из водного раствора сульфата меди. Линеаризация изотермы сорбции позволяет графически определить в уравнении Ленгмюра величину максимальной адсорбционной емкости (A_∞) и константы Ленгмюра (K) из опытных данных по распределению исследуемого сорбата в гетерофазной системе водный раствор – сорбент.

Результаты обработки изотерм сорбции ионов Cu(II) по модели Ленгмюра по представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры обработки изотерм сорбции ионов Cu(II) по модели Ленгмюра методом наименьших квадратов

Сорбент	$1/A_{\infty} \cdot K$	$1/A_{\infty}$	Коэффициент корреляции	A_{∞} , моль/кг
Исходная целлюлоза	$3,44 \pm 0,003$	$1,724 \pm 0,001$	0,999	0,58
Модифицированная целлюлоза	$0,09 \pm 0,0001$	$0,2959 \pm 0,0001$	0,999	3,38

Выводы.

1. Разработан новый способ получения сорбента путем модификации целлюлозы углеродными нанотрубками «Таунит – М».
2. Экспериментальные изотермы сорбции ионов Cu^{2+} обработаны в рамках модели Ленгмюра. Установлено, что максимальная сорбционная емкость модифицированной целлюлозы составляет 3,38 моль/кг, что в 6 раз выше по сравнению с нативной целлюлозой (0,58 моль/кг).
5. Разработанный сорбент может быть предложен в качестве альтернативы промышленным катионитам для доочистки водных растворов от ионов тяжелых металлов.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)

Список литературы:

1. Рогозин М.Ю., Бекетова Е.А. // Молодой ученый. 2018. №25 (211). С. 1 – 4.
2. Lindholm-Lehto, P. C. // BioResources. 2019. №14(2). pp. 4952–4995.
3. Селюкова С.В. // Достижения науки и техники АПК. 2020. Т.34. №8. С. 85 – 93.
4. Nikiforova T. E., Kozlov V. A., Islyaikin M. K. // Canadian Journal of Chemistry. 2019. Vol. 97. Iss. 8. P. 621–628.
5. Семенов А.Ф., Либерман Е.Ю., Колесников В.А. // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т.34. №4. С. 83 – 86
6. Li M., Zhang S., Cui S, Qin K., Zhamg Y., Li P., Cao Q., Xiao H., Zeng Q. // Separation and Purification Technology. 2021. Vol.277. P.1-12.
7. Балыева К. Н. // Юный ученый. 2017. № 4 (13). — С. 44-46.
8. Nduka J.K. // Int. J. Chem. Eng. 2012. Vol. 12. P. 61 – 67.
9. Вокурова Д.А., Никифорова Т.Е. // От химии к технологии: шаг за шагом. 2024. Т.5. Вып.1. С.48-57.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНОГО ОРТОФЕРРИТА МАРГАНЦА

Волков А.С.¹, Томина Е.В.^{1,2}

¹Воронежский государственный университет, Воронеж

²Воронежский государственный лесотехнический университет, Воронеж

e-mail: volkov20082000@mail.ru

Наноразмерные ферриты являются мультифункциональными материалами, проявляющими среди прочих свойств и высокую каталитическую активность в фентоноподобных реакциях [1]. В данном исследовании протестирована каталитическая активность наноразмерного ортоферрита марганца в реакции окислительной деструкции красителя метиленового синего пероксидом водорода. Эксперимент проводили при дневном освещении и при ультрафиолетовом облучении с $\lambda=270$ нм (УФ-лампа LightBest UVC, 25 Вт). Аналогичный эксперимент был проведен без участия катализатора. Оценка константы скорости проводилась путем линейризации кинетических зависимостей в координатах ($C=f(t)$, $\ln C=f(t)$, $C^{-1}=f(t)$, $C^{-2}=f(t)$).

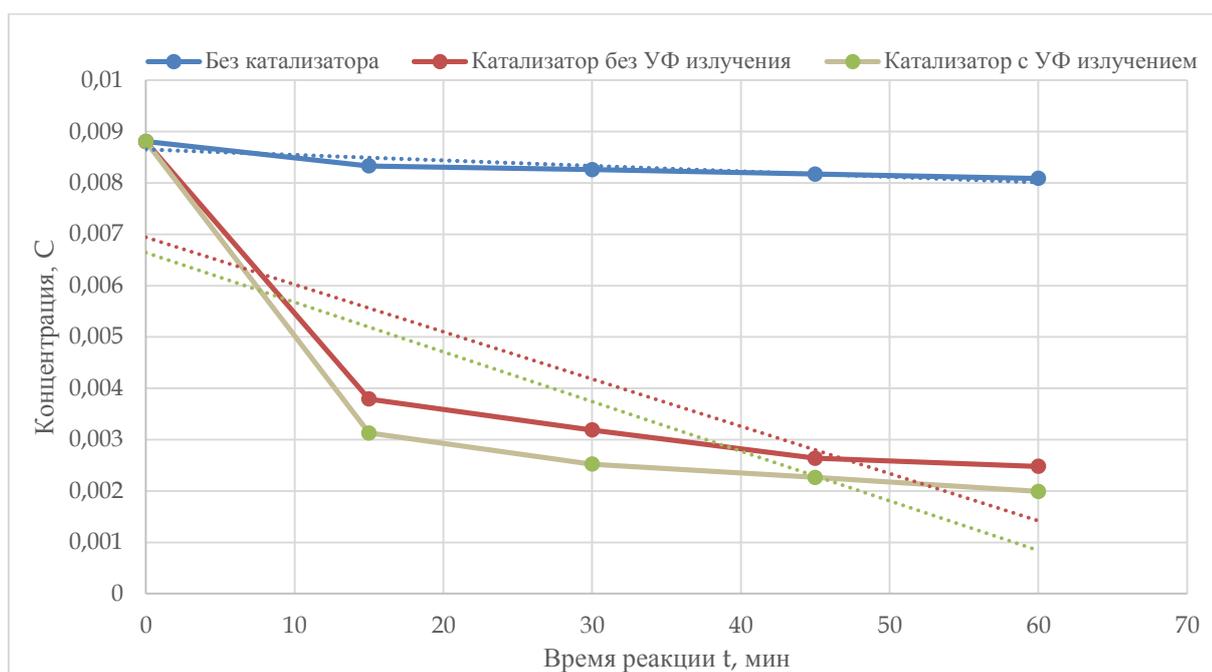


Рис. 1. Зависимость концентрации красителя от времени реакции ($C=f(t)$).

Для реакции без катализатора кинетическая кривая близка к прямолинейной зависимости в координатах $C - t$, что позволяет предположить псевдонулевой порядок реакции. Для реакции окисления красителя в присутствии катализатора $MnFeO_3$ при дневном свете кинетическая кривая лучше всего аппроксимируется прямой в координатах $C^{-2}=f(t)$, поэтому можно говорить о псевдо-третьем порядке реакции по данному компоненту. Этот порядок

реакции сохраняется и при протекании реакции окислительной деструкции метиленового синего с участием MnFeO_3 при УФ излучении.

Константа скорости реакции окисления красителя без феррита марганца равна $k_1=0,0004 \text{ мин}^{-1}$, в присутствии катализатора MnFeO_3 при УФ облучении - $k_2=0,022 \text{ с}^{-1}$, с катализатором при дневном освещении - $k_3=0,019 \text{ с}^{-1}$.

УФ излучение несколько увеличивает константу скорости реакции, также как и степень деструкции красителя (R). Для реакции с катализатором при дневном свете степень деструкции составляет 71,8%, а с УФ излучением она возрастает до 77,4%. В отсутствие феррита марганца степень деструкции метиленового синего низка и составляет 8,18%.

Таким образом, можно говорить о реальных перспективах использования MnFeO_3 в качестве катализатора реакций разложения различных органических токсикантов. Для удешевления материала катализатора представляется перспективным получение нанокompозита на основе доступного алюмосиликатного сорбента с участием ортоферрита [2] марганца с целью использования одновременно и катализа, и сорбции для очистки сточных вод с загрязнителями органической природы.

Список литературы:

1. Single-step solution combustion synthesis of magnetically soft NiFe_2O_4 nanopowders with controllable parameters – Martinson K.D., Cherepkova I.A., Panteleev I.B., Popkov V.I. // St. Petersburg: Saint Petersburg State Institute of Technology. –2019. – Vol. 28, No 4. –P. 266–270.
2. Физико-химические характеристики нанокompозитного сорбента нонтронит/ CoFe_2O_4 – Ходосова Н.А. [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. –2021. – Т. 21, No 4. – С. 520-529.

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ЧЕТВЕРНОЙ Ag-Cu-Ni-Sn И ОБРАЗУЮЩИХ ЕЕ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ: ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ, КРИТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, ПРОГНОЗ, МОДЕЛИРОВАНИЕ

Воробьева В.П., Зеленая А.Э., Луцык В.И., Парфенова М.Д.
Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ
e-mail: vvorobjeva@mail.ru

Среди систем - возможных кандидатов для замены свинцовых припоев, особо выделяют систему Sn-Ag-Cu-Ni-Au [1], поскольку наиболее многообещающими являются припои, основанные на сплавах системы Ag-Cu-Sn. При этом покрытия из Au используются для защиты проводящих поверхностей от окисления, а Ni часто применяется в качестве диффузионного барьерного слоя между бессвинцовыми припоями и подложками. По этим причинам для фазовых диаграмм тройных систем, образующих четырехкомпонентную систему Ag-Cu-Ni-Sn: подробно рассмотрено их геометрическое строение, включая твердофазные области и, в том числе, происходящие в них полиморфные трансформации; построены пространственные (3D) компьютерные модели (например, [2] для Ag-Cu-Ni); обнаружены и критически обработаны противоречия в описаниях соответствующих фазовых диаграмм [3, 4].

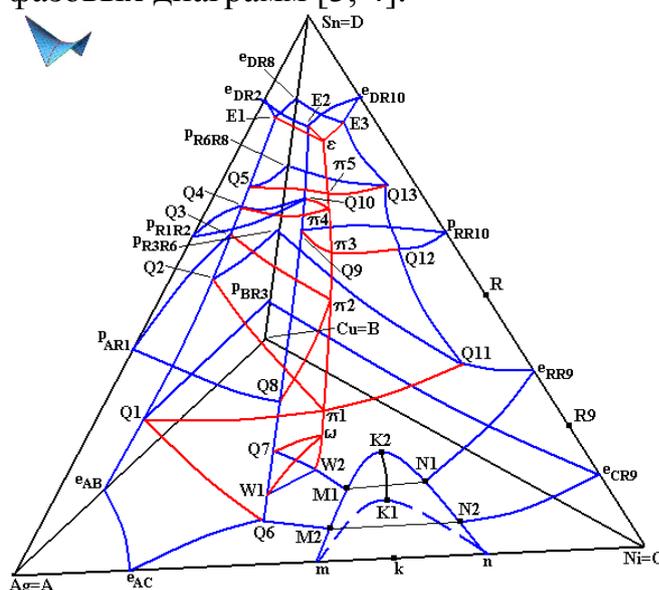


Рис. 1. Проекция прототипа гиперповерхностей ликвидуса системы Ag-Cu-Ni-Sn (A-B-C-D).

Для четверной системы Ag-Cu-Ni-Sn выведена возможная схема фазовых реакций с участием расплава, следуя которой, можно предположить наличие области расслаивания жидкости, внутреннего поля низкотемпературной полиморфной модификации соединения Ni_3Sn и 11-ти гиперповерхностей ликвидуса: Ag, Sn, твердого раствора Cu(Ni), а также бинарных соединений Ag_4Sn , Ag_3Sn , Cu_3Sn , Ni_3Sn_4 , Ni_3Sn_2 и полиморфной модификации Cu_6Sn_5 (рис. 1). Предполагается выполнение семи

нонвариантных превращений: эвтектического (ϵ), полиморфного превращения (ω) между аллотропными формами Ni_3Sn_2 и пяти - квазивертектического типа (π) (рис. 2).

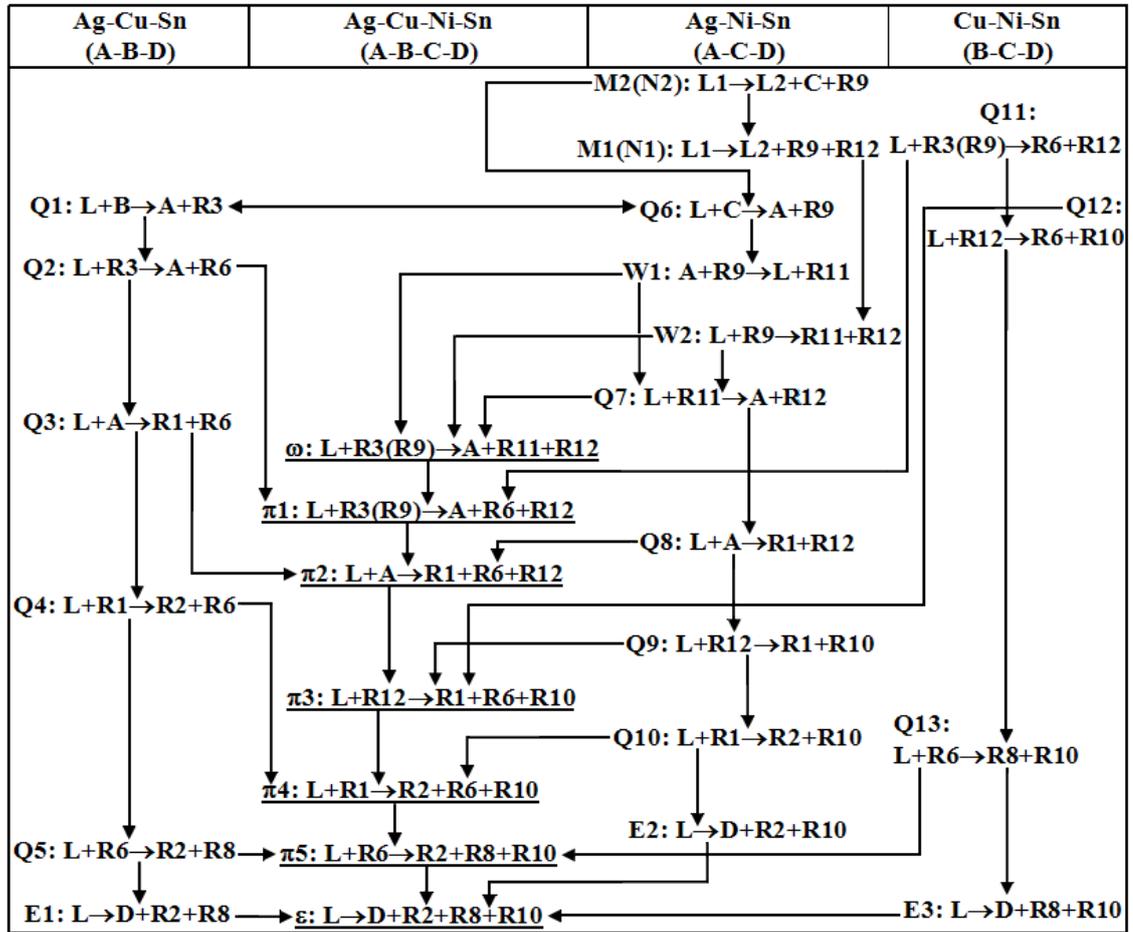


Рис. 2. Прогнозируемая схема фазовых реакций системы Ag-Cu-Ni-Sn (A-B-C-D) с соединениями Ag_4Sn (R1), Ag_3Sn (R2), β -фаза (R3), $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ (R4), $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ (R5), Cu_3Sn (R6), Ni_3Sn (R10), Ni_3Sn_2 (R12), Cu_6Sn_5 (R7) и Ni_3Sn (R9) и их соответствующие полиморфные модификации (R8) и (R11).

Исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН Институт физического материаловедения СО РАН, проект № 0270-2024-0013.

Список литературы:

1. Liu X. J., Ohnuma I., Wang C.P. et al // Journal of Electronic Materials. 2003. V. 32. No 11. P. 1265-1272.
2. Vorob'eva V.P., Lutsyk V.I., Parfenova M.D. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2023. V. 68. No 1. P. 69-77.
3. COST Action 531 - Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering. Brno: Vydavatelstvi KNIHAR, 2008. V. 1. 289 pp.
4. COST Action MP0602 - Handbook of High-Temperature Lead-Free Solders - Atlas of Phase Diagrams. Brno: K-economy and Tiskárna Helbich, 2012. Vol. 1, Vol. 2.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАПЫЛЕНИЯ
ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ
ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ МИШЕНИ ИЗ
ЖЕЛЕЗА В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА**

Воропай Е.С., Ермалицкая К.Ф., Красноперов Н.Н., Зажогин А.П.

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,

e-mail: zajogin_an@mail.ru

Исследования и разработка твердотельных газовых сенсоров вызывают огромный интерес благодаря широкому применению в газоаналитических приборах. Потребность в портативном и стационарном газоаналитическом оборудовании продиктована необходимостью обеспечения личной безопасности персонала и безопасности технологических процессов в различных отраслях промышленности. Fe_2O_3 , MnO_2 , CoO и CuO относятся к числу катализаторов с высокой активностью в процессах окисления аммиака. Согласно полученным в ряде работ результатам снижение активности исследуемых оксидов в окислении аммиака соответствует следующему порядку: $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2 > \text{NiO} > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{CuO} > \text{MoO}_3$ (температура эксперимента 350°C).

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

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

Исследования процессов напыления от интервала между импульсами показали, что при интервалах от 0 до 4 мкс железо хорошо распыляется, но напыления пленки практически не наблюдается. С увеличением интервала наблюдается заметный рост пленки, особенно заметный в интервалах от 8 до 15 мкс. При дальнейшем увеличении интервала качество пленки существенно ухудшается.

В настоящей работе исследована динамика процессов образования атомов и ионов Fe при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на мишень при энергии импульсов 43 мДж и интервале между импульсами 10 мкс.

Результаты исследований по зависимости интенсивности линий атомов железа Fe 1 (407,174 нм) и Fe 2 (386,552 нм) с различными энергиями

возбуждения для угла воздействия лазерных импульсов 50 градусов на мишень приведены на рис. 1а. На рис. 1 б приведены графики зависимости скорости поступления материала (интенсивность линий) от количества импульсов и углов. Толщина пластинки железа 0,23 мм. Изменяя угол и количество лазерных импульсов в серии возможно целенаправленно менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленок.

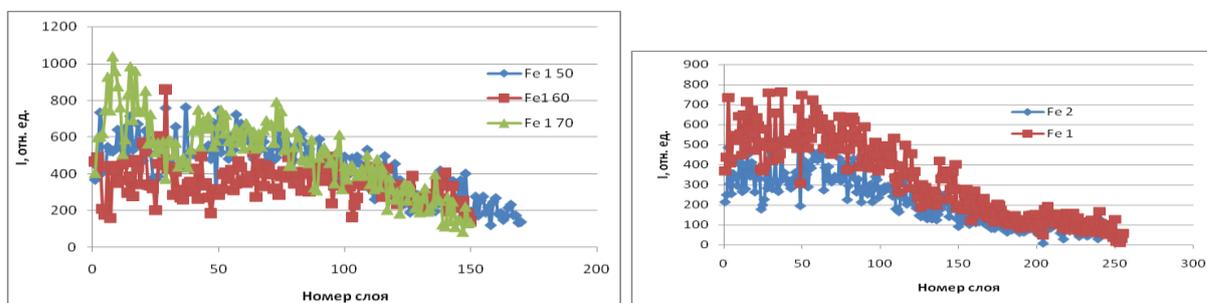


Рис. 1. Зависимость интенсивности линии Fe 1: а – от угла; б - Fe 1 и Fe 2 от количества импульсов для угла 50 градусов

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок. Напыление на поверхность фольгированного стеклотекстолита, с вытравленными полосками, шириной 300 мкм, наночастиц оксидов железа проводилось при воздействии серии из 150 сдвоенных лазерных импульсов на мишень, установленную под углом 50 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия импульсов излучения 43 мДж, интервал между импульсами 10 мкс.

Изображения поверхности образца с напыленной пленкой и изображения пленки на поверхности стекла, увеличенные с помощью микроскопа Микмед в 200 раз, приведены на рис. 2

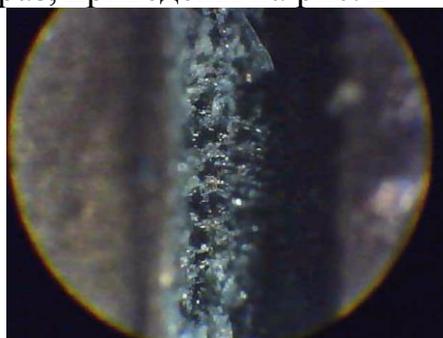


Рис. 2. Изображение поверхности мишени после напыления оксидов железа

Как видно на рисунке полоска заполнена различными цветными оксидами железа, Средний размер шариков составляет примерно 1-2 мкм. На боковой поверхности медной подложки видны шарообразные кластеры разного цвета.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАПЫЛЕНИЯ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ ОКСИДОВ ТИТАНА И БАРИЯ ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ КЕРАМИКИ $BaTiO_3$ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Воропай Е.С., Ермалицкая К.Ф., Красноперов Н.Н., Зажогин А.П.

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,

e-mail: zajogin_an@mail.ru

Интерес к оксиду титана связан с его уникальными каталитическими свойствами, в частности с тем, что на поверхности пленки оксида титана многие токсичные соединения при воздействии ультрафиолетового излучения могут быть разложены до CO_2 и H_2O [1]. При этом допирование исходной структуры оксида титана атомами Ba, Fe и др. может существенно изменить каталитические свойства такой пленки [1]. С другой стороны, достижение активного взаимодействия молекул газов со стенками пор мембраны может привести как к более эффективной очистке газов, так и к возможности детектирования опасных газов [2]. Возможность использования композитов $TiO_2 - MoO_3$ для детектирования дозрывных концентраций водорода и угарного газа была продемонстрирована в [2], при этом диоксид титана, являющийся основой таких композитов, обеспечивает высокую термическую стабильность газочувствительного материала.

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

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

Исследования процессов напыления от интервала между импульсами показали, что при интервалах от 0 до 6 мкс титанатбария распыляется, но напыления пленки практически не наблюдается. С увеличением интервала наблюдается заметный рост пленки, особенно заметный в интервалах от 8 до 15 мкс. При дальнейшем увеличении интервала качество пленки существенно ухудшается.

В настоящей работе исследована динамика процессов образования атомов и ионов Ti и Ba при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на мишень из конденсаторной керамики $BaTiO_3$ при энергии импульсов 43 мДж и интервале между импульсами 10 мкс.

Результаты исследований по зависимости интенсивности линий атомов Ti I (388,289 нм) и ионов Ba II (455,404 нм) с различными энергиями возбуждения для различных углов воздействия лазерных импульсов на мишень приведены на рис. 2а. на рис. 2 б приведены графики зависимости скорости поступления материала (интенсивность линии Ti I) от количества импульсов и угла. Изменяя количество лазерных импульсов в серии и угла воздействия лазерного луча на мишень возможно целенаправленно менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленок.

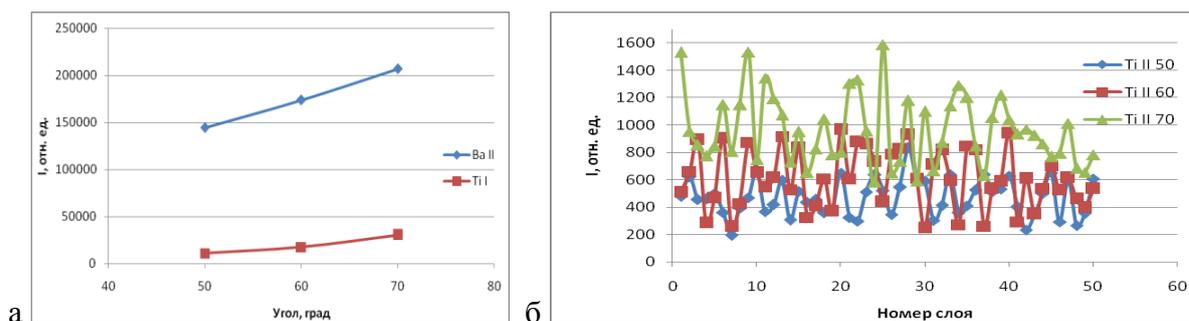


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий Ti и Ba: а – от угла; б - от количества импульсов для углов 50, 60 и 70 градусов

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок. Напыление на поверхность фольгированного стеклотекстолита, с вытравленными полосками, шириной 300 мкм, наночастиц оксидов титана проводилось при воздействии серии из 200 сдвоенных лазерных импульсов на мишень установленную под углом 50 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия импульсов излучения 43 мДж, интервал между импульсами 10 мкс.

Изображения поверхности образца с напыленной пленкой, полученные с помощью микроскопа Микмед (увеличение в 200 раз), приведены на рис. 2



Рис. 2. Изображение поверхности мишени после напыления оксидов титана и бария

На рисунке светлая дорожка – оксиды титана и бария. средний размер шариков составляет примерно 1-2 мкм. На боковой поверхности медной подложки видны шарообразные кластеры разного цвета.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАПЫЛЕНИЯ
ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОЧНЫХ РЕЗИСТОРОВ ИЗ
ОКСИДОВ ЦИНКА МЕДИ ПРИ ЛАЗЕРНОМ РАСПЫЛЕНИИ
ЛАТУНИ ЛС 59 В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА**

Воропай Е.С.¹, Коваленко М.Н.¹, Алексеенко Н.А.², 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 цинка и меди [1]. 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 подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) мишени из латуни ЛС 59 непосредственно в воздухе. Возникающий в этом случае относительно небольшой (порядка несколько мм) плазменный факел характеризуется высокой температурой, давлением, большой степенью ионизации элементов, поэтому он вполне способен обеспечить интенсивный поток частиц желаемой (высокой) энергии на близко расположенную подложку.

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

Исследования процессов напыления от интервала между импульсами показали, что при интервалах от 0 до 6 мкс цинк распыляется, но напыления пленки практически не наблюдается. С увеличением интервала наблюдается заметный рост пленки, особенно заметный в интервалах от 8 до 15 мкс. При дальнейшем увеличении интервала качество пленки существенно ухудшается.

Результаты исследований по зависимости интенсивности линии атомов Zn (481,05 нм) и Cu (510,554 нм) от угла воздействия лазерных импульсов на мишень при энергии импульсов 43 мДж и интервале между импульсами 10 мкс, приведены на рис. 1а. Изменяя количество лазерных импульсов в серии и угол возможно целенаправленно менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленок. На рис. 1б приведены графики зависимости интенсивности линий цинка и меди при воздействии лазерных

импульсов под углом 50 градусов, использованных для напыления нанопленок.

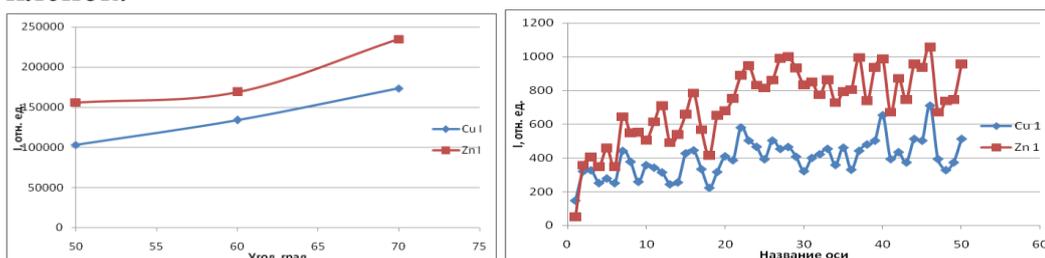


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий Zn и Cu от количества импульсов

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок. Напыление на поверхность фольгированного стеклотекстолита, с вытравленными полосками шириной 0,3 мм, наночастиц оксидов цинка и меди проводилось при воздействии серии из 50 сдвоенных лазерных импульсов на мишень, установленную под углом 50 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм.

Изображения поверхности образца с напыленной пленкой, увеличенные с помощью микроскопа Микмед в 200 раз, приведены на рис. 2а.

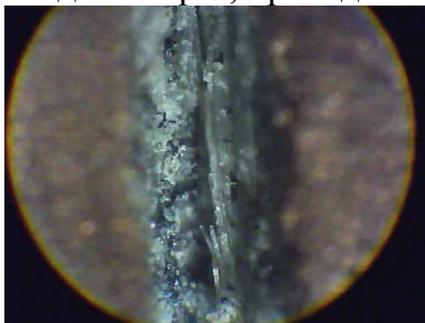


Рис. 2. Изображение поверхности мишени после напыления смешанных оксидов цинка и меди

Как видно на рисунке полоска заполнена различными цветными оксидами меди и цинка, Средний размер шариков составляет примерно 1-2 мкм. На боковой поверхности медной подложки видны шарообразные кластеры разного цвета.

Начальное сопротивление пленки 2а более 1500 Мом, при комнатной температуре. Пленка реагирует на пары NH_3 , но значительно хуже, чем резистор на основе оксида меди, допированного 1% оксидом цинка .

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. LII, №2. С. 110-118.

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ
НАНОПОРОШКОВ-ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
НАНОКЕРАМИК ТИПА $Fe_xMg_{1-x}Al_2O_4$, ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА
СПЛАВЫ АМг2 и Мг95 СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ
ИМПУЛЬСАМИ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА**

Воропай Е.С.¹, Коваленко М.Н.¹, Алексеенко Н.А.², 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

Одно из актуальных на сегодняшний день применений нанопорошков – изготовление различных специальных видов керамик, включая оптические, которые могут быть как активными средами, так и другими элементами (модуляторы добротности и др.) для твердотельных лазеров.

Лазернохимический способ получения нанопорошков одновременно решает и задачу по созданию и использованию химически активной плазмы, полученной в результате воздействия лазерного излучения на газовую среду.

Существенным недостатком, ограничивающим применение моноимпульсного лазерного воздействия для получения качественных НП, при умеренных плотностях мощности, является механизм объемного испарения, который может быть источником конденсированного вещества и капель в продуктах испарения [2]. Недостатком является также его низкая эффективность. В отличие от этого, при использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, нанокластеров, фракталов, образовавшихся при воздействии на поверхность объекта излучения первого импульса, вторым импульсом излучения. При использовании серий последовательных импульсов образуется микроканал, работающий как микросопло. Последние эффекты позволяют существенно уменьшить размеры продуктов абляции, образующихся на выходе из сопла, в результате быстрого охлаждения в расширяющемся облаке, вплоть до нанометровых. Образование нанопорошков оксидов алюминия с наноразмером частиц (размером 20 – 50 нм) достигается при взаимодействии паров металла с кислородом воздуха в условиях интенсивного турбулентного перемешивания образующихся продуктов на выходе из микроканала. Интенсивное охлаждение не только тормозит рост частиц, но и увеличивает скорость образования зародышей конденсированной фазы.

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом последовательного воздействия сериями сфокусированных сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень, состоящую из пластинок алюминия АМг2 (Fe - 0,5 %) и магния Мг95 в воздушной атмосфере получения нанопорошков-прекурсоров для получения нанокерамик типа $Fe_xMg_{1-x}Al_2O_4$.

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.

На рис. 1а, представлены результаты по зависимости интенсивности линий атомов Al, Fe и Mg, ионов Al и полос AlO от количества импульсов. Энергии импульсов 53 мДж, интервал между импульсами 10 мкс

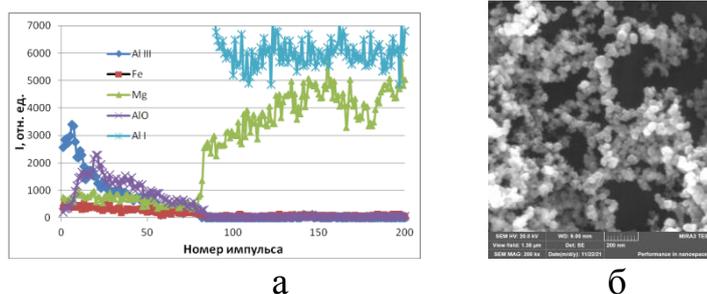


Рис. 1– а – Зависимость интенсивности линий ионов Al III (452,92 нм), атомов Mg I (518,47 нм) и Fe I (438,35 нм), полосы радикала AlO (484,21 нм), от количества импульсов; б – СЭМ изображения наночастиц и агломератов из Al, оксидов алюминия, магния и железа.

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов получения нанопорошков. Энергия импульсов излучения 53 мДж, интервал между импульсами 10 мкс. СЭМ изображения наночастиц и агломератов из Al, оксидов алюминия, магния и железа полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения MIRA3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max представлены на рис. 1б.

Образование кластеров $Fe_xMg_{1-x}Al_2O_4$ происходит за счет реакции слипания различных субоксидов Al, оксидов Fe и Mg при их турбулентном перемешивании в лазерном факеле на выходе из микроканала. При конденсации ионы железа имеют возможность встраиваются в кристаллическую решётку шпинели вместо ионов Mg^{2+} и имеют валентность равную двум.

Изменяя толщину пластинок или количество лазерных импульсов в серии возможно целенаправлено менять состав порошков-прекурсоров для изготовления тех или иных специальных нанокерамик.

1. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев - М., Физматлит, 2005. – 416 с.

2. В.В. Осипов, В.В. Платонов, В.С. Шитов. Высокопрозрачные керамики, приготовленные на основе нанопорошков, синтезированных в лазерном факеле. Часть 1. Особенности получения. – Фотоника, Т.67, № 7, (2017) 52-70.

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ПЛЕНКАХ P(VDF-TrFE), СФОРМИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Востров Н.В.¹, Солнышкин А.В.¹, Солопаев А.А.¹, Александров Е.В.¹,
Белов А.Н.²

¹Тверской государственный университет, Тверь

²Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Зеленоград,
Москва

nik@additivka.ru

Поливинилденфторид (PVDF) и его статистический сополимер с трифторэтиленом P(VDF-TrFE) обладают полукристаллической структурой и относятся к электроактивным диэлектрикам. PVDF не испытывает переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую вплоть до точки плавления, тогда в его сополимере P(VDF-TrFE) наблюдается фазовый переход, причем с увеличением содержания трифторэтилена температура уменьшается. В настоящей работе на основе данных диэлектрических измерений рассмотрены особенности фазового перехода в пленках P(VDF-TrFE), сформированных методом 4D-печати.

Исследуемые пленки получены методом послойного нанесения раствора (MSD), содержащего P(VDF-TrFE) 72/28, на нагретую поверхность. Изготовленные пленочные образцы P(VDF-TrFE) имели толщину в пределах $7 \div 15$ мкм в зависимости от условий печати. Исходные образцы не обладали макроскопической поляризацией, что регистрировалось по отсутствию пироэлектрической и пьезоэлектрической активности. С помощью метода поляризации полем коронного разряда часть образцов была поляризована в определенных тепловых условиях, что обеспечивало формирование макроскопически поляризованного состояния.

Для исследования электрофизических свойств на противоположные поверхности как поляризованных, так и неполяризованных пленок методом вакуумного испарения наносились алюминиевые электроды. Исследования диэлектрических характеристик проводились с помощью измерителя иммитанса E7-30 при приложении к образцам измерительного напряжения 1 В, изменяющего с частотой от 25 до $3 \cdot 10^6$ Гц.

Используемый в работе сополимер состава P(VDF-TrFE)72/28 характеризуется сегнетоэлектрическим фазовым переходом в области температур 110 – 112 °С при нагреве образцов. Диэлектрические измерения показали, что диэлектрическая проницаемость (ϵ) исследуемых неполяризованных пленок P(VDF-TrFE)72/28, полученных методом 4D-печати, монотонно возрастает и испытывает максимум (ϵ_{\max}), приходящийся на температуру, равную 110°С. Эту температуру можно соотнести с точкой Кюри T_C для сегнетоэлектрических материалов. Значение диэлектрической проницаемости в максимуме уменьшается с увеличением частоты, и имеет небольшое размытие температурной зависимости $\epsilon(T)$, что указывает на незначительное расширение области Кюри. При этом температура

максимума диэлектрической проницаемости не зависит от частоты измерительного поля, как в классических сегнетоэлектриках.

Процесс предварительной поляризации образцов в полях, превышающими коэрцитивное ($E_c = 3,8 \cdot 10^7$ В·м⁻¹) понижает величину диэлектрической проницаемости на 20–25 %. Данный эффект может быть объяснён несколькими факторами. Во-первых, при поляризации образцов электрическим полем коронного разряда при температурах, близких к точке сегнетоэлектрического фазового перехода полимерной матрицы, происходит увеличение доли полярной β -фазы. Данная фаза имеет более низкие значения диэлектрической проницаемости. Во-вторых, при поляризации образцов на межфазных границах, в частности, таких как полярная β -фаза и неполярная α -фаза, формируется объёмный заряд, который создаёт значительное внутреннее электрическое поле, способствующее устойчивости поляризованного состояния. Это внутреннее поле препятствует колебательному движению диполей, тем самым понижая диэлектрическую проницаемость.

При исследовании температурного поведения диэлектрических характеристик поляризованных пленочных образцов P(VDF-TrFE)72/28, полученных методом 4D-печати, было установлено, что диэлектрическая проницаемость увеличивается с ростом температуры, оставаясь меньше, чем величина ε для неполяризованных образцов. Важной отличительной чертой температурного поведения диэлектрической проницаемости поляризованных образцов является смещение максимума диэлектрической проницаемости в высокотемпературную область приблизительно на 10°C. При этом в районе 120°C значения ε для поляризованных и неполяризованных образцов становятся равными, и с последующим ростом температуры зависимости $\varepsilon(T)$, характеризующиеся уменьшением диэлектрической проницаемости, практически совпадают. Таким образом, распад униполярного состояния в поляризованных образцах наступает тогда, когда значения ε не достигнут одинаковых значений для поляризованной и неполяризованной пленки.

Такие температурные зависимости диэлектрической проницаемости являются характерными для сегнетоэлектриков при наличии существенных смещающих электрических полей, которые в данном случае образуются в процессе поляризации пленочных образцов сополимера. Оценка значения этого поля на основе закона Видера показала, что его напряженность примерно составляет $5 \cdot 10^5$ В/м. Это значение намного меньше величины коэрцитивного поля для P(VDF-TrFE)72/28, регистрируемого при комнатной температуре, однако является достаточным, чтобы удержать устойчивое поляризованное состояние, формируемое при поляризации полем коронного разряда.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 23-22-00224, <https://rscf.ru/project/23-22-00224/>

ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ХИТОЗАНОМ

Габрин В.А., Никифорова Т.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново

e-mail: gabrinvictoria@gmail.com

Сорбенты, получаемые из возобновляемого биоразлагаемого сырья, обладающие повышенными сорбционными характеристиками, поддающиеся многократной регенерации и безопасной утилизации, являются ценными и привлекательными для масштабного использования их в процессах очистки водных сред различного происхождения от ионов «тяжелых металлов». Следует отметить, что среди всех полимеров природного происхождения, находящихся в нативной форме, хитозан обладает наибольшим сорбционным потенциалом. Являясь одним из самых доступных и распространенных природных полимеров, хитозан поддается разноплановой модификации, в результате которой сорбционные свойства не только увеличиваются, но и возможно изменение характера взаимодействий на межфазной поверхности «биополимерный сорбент-водный раствор тяжелых металлов», что наряду с температурными свойствами очищаемой среды в целом может влиять на полноту обессоливания реальных водных систем.

Целью данной работы являлось изучение влияния температуры на величину сорбции ионов меди из водных растворов образцами сорбентов на основе модифицированного хитозана.

С помощью методов поверхностной модификации, объемного наполнения полимерной сетки гидрогеля, прививки и молекулярной сшивки были получены модифицированные сорбенты на основе хитозана с привлечением основного биополимера и модифицирующих компонентов: эпихлоргидрина, 2-этилимидазолата никеля, высокодисперсного диоксида кремния. Исследование морфологических и физико-химических свойств осуществлялось с привлечением таких методов как: сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия НПВО, рентгеновская дифракция. Оценка эффективности полученных сорбентов в извлечении ионов тяжелых металлов осуществлялась в статических условиях избытков Гиббса методом ограниченного объема раствора в интервале температур 298-333 К. Рассчитаны основные сорбционные величины и термодинамические потенциалы. Главным результатом модифицирования природного биополимера является кратное возрастание величины адсорбции по сорбируемым катионам (при 298 К): для сшитого эпихлоргидрином гидрогелевого сорбента $a_m = 9$ моль/кг; для сшитого эпихлоргидрином гидрогелевого сорбента, поверхностно модифицированного 2-этилимидазолатом никеля $a_m = 19.5$ моль/кг; сшитого эпихлоргидрином гидрогелевого сорбента, объемно наполненного диоксидом кремния $a_m = 14.75$ моль/кг. Установлено, что процесс сорбции является

термодинамически самопроизвольным на протяжении всего интервала температур и эндотермическим для сшитого эпихлоргидрином гидрогелевого сорбента и для сшитого эпихлоргидрином гидрогелевого сорбента, поверхностно модифицированного 2-этилимидазолатом никеля, а для сшитого эпихлоргидрином гидрогелевого сорбента, объемно наполненного диоксидом кремния экзотермическим, протекающим в общем случае с незначительным ростом энтропии сорбции. Выявлено соблюдение условий температурной инвариантности процесса сорбции путем построения характеристических кривых сорбентов в координатах $\varepsilon = f(V)$. Получено распределение изостерических теплот сорбции от изменения величины сорбции. Показано, что полученные образцы сорбентов обладают энергетически неоднородной поверхностью близкой к линейному типу, что коррелирует с применимостью модели Темкина, в том числе для расчета термодинамических потенциалов. При этом взаимодействие «сорбат-сорбент» по донорно-акцепторному механизму сохраняется. Полученные сорбенты на основе хитозана могут быть предложены в качестве альтернативы промышленным катионитам для доочистки водных растворов от ионов тяжелых металлов в температурных условиях, отличных от стандартных.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Список литературы:

1. Nikiforova T.E., Gabrin V.A., Razgovorov P.B. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2023. Т. 59. № 3. С. 313-324.
2. Gabrin V.A., Nikiforova T.E. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2023. Т. 59. № 4. С. 554-562.
3. Fufaeva V.A., Nikiforova T.E. // International Journal of Advanced Studies in Medicine and Biomedical Sciences. 2020. № 2. С. 3-6.
4. Фуфаева В.А., Никифорова Т.Е., Разговоров П.Б., Игнатъев А.А. // Экология и промышленность России. 2022. Т. 26. № 12. С. 22-27.

АКТИВАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ СОЕДИНЕНИЙ КАЛЬЦИЯ СОЛЯМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ганнова Ю.Н.¹, Светлаков О.Ю.²

¹Донецкий национальный технический университет, Донецк

²НИИ Реактивэлектрон, Донецк

e-mail: gannovaj@mail.ru

Накопление миллионов тонн «некондиционного» мела в виде отхода содового производства предопределяет поиск способов его использования. Ранее при изучении системы $\text{CaO-LiNO}_3\text{-CO}_2$ нами было установлено [1], что реакционная способность CaO в области низких температур значительно ускоряется в присутствии нитрата лития. Это связано с разупорядочением кристаллической решетки CaO под действием иона Li^+ . Исходя из того, что в системе $\text{CaO-LiNO}_3\text{-CO}_2$ значительно облегчается образование иона CO_3^{2-} , существенные изменения претерпевает, вероятно, кислородная подрешетка CaO , что сопровождается увеличением подвижности O^{2-} и, соответственно, ускорением взаимодействия:



«Истинный» диаметр иона лития (соответствующий максимуму плотности его внешнего электронного слоя) составляет 0,38 Å и существенно меньше расстояния между границами ионов O-O (0,68 Å) в решетке CaO , что обуславливает его проникновение в решетку оксида. Цель исследования состояла в выяснении возможности активации гетерогенных реакций CaCO_3 и его производного CaO с SO_2 соединениями щелочных металлов.

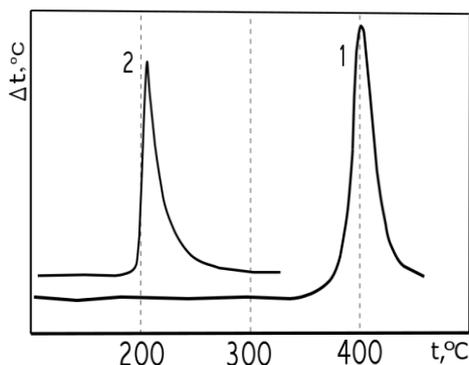


Рис.1. Кривые дифференциально-термического анализа взаимодействия SO_2 с CaO (1) и системой CaO-LiNO_3 (2).

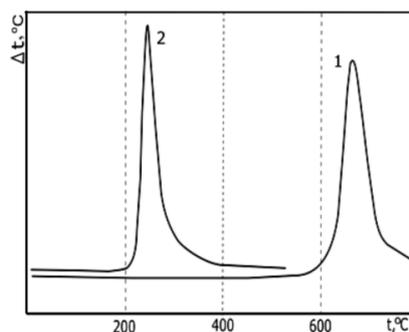
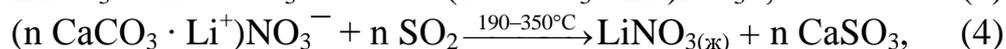


Рис.2. Кривые дифференциально-термического анализа взаимодействия SO_2 с CaCO_3 (1) и системой $\text{CaCO}_3\text{-LiNO}_3$ (2)

Оксид кальция начинает заметно реагировать с SO_2 при $t \sim 385^\circ\text{C}$, а в присутствии LiNO_3 температура смещается до 200°C и процесс сопровождается резким экзотермическим эффектом (рис.1). В системе $\text{CaCO}_3\text{-LiNO}_3\text{-SO}_2$, как было установлено [2, 3], фиксируемое экзотермическое взаимодействие CaCO_3 с SO_2 начинается при температуре близкой к 210°C , тогда как в отсутствие LiNO_3 лишь при $t \sim 590^\circ\text{C}$. Обращает

внимание тот факт, что с увеличением размера катиона щелочного металла начало реакции смещается в область высоких температур, но эффект активации проявляется до температур плавления соответствующих нитратов (таблица), что вероятно обусловлено взаимодействием соединений кальция с нитратами щелочных металлов в области их предплавления. Для системы $\text{CaCO}_3\text{--LiNO}_3\text{--SO}_2$, взаимодействие в системе можно представить следующей системой уравнений:



где LiNO_3^* - нитрат лития в состоянии предплавления.

Выраженной зависимости между энергией активации процесса (4) для других щелочных металлов и термодинамическими функциями (ΔH_{298} , ΔG_{298}) образования нитратов не наблюдается.

Таблица
Зависимость температуры начала взаимодействия CaO и CaCO_3 с SO_2 в условиях ДТА от природы нитрата щелочного металла

	Активатор MeNO_3	Температура плавления MeNO_3 , °C	Температура начала взаимодействия с SO_2 , °C
CaCO_3	LiNO_3	255	210
	NaNO_3	306	283
	KNO_3	334	296
	CsNO_3	414	378
CaO	LiNO_3	255	200
	NaNO_3	306	272
	KNO_3	334	325
	CsNO_3	414	363

Наибольший эффект активации обусловлен малым размером иона Li^+ и высокой его подвижностью вызывающей дестабилизацию кристаллических решеток CaO , CaCO_3 . С увеличением размера иона щелочного металла активационный эффект существенно уменьшается.

Список литературы:

1. Мельник А.С., Ганнова Ю.Н. // XV Международная конференция аспирантов и обучающихся / 2021. Донецк: ДонНТУ. – С.194-196.
2. Шаповалов В.В., Ганнова Ю.Н., Шаповалова Т.В., Берестовая А.А. // Научный вестник НИИГД «Респиратор». 2021. № 3(58). С.96-106.
3. Ганнова Ю.Н., Зиненко Д.А., Красно О.А., Гавриленко А.А. // Инновационные перспективы Донбасса: сб. материалов 7-й Международной научно-практической конференции – Донецк: ДонНТУ. 2022. Т. 4. С. 57-61.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА И ГЛОБУЛЯРНЫХ КОНФОРМАЦИЙ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМА И N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА

Глаголев М.К.¹, Комаров П.В.^{1,2}, Ворожейкина А.В.¹, Барабанова А.И.¹

¹Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, Москва

²Тверской государственный университет, Тверь

e-mail: mikhail.glagolev@gmail.com

Стимул-чувствительные полимеры, способные направленно и обратимо изменять свои физико-химические свойства под влиянием внешних воздействий, находят широкое применение в области нанотехнологий, в системах направленной доставки, а также в качестве нанореакторов. Интерес к амфифильным термочувствительным сополимерам N-винилкапролактама (ВКЛ) и N-винилимидазола (ВИ), обусловлен тем, что их нижняя критическая температура растворения лежит в области физиологических температур, что делает их перспективными носителями лекарственных препаратов. Синтез в массе активно используется в промышленности, т.к. является экономичным и экологичным методом синтеза полимеров. При этом закономерности получения сополимеров ВКЛ и ВИ в массе до сих пор не были систематически исследованы.

В докладе обсуждается теоретическое изучение реакции радикальной сополимеризации N-винилкапролактама (ВКЛ) и N-винилимидазола (ВИ) в массе выполненное Методом кинетического Монте-Карло (МК).

Показано, что наблюдаемое в лабораторном эксперименте постоянство состава сополимеров вплоть до высоких значений конверсии сомономеров обусловлено постоянством соотношения между концентрациями сомономеров в активной зоне реакции.

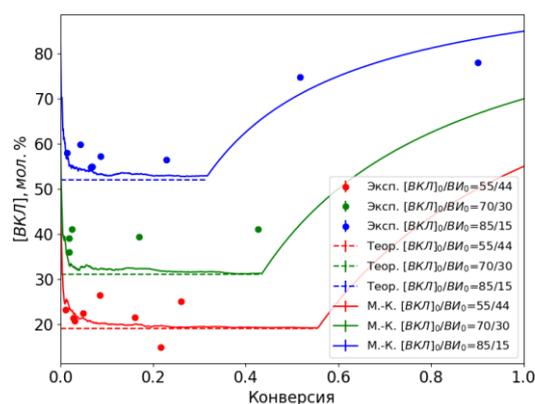
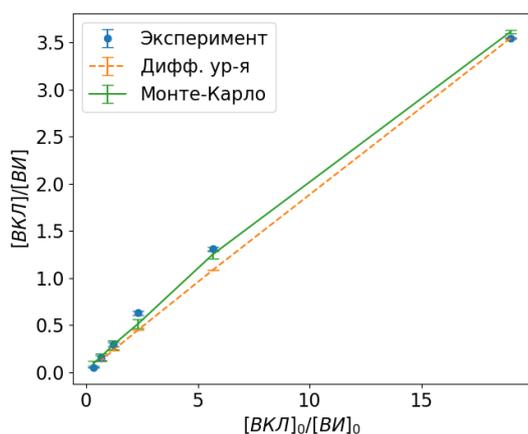


Рис. 1. Состав сополимера в зависимости от отношения концентраций сомономеров в реакционной смеси.

Рис. 2. Содержание звеньев ВКЛ в сополимере в зависимости от конверсии.

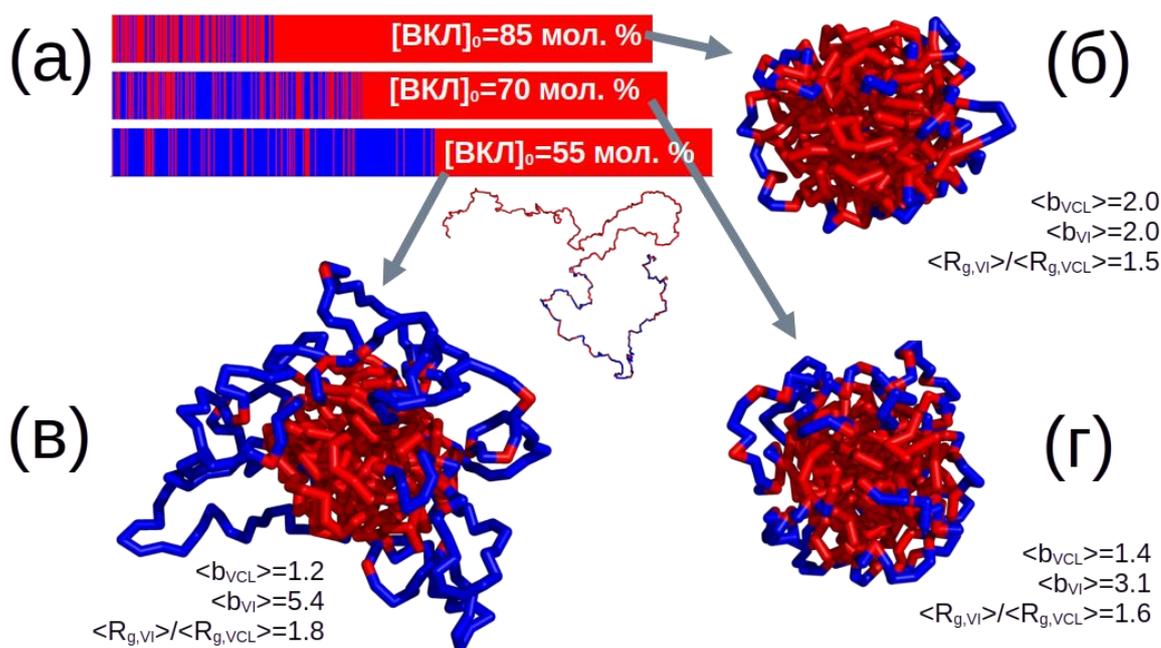


Рис. 3. Полученные в рамках МК-моделирования последовательности (а) и мгновенные снимки глобул в плохом для звеньев ВКЛ растворителе при доле звеньев ВКЛ в реакционной смеси 85 (б), 55 (в), и 70 (г) мол. % В угловых скобках приведены средние значения длин ВКЛ (b_{VCL}) и ВИ (b_{VI}) блоков и отношения их радиусов инерции ($R_{g,VCL}/R_{g,VI}$) относительно центра масс глобул.

Полученные последовательности сомономеров при разном составе реакционной смеси были использованы для изучения конформационного поведения методом Ланжевеновской динамики в селективном растворителе (плохом для звеньев ВКЛ). Показано, что синтезированные *in silico* сополимерные цепи спонтанно формируют глобулы с ярко выраженной мицеллоподобной морфологией с плотным ядром из гидрофобных ВКЛ-звеньев и петлями разной длины из гидрофильных ВИ-блоков. Установлено, что в условиях селективного растворителя длинный блок ВКЛ, формирующийся в процессе синтеза после исчерпания ВИ в реакционной смеси, образует компактное ядро, на которое осаждаются короткие ВКЛ-блоки в составе сополимера, а гидрофильные ВИ-блоки выталкиваются во внешний слой. Таким образом, полученные сополимеры обладают свойствами самоорганизации при изменении внешних условий.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (№ 075-00277-24-00) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Моделирование проводилось с использованием ресурсов суперкомпьютера «Ломоносов-2» Суперкомпьютерного комплекса МГУ [1]

Список литературы:

1. Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V., Opanasenko V. “Lomonosov”: Supercomputing at Moscow State University. In: Vetter J.S. (ed.) Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale. London: Chapman & Hall/CRC, 2013. P. 283–307.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ДВУСЛОЙНОЙ НАНОПЛЕНКИ КРЕМНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Голубев Д.И., Васильев С.А., Талызин И.В.

Тверской государственной университет, Тверь

e-mail: vsa812@yandex.ru

В данной работе проводится оценка стабильности кремниевых двуслойных нанопленок с помощью потенциала Стилленджера-Вебера [1]. Он состоит из двух элементов: парного потенциала (энергия взаимодействия между двумя соседними атомами) и трехчастичного потенциала, причем последний специально добавляется для энергетического стимулирования тетраэдрического окружения атомов. Этот потенциал представляет собой удовлетворительную эмпирическую модель для монокристаллического кремния. Он часто используется в расчетах молекулярной динамики. Однако, у него также есть ограничения, например, невозможно правильно воспроизвести поверхностные структуры или политипные структуры кремния.

Начальная конфигурация системы представляла бесконечную по двум направлениям пленку Si с кристаллической структурой типа алмаза, помещенной в ячейку размером 20×20 параметров ячейки с периодическими граничными условиями. Параметр ячейки равен 0,5431 нм. В процессе моделирования, с помощью программы LAMMPS [2], такая конфигурация релаксировалась в течение 1 нс (1 млн. шагов) при 300 К.

На рис. 1 изображена конечная конфигурация двуслойной нанопленки Si при использовании nvt-ансабля, т.е. когда границы ячейки моделирования зафиксированы. После релаксации в течение миллиона шагов при неизменяемых условиях происходит образование множественных разрывов, однако полного разрушения пленки не наблюдается. При использовании npt-ансабля, т.е. когда границы ячейки моделирования могут двигаться в результате уменьшения или увеличения линейного размера системы, происходит утолщение и деформация пленки. Она представлена на рис 2.

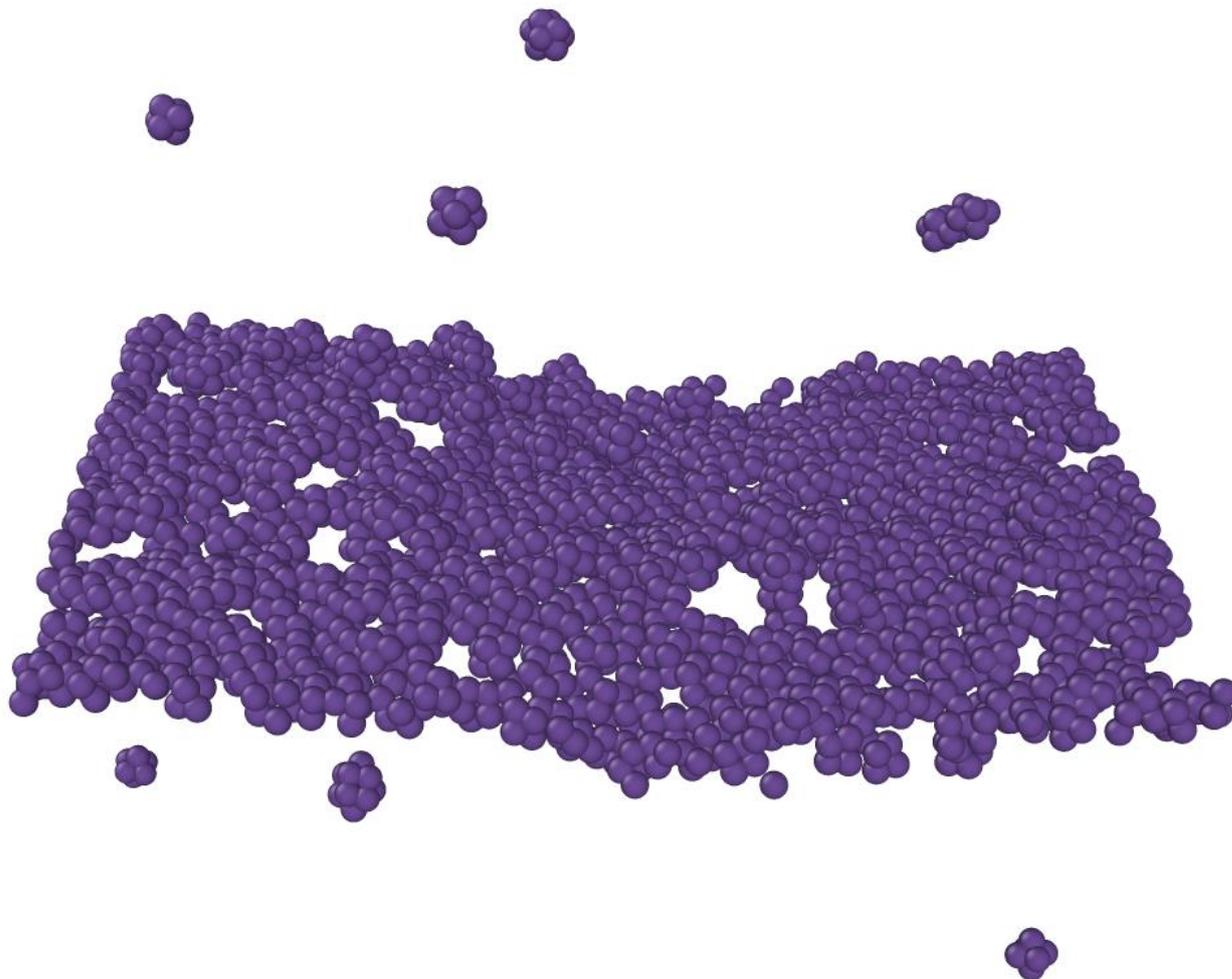


Рис. 1. Конечная конфигурация двуслойной нанопленки кремния, pvt.



Рис. 2. Конечная конфигурация двуслойной нанопленки кремния, prt.

Список литературы:

1. Allen, M.P. Computer simulation of liquids / M.P. Allen, D.J. Tildesley. New York: Oxford University Press, 1987. 385 p.
2. Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R., et al. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales // Computer Physics Communications. – 2022. – V. 271. – Art.no. 108171

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ДЕФТОРИРОВАНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Гришин И.С.¹, Смирнов Н.Н.¹, Яшкова Д.Н.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново

²Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново
e-mail: grish.in.03.97@gmail.com

Фосфорная кислота является одним из ключевых продуктов технологии неорганических веществ. Среди разработанных способов получения фосфорной кислоты наибольшее распространение получил метод сернокислотной экстракции. В процессе разложения фосфатного сырья в раствор экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) переходит значительное количество примесей, в том числе фтор, кремний, алюминий, железо и т.д. [1]. Присутствие указанных примесей в растворе ЭФК оказывает негативное влияние на технологические процессы вследствие инкрустации оборудования [2] и повышения коррозионной активности [3].

Для очистки ЭФК могут быть использованы различные методы, например химическое осаждение, экстракция органическими растворителями, адсорбция и т.д. [1,4]. Вне зависимости от технологии, одним из основных ее компонентов должна быть очистка от фтора, поскольку он обеспечивает растворимость кремния, алюминия, железа и других металлов за счет образования очень устойчивых комплексов.

Достаточно эффективным методом дефторирования экстракционной фосфорной кислоты считается совмещение адсорбционной очистки и отгонки фтористых соединений в газовую фазу [1]. Задача адсорбента в таком случае состоит в ускорении разрушения комплексных соединений фтора и поглощении образующейся при этом твердой фазы, содержащей кремнегель и фосфаты металлов. Для этого необходим материал, обладающий с одной стороны развитой пористостью, а с другой – определенным набором поверхностных функциональных групп, способных взаимодействовать с комплексами фтора и кремния.

Новым классом адсорбентов для дефторирования ЭФК могут стать кремнийоксиуглеродные композиты. Эти материалы, основным компонентом которых являются оксикарбиды кремния, представляют собой продукты внедрения углерода в сетевую структуру силикатов. В этой сетевой структуре атомы кремния тетраэдрически связаны с атомами кислорода и углерода, формируя тем самым трехмерные ковалентные структуры с общей формулой $\text{SiO}_x\text{C}_{4-x}$. Так как лишь часть атомов углерода связана в указанных структурных единицах, присутствует также фаза сегрегированного sp^2 -гибридизированного углерода [5]. Благодаря такому строению кремнийоксиуглеродные композиты обладают повышенной механической

прочностью, термической и химической устойчивостью. Кроме того, такие материалы могут иметь развитую пористую структуру [6].

Цель работы состояла в изучении ускоряющего действия кремнийоксиглеродных композитов на процесс дефторирования экстракционной фосфорной кислоты. Композиты синтезированы с применением механохимической технологии на основе смесей активированного угля и белой сажи различного состава. Полученные адсорбенты испытывали на лабораторной установке по дефторированию экстракционной фосфорной кислоты при температуре 100°C в течение 1 ч.

В работе показано, что кремнийоксиглеродные композиты существенно увеличивают скорость дефторирования экстракционной фосфорной кислоты, причем наибольший эффект достигается при использовании композитов, полученных из смесей с высоким содержанием белой сажи. Кроме того, отмечалось снижение соотношения F/Si при очистке, что свидетельствует об удалении в газовую фазу преимущественно SiF₄. По всей видимости, композиты катализируют разрушение комплексного иона SiF₆²⁻ за счет его взаимодействия с протонированными поверхностными функциональными группами.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

Список литературы:

1. Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты. Иваново: ГОУ ВПО ИГХТУ, 2007.
2. Frazier A.W., Kim Y.K. // Fertilizer Research. 1989. Vol. 21. P. 45-60.
3. Guenbour A., Hajji M.-A., Jallouli E.M., Ben Bachir A. // Applied Surface Science. 2006. Vol. 253. P. 2362-2366.
4. Gilmour R. Phosphoric Acid: Purification, Uses, Technology, and Economics (1st ed.). Boca Raton: CRC Press, 2013.
5. Stabler C., Ionescu E., Graczyk-Zajac M., Gonzalo-Juan I., Riedel R. // Journal of the American Ceramic Society. 2018. Vol. 101. P. 4817-4856.
6. Lu K. // Materials Science and Engineering: Reports. 2015. Vol. 97. P. 23-49.

ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНОЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ P-GaN С НИЗКИМ УРОВНЕМ ПОВРЕЖДЕНИЙ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ E-MODE GaN HEMT.

Гребенников В.А.^{1,2}, Желаннов А.В.¹

¹АО «ОКБ-Планета», Великий Новгород

²Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого,
Великий Новгород

e-mail: GrebennikovVA@okbplaneta.ru

GaN и его твердые растворы обладают набором физических свойств, позволяющих применять такие материалы в оптической, силовой и СВЧ электронике. Сам же GaN считается одним из наиболее перспективных материалов современной электроники. Классические GaN/AlGaN транзисторы – это нормально-открытые приборы, работающие в режиме обеднения. Однако, для более широкого применения в монолитных схемах и силовых приборах необходимо реализовать так называемый *E*-режим работы, или нормально-закрытое состояние транзисторов, когда ток не течет при отсутствии напряжения на затворе [1]. Для получения нормально-закрытого состояния наиболее перспективным методом является использование верхнего слоя p-GaN на гетероструктуре AlGaN/GaN под металлизацией затвора [2,3]. Наличие этого слоя приводит к истощению канала двумерного электронного газа даже при отсутствии смещения на затворе.

Для формирования омических контактов транзистора необходимо удалить верхний p-GaN слой оставив слой AlGaN без повреждений, которые вносит плазма. Для этого исследовались способы селективного низкоэнергетического травления в хлорсодержащей плазме с добавлением SF₆ и O₂. Были проведены эксперименты по плазмохимическому травлению (ПХТ) в индуктивно-связанной плазме с различными ICP, RF мощностями, давлением и потоками газов.

Далее были определены режимы, обеспечивающие наиболее стабильное травление и обладающие максимальной селективностью (Рис.1-2).

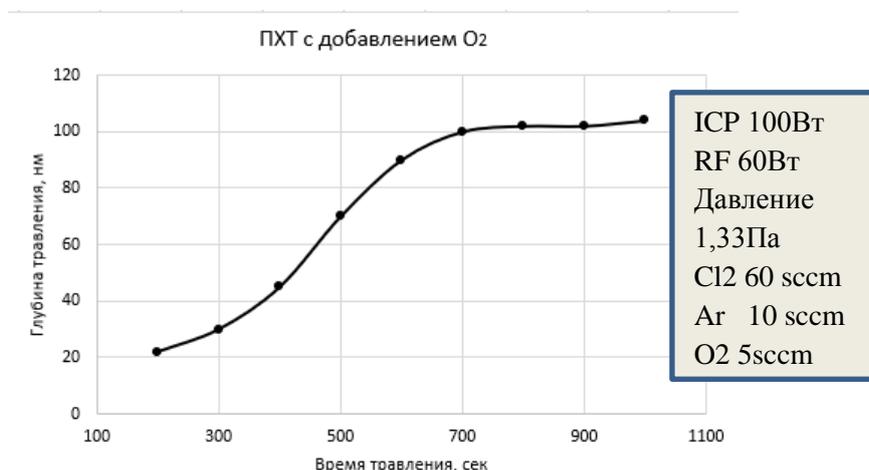


Рис.1. График травления гетероструктуры в смеси газов с добавлением O₂.

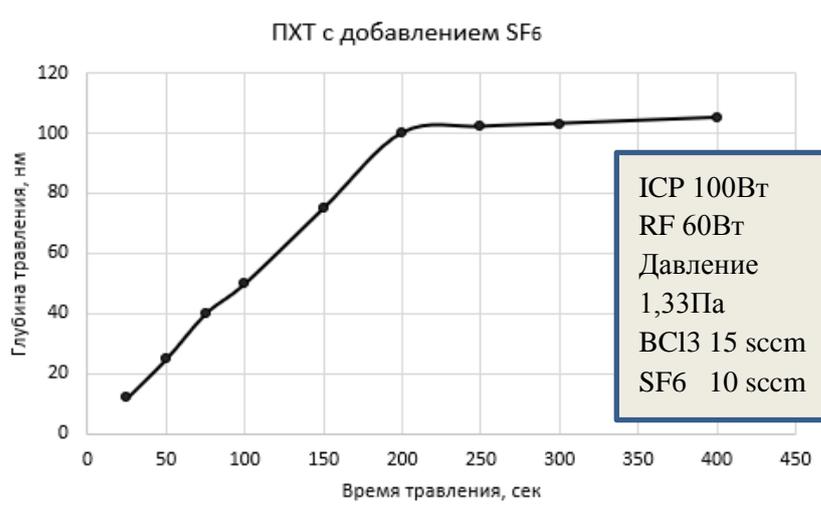


Рис.2. График травления гетероструктуры в смеси газов с добавлением SF₆.

С помощью выбранных режимов проводилось травление тестовых образцов гетероструктуры для дальнейшего формирования на вытравленной поверхности омического контакта Ti/Al/Mo/Au. По результатам экспериментов оба метода показали хороший результат, шероховатость поверхности после проведения ПХТ не изменилась, селективность травления GaN к AlGaN для процессов с O₂ и SF₆ равнялась 12 и 15 соответственно.

Несмотря на хорошие результаты ПХТ, после проведения процесса с добавлением SF₆ не удалось сформировать омический контакт. Вероятно, это связано с высокой химической стойкостью AlF₃, который образуется при контакте плазмы со слоем AlGaN. После травления с добавлением O₂ стабильно формируется омический контакт с среднеквадратичной шероховатостью около 50нм и сопротивлением менее 0.5 Ом*мм.

Список литературы:

1. Egorkin V.I., Bepalov V.A., Zaitsev A.A., Zemlyakov V.E., Караев V.V., Kukhtyaeva O.B. Normally-off p-gate transistor based on AlGaN/GaN heterostructure. Proc. Univ. Electronics, 2020, vol. 25, no. 5, pp. 391–401.
2. Giuseppe G. Review of technology for normally-off HEMTs with p-GaN gate / Giuseppe Grecoa, Ferdinando Iucolanob, Fabrizio Roccaforte // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2018. – Vol. 78. – P. 96-106.
3. Investigation of a Hybrid Approach for Normally-Off GaN HEMTs Using Fluorine Treatment and Recess Etch Techniques / G. Kurt et al. // IEEE Journal of the Electron Devices Society. – 2019. – Vol. 7. – P. 351-357.

**СИСТЕМНЫЙ ПОДХОД В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЯХ ТРУДНОЛЕТУЧИХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ
МЕТОДОМ КНУДСЕНОВСКОЙ ЭФФУЗИОННОЙ
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

Грибченкова Н.А., Смирнов А.С., Алиханян А.С.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской
академии наук, Москва
e-mail: gribchenkova@igic.ras.ru

Метод Кнудсеновской эффузионной масс-спектрометрии (КЭМС) сочетает эффузионный метод Кнудсена определения давлений равновесных паров труднолетучих веществ и масс-спектрометрический анализ газовой фазы, эффундирующей из камеры Кнудсена. Такое инженерное решение позволяет в рамках КЭМС эксперимента устанавливать качественный и количественный состав пара, то есть определять компоненты пара и измерять их парциальные давления. Величины парциальных давлений компонентов насыщенного пара вещества и их температурные зависимости составляют первичный массив результатов масс-спектрометрических измерений, состоящих в регистрации масс-спектров, их расшифровке, измерении ионных токов, а также включающих калибровки оборудования по температуре и давлению. На основании парциальных давлений компонентов газовой фазы и их температурных зависимостей в дальнейших расчетах определяются термодинамические активности компонентов в соединениях, численный состав пара, рассчитываются разными способами стандартные энтальпии и энергии Гиббса реакций парообразования исследуемых соединений, на основании которых с привлечением справочных данных вычисляются соответствующие энтальпии образования. В результате формируется обширный массив термодинамических характеристик соединения и гетерогенных равновесий с его участием. Метод КЭМС уникален по информативности, при этом позволяет исследовать объекты в очень широком диапазоне температур (до 3000 К). На практике, исследование КЭМС – многоступенчатая, многопараметрическая экспериментально-теоретическая работа. В силу этих особенностей результаты КЭМС исследований подвержены влиянию большого количества факторов, которые влияют как на точность получаемых величин, так и могут оказаться причиной грубой ошибки, что, в свою очередь, может привести к некорректным интерпретациям экспериментальных данных и ошибочным выводам. Учитывая уникальность получаемых методом КЭМС данных, повышение их достоверности и точности является приоритетной задачей планирования КЭМС исследований. Для этих целей исключительно эффективным оказывается системный подход, с помощью которого в нашей лаборатории методом КЭМС исследуются труднолетучие оксиды металлов. Вслед за учением о фазовых равновесиях в данном случае применяется формализм фазовых диаграмм, и исследование соединения – простого или сложного

оксида – проводится в рамках содержащей его системы элементов или соединений. То есть изучение данного соединения производится не изолировано, а в контексте его фазовых отношений и термодинамики равновесий с его участием. Применение принципов геометрической термодинамики дает возможность делать обобщения и распространять выводы на основании результатов отдельных экспериментов. Эксперименты, проводимые с образцами различных фазовых областей системы, являются независимыми, а определяемые величины представляют собой самосогласованный массив данных, благодаря чему достигается исключение грубых ошибок и повышается точность при определении физико-химических величин. Кроме того, взаимозависимость физико-химических параметров в системе делает возможным определение величин, неизмеряемых экспериментально в силу технических или методических ограничений. Совокупностью перечисленных особенностей системного подхода обеспечивается корректная интерпретация экспериментальных результатов. Приведем несколько примеров для иллюстрации. При исследовании системы $\text{Sb-Sb}_2\text{O}_4$ [1], было установлено, что сублимация Sb_2O_3 происходит «квази-конгруэнтно», то есть при очень малой разнице в составах равновесных конденсированной и газовой фаз. Изолированные результаты КЭМС экспериментов с Sb_2O_3 демонстрировали видимое отсутствие нелетучего остатка и постоянство парциальных давлений компонентов пара, что свидетельствовало о конгруэнтной сублимации оксида. Однако, исследование смежных фазовых областей показало отсутствие минимума общего давления для Sb_2O_3 , что доказало принципиально инконгруэнтный характер сублимации Sb_2O_3 . В КЭМС исследовании системы $\text{WO}_3\text{-ZnO}$ [2] впервые было определено парциальное давление кислорода $p(\text{O}_2)$ над чистым оксидом вольфрама. В данном случае, неизмеряемое в силу конструктивных особенностей оборудования $p(\text{O}_2)$ было определено из условия конгруэнтной сублимации ZnO(s) в соответствующих фазовых областях системы, и затем использовано для определения констант равновесия газовых реакций, которые протекают также и при сублимации чистого WO_3 . На основании известных значений констант стало возможным найти $p(\text{O}_2)$ в паре $\text{WO}_3(\text{тв})$. Благодаря применению системного подхода к исследованию In_2O_3 [3], впервые было достоверно установлено присутствие $\text{In}(\text{г})$ в насыщенном паре оксида, а также определен количественный состав пара. Таким образом, едва ли можно переоценить применение системного подхода в термодинамических исследованиях.

Список литературы:

7. Асрян Н.А., Алиханян А.С., Нипан Г.Д. // ДАН. 2003. Т. 392. № 2. С. 201–206.
8. Smirnov A.S., Gribchenkova N.A., Smorchkov K.G., Alikhanyan A.S. // J. Phase Equilib. Diffus. 2023. V. 44. P. 163–178.
Smirnov A.S., Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2021. V. 35(15). P. 9127.

ПРИМЕНЕНИЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ В СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Дудиловская А.В., Иванова А.И., Журавлев О.Е., Кафтанов А.Д.

Тверской государственный университет, Тверь

e-mail: Ivanova.AI@tversu.ru

Использование ионных жидкостей связано с их особенными свойствами, такими, как электропроводность, очень низкое давление паров, высокая термическая и электрохимическая стабильность, широкий интервал жидкого состояния [1]. Ионные жидкости (ИЖ) активно применяются в качестве сред для электрохимического осаждения металлов, электролитов в солнечных элементах и литиевых батареях [2-3], растворителей в органическом синтезе [4], катализе. В настоящей работе представлено альтернативное использование ионной жидкости в качестве покрытия для предотвращения накопления электрических зарядов на непроводящих образцах, что необходимо для корректного проведения электронно-микроскопических исследований.

Исследования диэлектрических образцов в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) сопровождаются эмиссией электронов в вакуум, поляризацией молекул, образованием сильных приповерхностных электрических полей и потенциалов. Зарядка поверхности может приводить к искажениям изображений, дефокусировке и ошибкам в количественном микроанализе.

При проведении микроскопических исследований использовали раствор ионной жидкости в ацетоне, который наносили на непроводящие образцы: порошки, стекловолокно, биологические и кристаллические образцы. На рисунке 1 представлены СЭМ-изображения волокна полигексаметиленизофталамида, полученные после напыления на поверхность образцов тонкого слоя платины (Pt) (рис.1а) и после обработки ионной жидкостью (рис.1б).

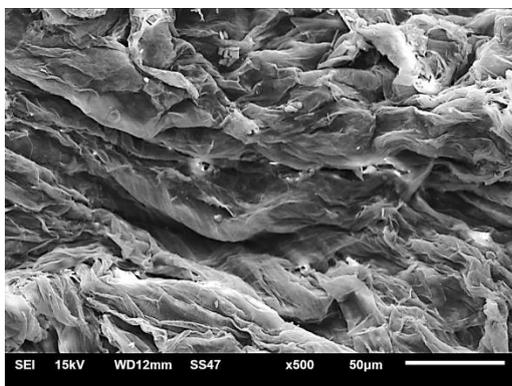


Рис. 1а. СЭМ-изображение волокна полигексаметиленизофталамида (Pt)

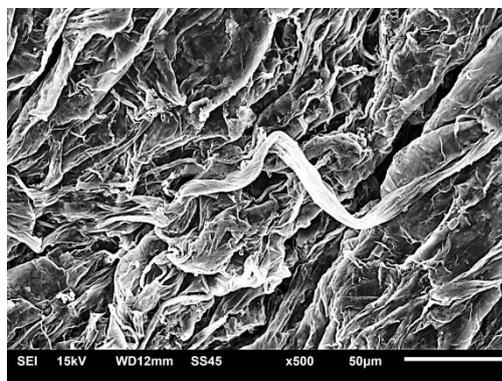


Рис. 1б. СЭМ-изображение волокна полигексаметиленизофталамида (ИЖ)

Необходимо отметить, что применение электропроводной ионной жидкости для диэлектриков дает сравнимый результат с использованием

металлических покрытий, и зачастую превосходит качество СЭМ-изображений, полученных в режиме низкого вакуума (рис.2).

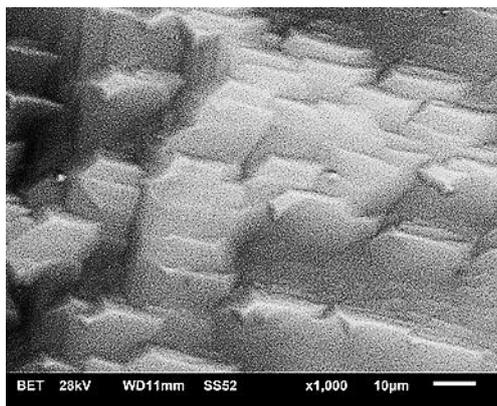


Рис. 2а. СЭМ-изображение скола кристалла TeO₂ (низкий вакуум)

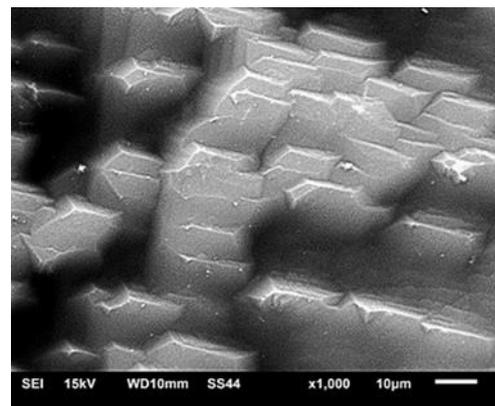


Рис. 2б. СЭМ-изображение скола кристалла TeO₂ (ИЖ)

Таким образом, можно сделать вывод об эффективном применении ионной жидкости в сканирующей электронной микроскопии. Метод нанесения ионной жидкости на диэлектрики приводит к увеличению проводимости образца, работает в двух режимах (вторичные и отраженные электроны), прост в использовании, не требует дорогостоящего оборудования, позволяет получать однородные покрытия на образцах со сложным рельефом.

Исследования проведены на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

1. Журавлев О.Е., Ушанова О.С., Ворончихина Л.И. // Вестник ТвГУ. Серия "Химия". 2019. № 2(36). С. 136 – 140.
2. Howlett P.C., MacFarlane D.R., Hollenkamp A.F. // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004. V. 7. P. A97.
3. Sakaebe H., Matsumoto H., Tatsumi K. // *Electrochim. Acta.* 2007. V. 53. P.1048.
4. Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. Москва: Изд-во МГУ, 2005.

СОИНТЕРКАЛАТ НИТРАТА-АЦЕТАТА ГРАФИТА С ДИОКСАНОМ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Давыдова А.А.¹, Сухов П.В.¹, Бурховецкий В.В.², Волкова Г.К.²,
Глазунова В.А.², Берестнева Ю.В.³

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

e-mail: ww-52007@yandex.ru

В продолжение систематических исследований по синтезу и изучению свойств соединений соинтеркалирования нитрата графита, а также ТРГ на их основе [1, 2], осуществлен синтез бинарных и тройных соинтеркалатов нитрата графита с уксусной кислотой и 1,4-диоксаном (ССНГ). На основе нитрат-ацетата графита, модифицированного 1,4-диоксаном (тройной соинтеркалат) получены образцы ТРГ и выполнено исследование морфологии углеродных наночастиц, образующихся в результате жидкофазного расслоения ТРГ в *трет*-бутаноле при содействии ультразвука.

Бинарные соинтеркалаты получены в соответствии с методикой, представленной в работе [1]. Тройной соинтеркалат получали обработкой свежеприготовленного нитрата-ацетата графита 1,4-диоксаном. ТРГ на основе тройного соинтеркалата получали в режиме термоудара (при 900 °С). Структурные особенности полученных бинарных и тройного ССНГ, а также ТРГ исследовали методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

По данным РФА, свежеприготовленный тройной ССНГ представляет собой смесь соединений II-й и VI-й стадий интеркалирования. По аналогии с исходным нитратом графита, эти соединения характеризуются различной ориентацией соинтеркалантов (Рис. 1). Структура тройного соинтеркалата существенно отличается от предшественников - нитрата графита и нитрата ацетата графита, которые при получении в аналогичных условиях характеризуются наличием II-й и IV-й стадий интеркалирования [2]. Ранее было показано [1], что при соинтеркалировании нитрата графита со сложными эфирами карбоновых кислот с образованием бинарных и тройных ССНГ, образующиеся соинтеркалаты представляют собой смесь соединений II-й и IV-й стадий интеркалирования. С циклическим эфиром (1,4-диоксан) нитрат графита и нитрат-ацетат графита образуют соединения соинтеркалирования II-й и более высокой VI-й стадий. Кроме того, для бинарного и тройного соинтеркалатов с 1,4-диоксаном наблюдается уменьшение высоты заполненного интеркалантами слоя (d_i) и периода идентичности (I_C) как для соединения II-й стадии (β -фаза), так и для соединения VI-й стадии (α -фаза). Это указывает на стабилизацию нитрата графита при соинтеркалировании с 1,4-диоксаном.

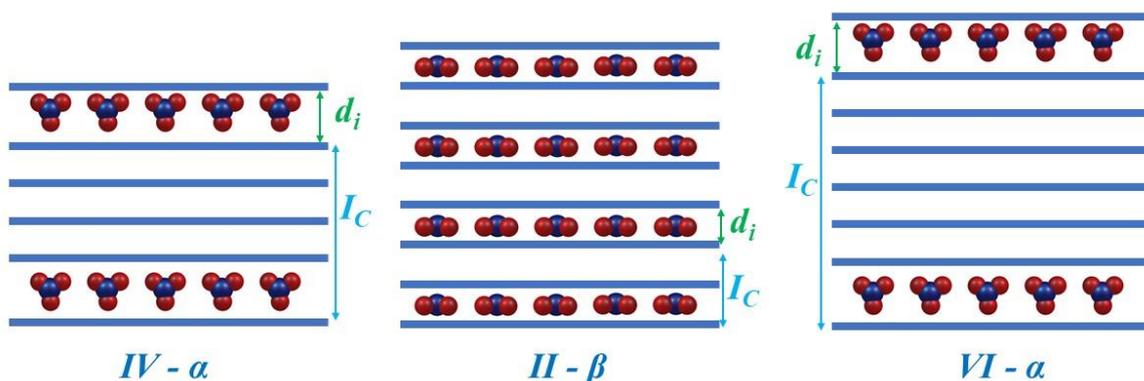


Рис. 1. Структурные модели нитрата графита и его соинтеркалатов для II, IV и VI стадий интеркалирования (d_i – высота заполненного интеркалантом слоя, I_C – период идентичности)

Дисперсии углеродных наночастиц на основе терморасширенного тройного ССНГ получали жидкофазным расслоением в *трет*-бутаноле при содействии ультразвука. 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 1 – 10 атомарных слоев.

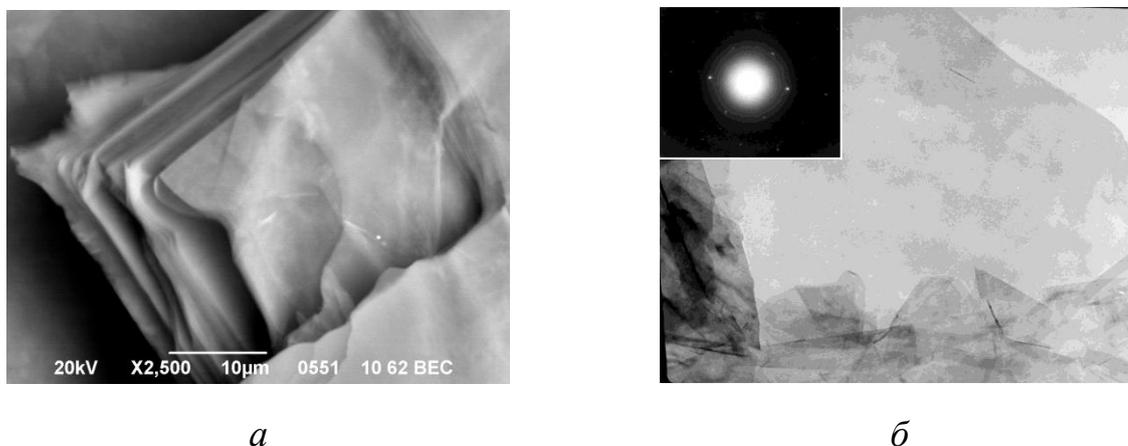


Рис. 2. Типичные СЭМ изображение тройного ССНГ (а) и ПЭМ изображение и микроэлектроннограмма выбранных области малослойных графенов (б), полученных расслоением терморасширенного ССНГ в *трет*-бутаноле под действием ультразвука

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.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СИЛЫ
МОНОКРИСТАЛЛОВ $TlIn_{1-x}M_xSe_2$ (M=Dy, Eu) (x=0,01, 0,03, 0,05%)**

Джафаров М.Б.¹, Вердиева Н.А.²

¹Азербайджанский Технологический Университет,

²Гянджинский Государственный Университет

e-mail: verdiyeva.nurane@bk.ru

Краткое содержание. В последние несколько лет термоэлектрические материалы активно изучаются в области материаловедения. Исследование материалов с высокими термоэлектрическими качествами имеет большую актуальность. Для получения образца с большим коэффициентом Z необходимо изучить основные физические параметры материала. Большой интерес вызывают кристаллы различного состава, поскольку у таких веществ наблюдается максимальное значение коэффициента Z, а их применение в технике охватывает более широкую область.

Синтез соединений $TlIn_{1-x}M_xSe_2$ (M=Dy, Eu) (x=0,01; 0,03; 0,05) и выращивание монокристаллов осуществляли методом Бриджмена-Стокбаргера. Для этого кварцевую ампулу длиной 20-25 см и диаметром (2,0-2,5) см, содержащую вещество, засасывается воздухом до давления 10-3 мм рт.ст., помещают в печь, наклоненную под углом угол 10-15°. Кварцевую ампулу следует поместить в печь так, чтобы 1/3 ампулы осталась снаружи. В условиях эксперимента скорость нагрева печи устанавливалась на уровне 0,15-0,20 К/сек. При таком размещении кварцевой ампулы образца в печи часть паров галогенов, находящихся в ампуле, реагирует с Tl и In, а остальная часть конденсируется в холодной части ампулы и переливается в реакционную часть. После завершения процесса нагрева температуру печи понижают до комнатной и кристалл вынимают из печи. В таком процессе завершается процесс синтеза (выращивания) образцов.

Одним из эффективных термоэлектрических материалов при высоких температурах являются соединения редкоземельных элементов. Термоэлектрические свойства материалов, содержащих элементы Dy, Eu, лучше, поскольку они содержат определенные эффекты, оптимизирующие термоэлектрические свойства [1, 2]. Лантаноид содержащие соединения обладают перспективными функциональными свойствами при разработке термоэлектрических устройств, поскольку материалы на их основе устойчивы к высоким температурам и способны обеспечивать очень высокую конверсию тепла в электричество.

Изучены термоэлектрические свойства соединения $TlInSe_2$, легированного лантаноидными элементами Dy и Eu. Термо э.д.с. должна уменьшаться с ростом температуры, когда концентрация носителей заряда увеличивается по экспоненциальному закону [3]. Для обоих кристаллов получены линейные зависимости. Результат, полученный при увеличении концентрации при повышении температуры, еще раз доказывает, что исследованные образцы обладают полупроводниковыми свойствами. При

термо э.д.с -определении монокристаллов $TlIn_{1-x}M_xSe_2$ ($M=Dy, Eu$) ($x=0,01; 0,03; 0,05$) установлено, что характеристики их зависимости практически одинаковы для обоих кристаллов. (рис. 1).

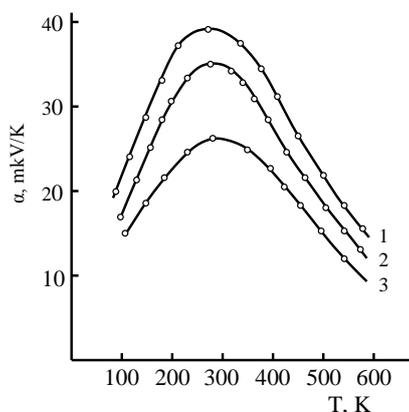


Рисунок 1. Температурная зависимость термо-э.д.г.

Следует отметить, что температурная зависимость коэффициента теплопроводности кристалла твердого раствора $TlInSe_2$ с различным процентным содержанием редкоземельных элементов (Dy, Eu) соответствует характерной зависимости для кристаллов, кристаллизующихся в структурном типе $TlSe$. При замене ионов In на ионы Dy и Eu в составе снижается значение полного коэффициента теплоотдачи в кристалле. Даже с учетом атомов элементов лантаноидов, поскольку электронная составляющая теплопроводности незначительна, температурная зависимость коэффициента теплопроводности, а также его численное значение еще раз подтверждают передачу тепловой энергии фононами решетки в исследованных кристаллах.

Список литературы:

1. Xiaorui, Chen. Thermoelectric properties of $DO_3 V_3Al$ using first principles calculations / Xiaorui Chen, Yuhong Huang, Hong Chen // This journal is The Royal Society of Chemistry, -2017, -v.7, -p. 44647–44654
2. Калинин, Ю.Е., Новиков перспективы развития термоэлектрических и термовольтаических материалов /Ю.Е. Калинин, А.Г. Чуйко, Е.Г. Новиков //Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология, - Москва, -2015, №3(167) -с. 28-39
3. Иванова, Л.Д. Термоэлектрические материалы для различных температурных уровней //—Москва, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук - Физика и техника полупроводников, -2017, -том 51, вып. 7, -с.948-951

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЖИГАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПЛАТИНЫ В ТЕХНОЛОГИИ СВЧ ПОЛЕВЫХ ТРАНЗИСТОРОВ НА ОСНОВЕ GaAs

Драгутъ М.В., Захаров М.А.

Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого,
Великий Новгород

e-mail: dragutmv@gmail.com

СВЧ твердотельная микро- и нанoeлектроника это основа современных систем радиолокации и телекоммуникации. Многолетним трендом, определяющим их развитие, является постоянное повышение рабочих частот, что достигается различными конструктивно-технологическими способами. Традиционным подходом при этом, является уменьшение горизонтальных размеров активных областей. В случае СВЧ полевых транзисторов (ПТ), это прежде всего, длина затвора, требуемое субмикронное значение которого, достигается применением современных методов литографии. Уменьшение вертикального размера активной области – расстояние от системы металлизации затвора до канального слоя образованного двумерным электронным газом (ДЭГ), так же за счет увеличения внутренней крутизны позволяет значительно улучшить статические и СВЧ параметры транзисторов [1]. Однако, этот подход недостаточно хорошо изучен и соответственно описан в литературе не в полной мере.

Настоящая работа посвящена изучению процесса вжигания в активную область рНЕМТ гетероструктур на основе GaAs тонких барьерных пленок платины многослойных систем металлизации затворов СВЧ ПТ.

Термообработка структур GaAs и его твердых растворов со сформированными тонкими слоями платины приводит к протеканию твердотельной гетерогенной химической реакции [2], благодаря которой происходит «погружение» границы раздела металл-полупроводник. Этот эффект можно с успехом применять для точного и воспроизводимого регулирования расстояния между слоем ДЭГ и системой металлизации затвора в транзисторах с высокой подвижностью электронов, рис. 1.

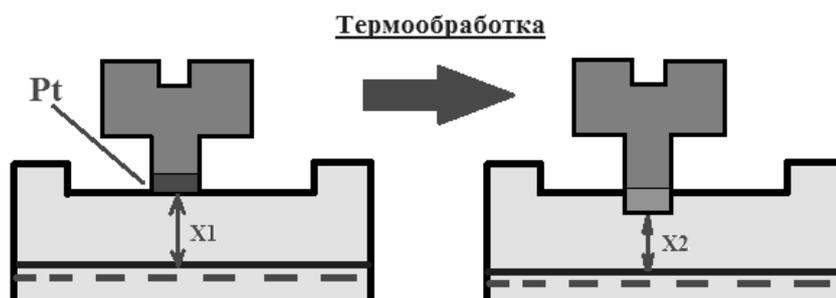


Рис. 1. Вжигания барьерного слоя платины системы металлизации рНЕМТ СВЧ ПТ в ходе термообработки

Подобный подход имеет ряд преимуществ перед технологией формирования подзатворной канавки [3] и с успехом может применяться для создания как нормально открытых (D-тип), так и нормально закрытых (E-тип) СВЧ ПТ. Для создания опытных приборов были использованы рНЕМТ гетероструктуры, полученные методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Затвор транзистора на основе системы Pt/Ti/Pt/Au имел грибообразный профиль и длину 0,25 мкм. Реакционный барьерный слой платины, имел толщину 8 нм. После формирования затворов были получены транзисторы D-типа с крутизной 410 мСм/мм, $U_{отс}=1,0$ В и пиковой граничной частотой $f_t = (60-62)$ ГГц. Термообработка структур производилась на установке быстрого термического отжига. В работе было произведено изучение динамики вжигания барьерной пленки платины при помощи измерения статических характеристик транзисторов. Общее время отжига составило 20 мин. В результате термообработки было обнаружено: смена знака управляющего напряжения (получены транзисторы E-типа с пороговым напряжением (0,25-0,3) В), увеличение крутизны транзисторов до 700 мСм/мм, следствием чего граничная частота возросла до 72 ГГц, рис. 2.

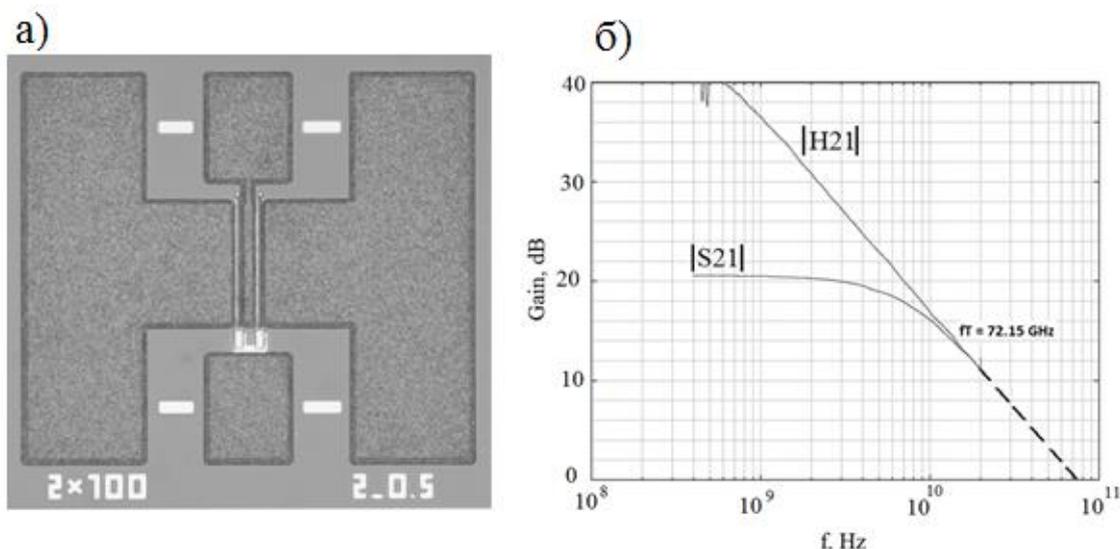


Рис. 2. Топология рНЕМТ транзистора с $W_g=(2 \times 100)$ мкм (а), результаты экспериментального определения пикового значения граничной частоты

Список литературы:

1. Н.И. Боргардт и др. под ред. Ю.А. Чаплыгина. Нанотехнологии в электронике: монография – Москва : Техносфера, 2005.
2. T. Sands et al., Ni, Pd, and Pt on GaAs: A comparative study of interfacial structures, compositions, and reacted film morphologies, J. Mater. Res. 2 (2), Mar/Apr 1987, pp. 262-275.
3. Смирнов Ю.Ю., Драгутъ М.В. // Мокеровские чтения. 13-я Международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники. 2022. С. 30-31.

**ТЕРМОХИМИЯ ИОНОВ В НАСЫЩЕННОМ ПАРЕ ИОННЫХ
ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ АЛКИЛИМИДАЗОЛИЛИЯ С АНИОНОМ
БИС(ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)ИМИД**

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

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

e-mail: amdunaev@ro.ru

Ионные жидкости (ИЖ) – это органические вещества с ионным типом связи. Испарение ИЖ происходит главным образом в форме нейтральных ионных пар (НИП). Однако было показано [1, 2], что в паре таких соединений могут в небольших количествах присутствовать также и ионы. В литературе практически отсутствуют сведения о термодинамических свойствах этих ионов [1, 3]. В связи с этим целью данной работы явилось исследование термоионной эмиссии ИЖ на основе алкилимидазолия $C_nMImNTf_2$ ($n = 4$ (BMIm), 6 (HMIm)) с анионом бис(трифторметилсульфонил)имид при помощи масс-спектрометрии Кнудсена.

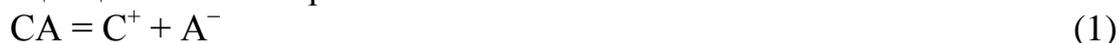
Для обоих объектов в масс-спектрах (Таблица 1) как положительных, так и отрицательных ионов были обнаружены простые ионы (катион C^+ и анион A^-) и ионы, полученные в результате их ассоциации с НИП (C_2A^+ и CA_2^-). Следует отметить, что интенсивность положительных ассоциированных ионов выше, чем у простых, а для отрицательных ионов наблюдается обратная ситуация.

Таблица 1. Масс-спектры термоионной эмиссии изученных объектов

$C_nMImNTf_2$	Положительные ионы		Отрицательные ионы	
	C^+	C_2A^+	A^-	CA_2^-
4	30	100	100	25
6	37	100	100	32

Давления ионов были рассчитаны по методике, приведенной в [1]. Их сопоставление (см. рисунок) показывает, что давления положительных ионов для всех объектов выше, чем для отрицательных.

Полученные давления ионов позволяют рассчитать энтальпию диссоциации НИП на простые ионы:



Расчеты проводились в рамках методик второго и третьего законов термодинамики. Полученные результаты представлены в Таблице 2.

Анализ данных в таблице 2 показывает хорошее согласие величин, полученных независимыми методами. Для ИЖ BMImNTf₂ энтальпия реакции (1), найденная теоретически [3] составила 327 кДж·моль⁻¹, что совпадает с экспериментальной величиной, полученной по методике III закона.

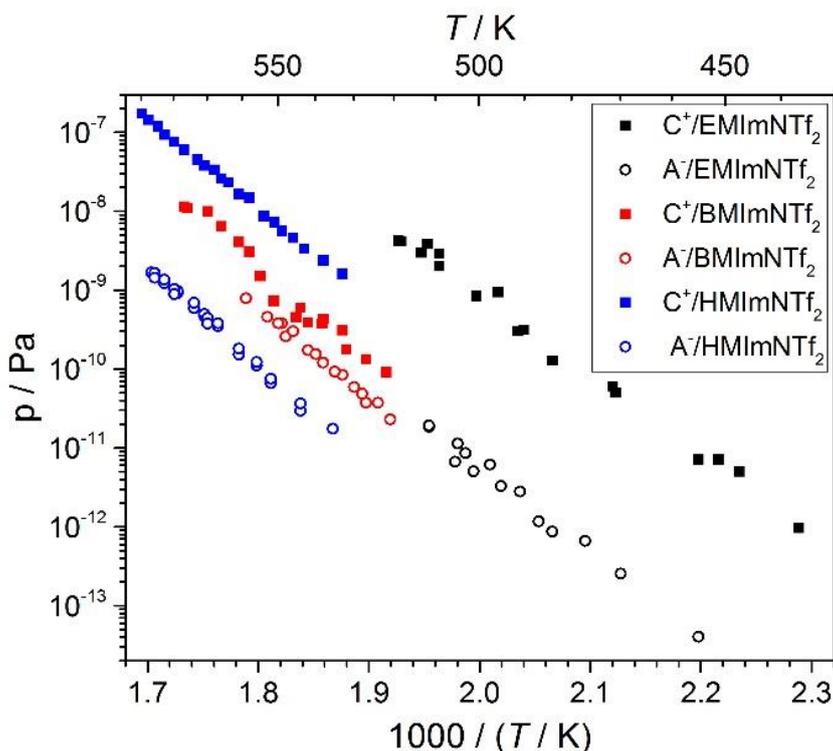


Рисунок. Температурные зависимости давлений ионов

Таблица 2. Энтальпии реакции диссоциации НИП (кДж·моль⁻¹)

C _n MImNTf ₂	II закон				III закон
	ΔT, К	T _{ср} , К	Δ _r H°(T)	Δ _r H°(298.15)	Δ _r H°(298.15)
2 [1]	455–513	493	299±13	302±13	302±26
4	520–580	550	343±21	347±21	327±24
6	530–590	560	335±8	340±8	329±24

Из Таблицы 2 также следует, что зависимость энтальпии диссоциации от длины алкильной цепи в пределах приведенных погрешностей отсутствует, т.е. энтальпия реакции (1) определяется главным образом природой аниона, а не катиона.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания (Проект № FZZW-2023-0010).

Список литературы:

1. Dunaev A.M., Motalov V.B., Kudin L.S., Butman M.F. J. Mol. Liq., 223 (2016) 407–411.
2. Dunaev A.M., Motalov V.B., Kudin L.S., Butman M.F. J. Mol. Liq., 219 (2016) 599–601.
3. Govorov D.N., Dunaev A.M., Motalov V.B., Kudin L.S. J. Mol. Liq., 364, (2022) 119996.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСЧЕТНОГО МЕТОДА ВЕСОВ ДЛЯ УТОЧНЕНИЯ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ ДЕЙСТВИТЕЛЬНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДИСПЕРСИИ

Дьякова Е.В.¹, Малышева Н.Е.², Малышкина О.В.¹

¹Тверской государственный университет, Тверь

²Военная академия воздушно-космической обороны им. Маршала Советского
Союза Г.К. Жукова МО РФ, Тверь

e-mail: e-v-dyakova@yandex.ru

Диэлектрический отклик системы на внешнее воздействие, под которым в первую очередь понимают переменное электрическое поле циклической частоты ω , характеризуется различными определяющими величинами, а именно: диэлектрическая проницаемость ε , время релаксации τ , ширина спектра времен релаксации λ , коэффициент затухания Γ , постоянная, определяющая частотно независимую составляющую проводимости B , s – параметр, характеризующий угол наклона прямолинейных участков на частотной зависимости действительной части комплексной проводимости.

Согласно [1], рассчитанный диэлектрический спектр совпадает с экспериментальным откликом при учете вклада релаксационной проводимости и эффектов затухания. Расчетная формула имеет вид

$$\varepsilon' = \varepsilon(\infty) + (\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)) \times \left(\frac{1 + (\omega\tau_{\varepsilon 1})^{1-\lambda} \sin\left(\lambda \frac{\pi}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau_{\varepsilon 1})^{1-\lambda} \sin\left(\lambda \frac{\pi}{2}\right) + (\omega\tau_{\varepsilon 1})^{2-2\lambda}} + \frac{1}{1 + (\omega\tau_{\varepsilon 2})^2} + \frac{1 + (\omega\tau_{\beta})^{1-\lambda} \sin\left(\lambda \frac{\pi}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau_{\beta})^{1-\lambda} \sin\left(\lambda \frac{\pi}{2}\right) + (\omega\tau_{\beta})^{2-2\lambda}} + \frac{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 + \left(\Gamma \frac{\omega}{\omega_0}\right)^2} \right) - \frac{\sigma(\infty)\tau_{\sigma}}{\varepsilon_0(1 + (\omega\tau_{\sigma})^2)} + \frac{\sigma(0)\sin\left(s \frac{\pi}{2}\right)}{\varepsilon_0\omega^{1-s}} + \frac{10^B \operatorname{tg}\left(s_2 \frac{\pi}{2}\right)}{\varepsilon_0\omega^{1-s_2}}$$

Поскольку параметры второй группы из экспериментальных массивов данных, получаются с высокой погрешностью, возникает необходимость в их уточнении. В рамках данной работы использовался особый метод аппроксимации, учитывающий дополнительный параметр – «эффективный точностный вес» каждого измерения.

Список литературы:

1. Малышева, Н.Е. Моделирование диэлектрического отклика пьезоэлектрической керамики / Н.Е. Малышева, Е.В. Дьякова, О.В. Малышкина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. — 2023. — Вып. 15. — С. 481-494.

МЕТОД ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА КЛАСТЕРИЗАЦИИ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ В ЖИДКОСТЯХ

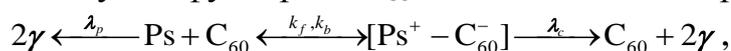
*Ельникова Л.В.*¹

¹НИЦ Курчатовский институт, Москва

e-mail: elnikova@itep.ru

Позитрон и атом позитрония являются зондами структуры вещества. Позитронная аннигиляционная спектроскопия (ПАС) позволяет получить информацию о распределении электронной плотности в объеме материала, которая отражает конфигурацию неоднородностей, включая фазы и границы их раздела, дефектные структуры, свободные объемы и пр. [1]. Одним из методов ПАС является спектроскопия времени жизни. Данные об агрегатном состоянии фуллерена в жидкостях используются в медицинских приложениях, органической фотоэлектронике и многих др. областях человеческой деятельности [2, 3].

Кластеризация молекул фуллерена в растворах в виде фрактальных наноразмерных частиц (радиусом ~ 40 нм и размерностью $d=2,9$) может быть обнаружена и охарактеризована различными ядерными методами, например, с помощью малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) [4-6], ПАС времени жизни [7,8] и др, а также оптическими методами и методами электронной микроскопии. Новые агрегированные частицы разделяют на 3 категории [9]: кластеры докритического размера ($n < n_c$), критические кластеры ($n = n_c$) и сверхкритические ($n > n_c$) ядра новой фазы. Критические показатели агрегации зависят от типа растворителя, полярности его молекул и пр., с точки зрения метода ПАС время жизни орто-позитрония o -Ps сильно зависит от физико-химических свойств с локальными различиями электронной структуры среды, где стабилизируются Ps–C₆₀ комплексы, при этом реакции позитрония Ps с молекулой фуллерена C₆₀ описываются донорно-акцепторной схемой [7]:



где λ_p , k_f , k_b – скорость аннигиляции, константы прямой и обратной реакции соответственно.

В литературе известны мономерные модели агрегации: например, капельная модель, а также модели ограниченного роста кластеров (модель агрегации, «ограниченная реакцией» и модель диффузно-ограниченной агрегации) [7-9]. К примеру, в результате применения микроскопической «диффузионной» модели для раствора CS₂ с фуллереном стало возможным увидеть, что сферические агрегаты C₆₀ образуются за пределами масштабов диффузионно-ограниченной кластерной агрегации и находятся в ступенчатом динамическом равновесии с мономером C₆₀, агрегаты стабильны в течение времени жизни o -Ps ~ 1 нс, молекулы C₆₀ ориентированы перпендикулярно к границе раздела агрегат-растворитель, а также

определяется время жизни *o*-Ps в растворителе, на границе раздела и в агрегате до аннигиляции.

В настоящем докладе проводится сопоставление результатов микроскопической модели диффузии, применяемой для анализа результатов ПАС, и капельной модели, связанной с методом МУРН, на примере ряда растворителей (легкой, тяжелой воды, толуола, дихлорбензола, CS₂). Оцениваются возможности применения обсуждаемых моделей для агрегации фуллерена C₆₀ в аморфных и кристаллических полимерах [10].

Список литературы:

1. Principles and Applications of Positron & Positronium Chemistry. Eds.: Jean Y.C., Mallon P.E., Schrader D.M. New Jersey, London, Singapore, Hong Kong: World Scientific. 2002. 426 p.
2. Grebinyk A., Prylutska S., Buchelnikov A. *et. al.* // *Pharmaceutics*, 2019. V. 11. P. 586-1-586-23.
3. Kyzyma O.A., Mchedlov-Petrosyan N.O., Al-Shuuchi Y.T.M. *et. al.* // *Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures*, 2021. V. 29. Iss. 4. P. 315-330.
4. Török Gy., Lebedev V.T., and Cser L. // *Physics of the Solid State*, 2002. V. 44(3). P. 572–573.
5. Avdeev M.V., Khokhryakov A.A., Tropin T.V. *et. al.* // *Langmuir* 2004, 20, 4363-4368
6. Lattuada M., Wu H., and Morbidelli M. // *Phys. Rev. E.*, 2001. V. 64. P. 061404.
7. Bokare A.D. and Patnaik A. // *J. Chem. Phys.*, 2003. V. 119. P. 4529-4538.
8. Vass Sz. // *J. Phys. Chem.*, 1986. V. 90. P. 1099-1106.
9. Tropin T.V., Aksenov V.L., and Schmelzer J.W.P. // *Physics of Particles and Nuclei*, 2021. V. 52(2). P. 315–329.
10. Elnikova L.V., Ozerin A.N., Shevchenko V.G. *et. al.* // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon nanostructures*. 2021. V. 29(10). P. 783.

КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОЙ КОНВЕРСИИ АНИЗОЛА И ДИБЕНЗОТИОФЕНА

Емельянова С.Д., Степачева А.А.

Тверской государственной технической университет, Тверь

e-mail: emelyanovasofiya@rambler.ru

Совместная конверсия представляет большой интерес в качестве решения крупнейших экологических проблем человечества. Данный процесс можно использовать в качестве термохимического способа преобразования нефтяного сырья и биомассы в жидкую бионефть [1].

Для переработки тяжелых нефтей в основном используют термические или термохимические методы, например, процессы гидроочистки. Для удаления кислорода из бионефти используется процесс деоксигенирования, который является частным вариантом гидроочистки. Таким образом, для переработки тяжелых нефтей и биомассы могут применяться одни и те же процессы, поэтому совместная их конверсия может стать перспективным направлением для получения топлива.

Жидкая каталитическая гидроочистка расщепляет тяжелые соединения и производит керосиновые и бензиновые продукты. Процесс происходит в среде, богатой водородом, и используются катализаторы для преобразования молекул с высокой температурой кипения в молекулы с более низкой температурой кипения [2].

На данный момент в гидроочистке выделяют два инновационных направления. Первое из них — это использование сверхкритических растворителей. Этот способ, помимо снижения температуры процесса, может служить в качестве доноров атомарного водорода и способен снизить расход водорода. Сверхкритическая вода является одним из таких перспективных растворителей, так как она позволяет проводить процесс либо без катализаторов, либо в присутствии катализаторов на основе переходных металлов.

Второе направление — это поиск новых катализаторов, которые были бы стабильны для быстрой дезактивации [3]. Для процесса совместной конверсии была разработана каталитическая система на основе рутения.

Процесс совместной конверсии осуществляли в мультиреакторной системе PARR – 5000. В реактор вносили точно взвешенное количество катализатора, 1,000 г смеси, состоящей из анизола и дибензотиофена (2:1 по массе), 30 мл сверхкритического растворителя. Реактор герметизировали и трижды продували азотом. После продувки устанавливали рабочее давление азота – 10 атм и температуру – 270 °С.

Исследование пористости катализатора показало ожидаемое уменьшение удельной поверхности и объема пор при введении МНЧ и Ru-содержащих частиц. Образование МНЧ и RuO₂ на поверхности носителя

также подтверждается высокой поверхностной концентрацией Fe и Ru (таблица 1).

Таблица 1

Характеристики магнитоотделяемого катализатора

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	V_p , мл/г	Концентрация, мас. %		Поверхностная концентрация, мас. %		Состояние Ru	Состояние Fe
			Ru	Fe	Ru	Fe		
SiO ₂	376	0.14	-	-	-	-	-	-
Fe ₃ O ₄ -SiO ₂	312	0.12	-	20.0	-	15.2	-	Fe ₃ O ₄
Ru-Fe ₃ O ₄ - SiO ₂	277	0.10	2.0	19.7	11.0	14.7	RuO ₂	Fe ₃ O ₄

Также были изучены кинетические кривые для данного катализатора. Испытания синтезированного магнитоотделяемого катализатора при совместной конверсии анизола и дибензотиофена в сверхкритической среде показали, что катализатор позволяет достичь конверсии и селективности до 95% благодаря высокой площади поверхности и высокой концентрации Ru и Fe. Образец обеспечивают высокую начальную скорость конверсии в течение первых 20 минут. Затем скорость реакции значительно снижается, что может быть связано с насыщением активного центра катализатора и закупоркой пор адсорбированным субстратом и продуктами.

Список литературы:

13. Совместная термическая переработка бионефти с тяжёлой нефтью / С.А. Забелкин, А.Н. Грачев, Р.А. Нурияхметов [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 12. – с. 50-52.
14. Катализаторы гидроочистки / Н.Л. Солодова, А.Р. Нурмухаметова // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – №10. – с. 53-60.
15. Современные направления каталитической гидропереработки высокосернистых остатков атмосферной и вакуумной перегонки / Р.И. Нигметов, А.Ф. Нурахмедова, Н.В. Попадин // Нефтегазовые технологии и экологическая безопасность. – 2016. – №2 (62). – с. 30-37.

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

Ермалицкая К.Ф., Воронай Е.С., Красноперов Н.Н., Зажогин А.П.

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,

e-mail: zajogin_an@mail.ru

Улучшение функциональных характеристик химических газовых сенсоров может быть достигнуто за счет использования в качестве газочувствительных материалов оксидов и оксидных композитов, для которых характерно изменение валентного состояния атомов металла при взаимодействии с молекулами детектируемого газа [1–3]. Формирующиеся при этом координационно и валентно ненасыщенные атомы металла могут выступать в качестве дополнительных центров адсорбции, что увеличивает чув-

ствительность сенсорного материала. С этой точки зрения в качестве перспективных оксидных материалов могут быть оксиды титана. При этом диоксид титана, являющийся основой таких композитов, обеспечивает высокую термическую стабильность газочувствительного материала.

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

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

Исследования процессов напыления от интервала между импульсами показали, что при интервалах от 0 до 6 мкс титан распыляется, но напыления пленки практически не наблюдается. С увеличением интервала наблюдается заметный рост пленки, особенно заметный в интервалах от 8 до 15 мкс. При дальнейшем увеличении интервала качество пленки существенно ухудшается.

В настоящей работе исследована динамика процессов образования атомов и ионов Ti при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на мишень при энергии импульсов 43 мДж и интервале между импульсами 10 мкс.

Результаты исследований по зависимости интенсивности 2 линий атомов (1 и 3) Ti I (388,289 нм, 391,346 нм) и ионов (2, 4) Ti II (390,954 нм, 457,198 нм) с различными энергиями возбуждения для различных углов воздействия лазерных импульсов на мишень приведены на рис. 2а. на рис. 2 б приведены графики зависимости скорости поступления материала (интенсивность линий) от количества импульсов и угла. Толщина титановой пластинки 0,7 мм. Изменяя количество лазерных импульсов в серии возможно целенаправленно менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленок.

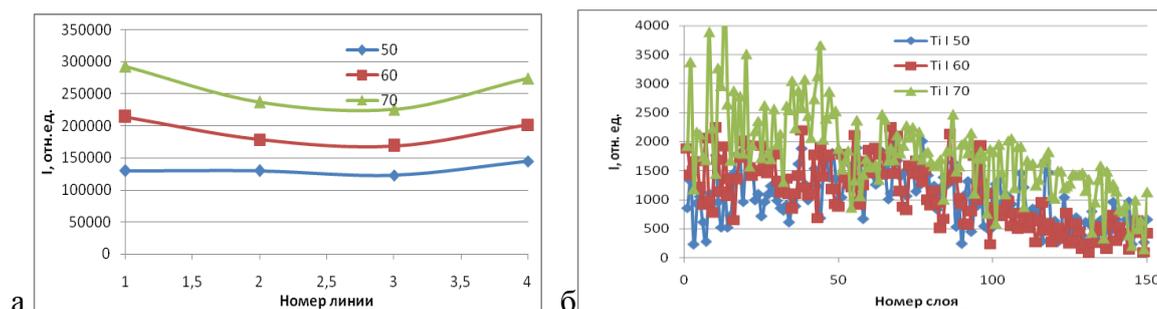


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий Ti: а – от угла; б - от количества импульсов для углов 50, 60 и 70 градусов

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок. Напыление на поверхность фольгированного стеклотекстолита, с вытравленными полосками, шириной 300 мкм, наночастиц оксидов титана проводилось при воздействии серии из 200 сдвоенных лазерных импульсов на мишень установленную под углом 50 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия импульсов излучения 43 мДж, интервал между импульсами 10 мкс.

Изображения поверхности образца с напыленной пленкой, увеличенные с помощью микроскопа Микмед в 200 раз, приведены на рис. 2

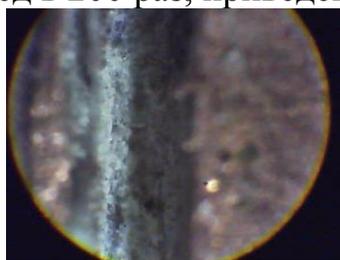


Рис. 2. Изображение поверхности мишени после напыления оксидов титана

На рис. черная дорожка – оксиды титана. средний размер шариков составляет примерно 1-2 мкм. На боковой поверхности медной подложки видны шарообразные кластеры разного цвета.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ

Ермолаева А.А.¹, Алексеев В.Г.¹, Крылов А.А.²

¹Тверской государственный университет, Тверь

²Тверской государственный медицинский университет, Тверь

e-mail: Alekseev.VG@tversu.ru

Методом DFT с использованием базиса LACV3P**++ и meta-GGA функционала r²SCAN-D3(BJ) рассчитаны компьютерные модели молекул фталоцианиновых комплексов Mg(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II). Все расчёты выполнены в программе Jaguar (Schrodinger, LLC). Выбор функционала r²SCAN-D3(BJ) был сделан на основе сравнительного расчёта с использованием нескольких функционалов (B3LYP-D3(BJ), B97-D3(BJ), BP86-D3(BJ), CAM-B3LYP-D3(BJ), M06-2X-D3, MN15-L, PBE-D3(BJ), PW6B95-D3(BJ), r2SCAN-D3(BJ)) молекулы фталоцианата Co(II), структура которой была исследована экспериментально методом РСА. Также хорошие результаты при расчёте геометрии и энергии электронных орбиталей фталоцианинатов металлов методом DFT даёт использование GGA функционалов PBE-D3(BJ) и BP86-D3(BJ). Все рассчитанные модели имеют одинаковую плоскую структуру, которая определяется плоской жёсткой структурой фталоцианинового макроцикла. Замена металла практически не влияет на структурные параметры органической части молекулы, изменяются только длины связей металл–азот. Рассчитанные значения E(НОМО), E(LUMO) и E_g = E(LUMO) – E(НОМО) представлены в табл. 1 в сравнении с экспериментальными данными. Видно, что для всех моделей результаты расчёта близки к экспериментальным. Расчёты показали, что в молекулах фталоцианатов металлов с незавершённым d-подуровнем (Co, Ni, Cu, Pd) d-орбитали металла участвуют в формировании молекулярных электронных орбиталей (рис.1). В молекулах фталоцианатов металлов, не имеющих d-электронов (Mg), либо имеющих завершённый d-подуровень (Zn) такого эффекта не наблюдается.

Таблица 1

Значения энергий электронных орбиталей в молекулах фталоцианатов металлов

Энергия, эВ	Молекула					
	MgPc	CoPc	NiPc	CuPc	ZnPc	PdPc
E(НОМО) расчёт	-5.00	-4.99	-5.02	-5.01	-5.02	-5.10
E(НОМО) эксперимент [1]	–	-5.0	-5.3	-5.2	-5.0	–
E(LUMO) расчёт	-3.53	-3.44	-3.47	-3.52	-3.53	-3.50
E(LUMO) эксперимент [1]	–	-3.4	-3.6	-3.6	-3.4	–
E _g расчёт	1.47	1.55	1.55	1.49	1.49	1.60
E _g эксперимент [1]	–	1.6	1.7	1.6	1.6	–

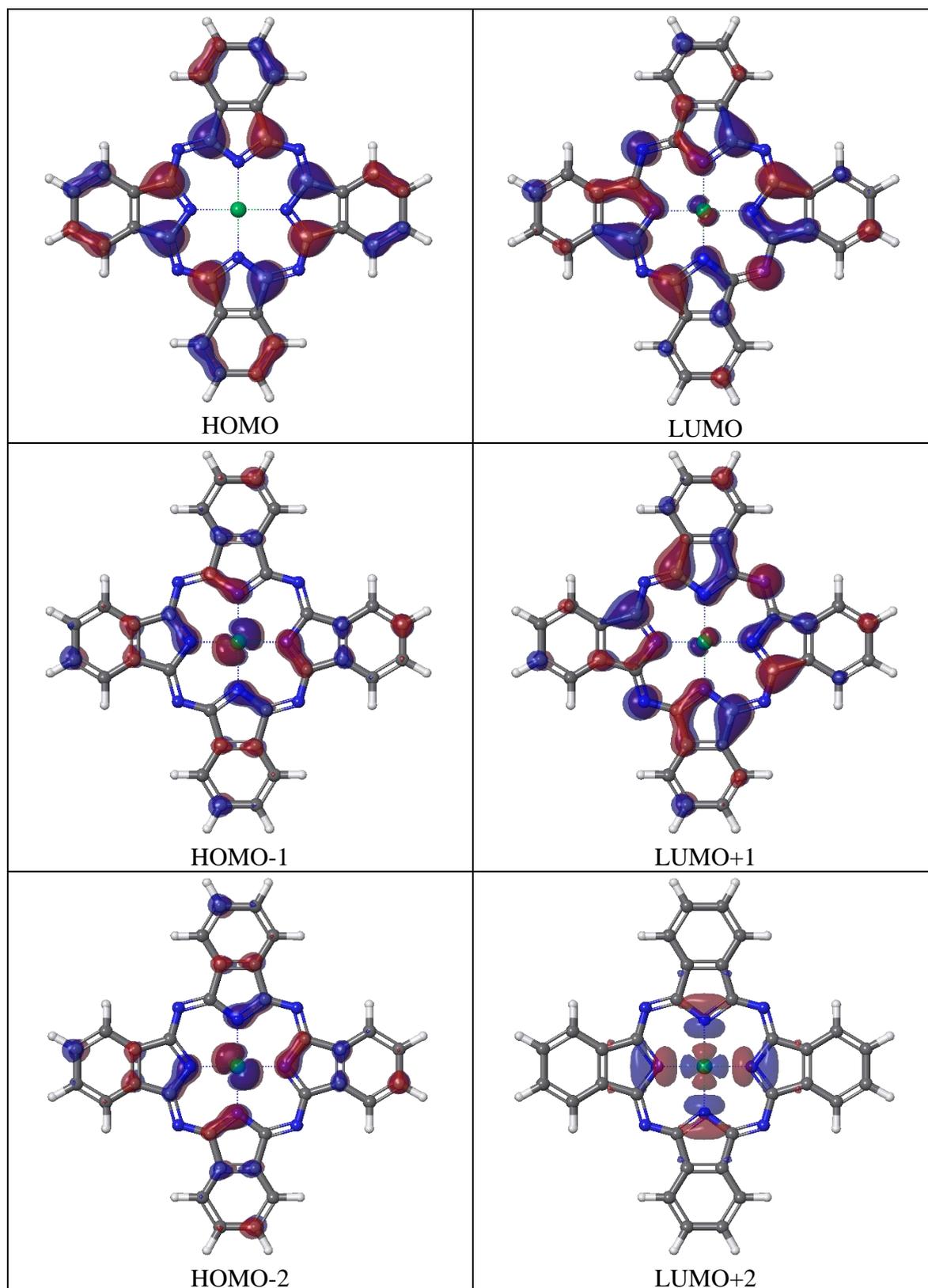


Рис.1. Изображения электронных орбиталей молекулы NiPc

Список литературы:

1. Ikushima A.J., Kanno T., Yoshida S., Maeda A. // Thin Solid Films. 1996. V. 273. Iss. 1-2. P. 35–38.

СВЕТОГИДРАВЛИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ВОДЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НАНОСЕКУНДНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ НЕОДИМОВОГО ЛАЗЕРА НА МОНОКРИСТАЛЛ ГЕРМАНИЯ

Железнов В.Ю.¹, Малинский Т.В.¹, Миколуцкий С.И.¹, Роголин В.Е.¹,
Хомич Ю.В.¹, Каплунов И.А.², Иванова А.И.², Сергеев А.А.³, Ивакин С.В.³

¹Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Санкт Петербург

²Тверской государственный университет, Тверь

³«ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова», Санкт Петербург

e-mail: v-rogalin@mail.ru ; kaplunov.ia@tversu.ru

При облучении поглощающей преграды в жидкости мощным лазерным лучом возникает светогидравлический эффект. При поглощении внутри жидкости интенсивного импульса лазерного излучения возникает ударное воздействие мощного гидравлического импульса на поверхность мишени [1, 2].

Монокристаллы германия (Ge) являются отличным модельным материалом для изучения разнообразных процессов в твердых телах благодаря тому, что Ge давно и широко используется в электронике и ИК оптике [3]. Достоинства Ge: моноэлементный состав, кубическая, алмазоподобная кристаллическая решетка, сравнительно простая и досконально изученная, высокая химическая чистота, отсутствие фазовых переходов в конденсированном состоянии.

Проведена модификация монокристалла германия (Ge) излучением сфокусированного пучка наносекундного инфракрасного (ИК) лазера под слоем воды. Воздействие производилось излучением твердотельного Nd:YAG лазера ($\lambda=1.064 \mu\text{m}$, энергия импульса 0.5 Дж, длительность 10 нс, плотность энергии 20 – 32 Дж/см²). на образец с черным поглощающим покрытием толщиной 200 μm и без покрытия.

Размер образца $\varnothing 28 \times 28 \text{ mm}^3$. Поверхность образца была оптически обработана химико-механическим методом [3]. Исходная шероховатость $\sim 20 \text{ nm}$. После воздействия морфология поверхности исследовалась бесконтактным сканирующим интерферометром белого света и сканирующим электронным микроскопом [4, 5].

Воздействие производилось на образец, как в воздушной, так и в водной средах (рис. 1). В обоих случаях оно создавало на поверхности образца обширные повреждения, размер которых соответствовал размеру лазерного пятна. Возникла обширная зона повреждений, состоящая из конгломерата многочисленных кратеров, обрамленных брустверами из расплавленного и застывшего германия. Однако в воздушной среде (при возникшей шероховатости $\sim \pm 2 \text{ мкм}$), форма поверхности осталась плоской.

Воздействие в воде, в отличие от воздуха, создавало более обширную зону повреждений. При этом в зоне пятна возникало значительное макроуглубление до 3 мкм, иначе говоря, возник обширный кратер. Однако если в классическом случае вокруг него должен наблюдаться ярко

выраженный бруствер из материала, удаленного из кратера, то в нашем случае бруствер не наблюдался.

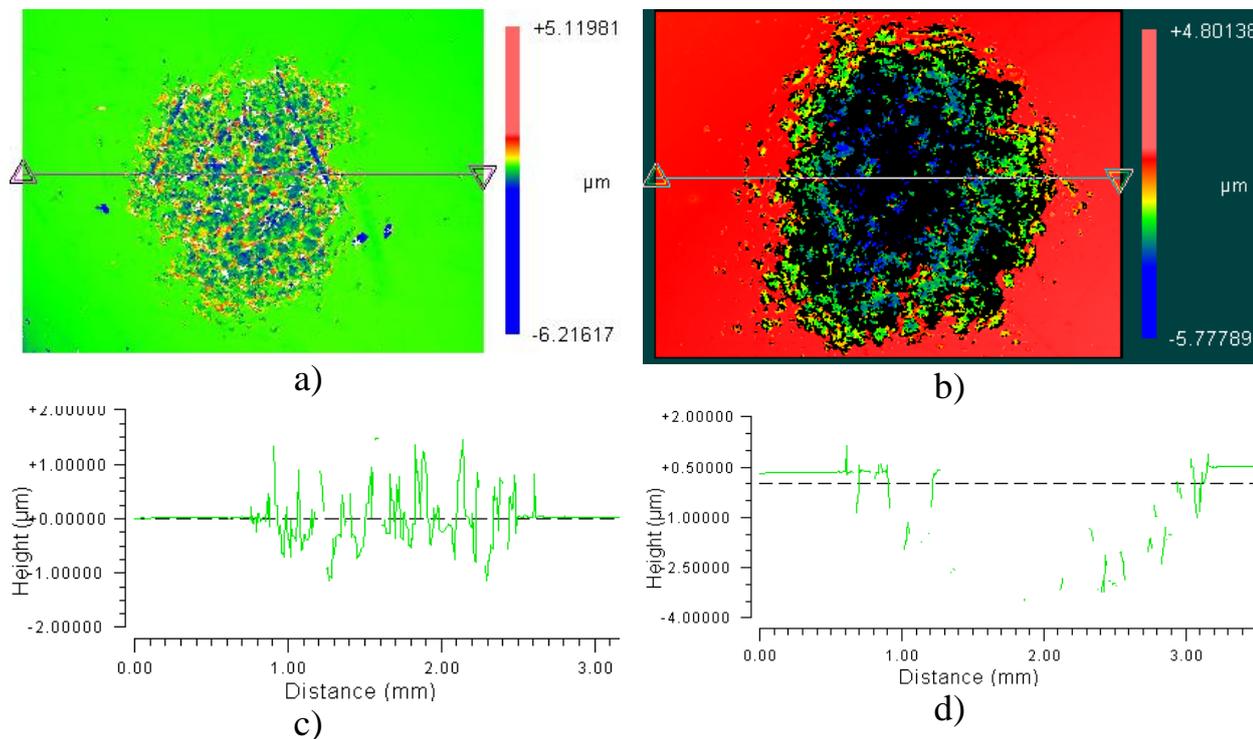


Рис. 1. - Лазерные пятна на поверхности монокристалла Ge. Плотность энергии 20 Дж/см², слева в воздухе, справа в воде, а) и б) - 3D профилограммы; с) и d) - 2D профилограммы

Обнаружены структуры в виде полос, внешне напоминающие лазерно-индуцированные поверхностные периодических структуры (ЛИППС) с периодом $\sim 20 \mu\text{m}$. Полосы перпендикулярны направлению поляризации излучения. Кристаллографическая ориентация зерен металла не влияет на положение полос.

Работа выполнена в рамках государственных заданий по научной деятельности № FFGR-2022-0007, № 0817-2023-0006 с использованием ресурсов ЦКП ТвГУ.

Список литературы:

1. Аскарьян Г.А., Прохоров А.М. и др. // ЖЭТФ. 1963. Т. 44. С. 2180-2182.
2. Железнов В.Ю., Малинский Т.В. и др. // Успехи прикладной физики. 2023. Т. 11. № 4. С. 340-355.
3. Каплунов И.А., Рогалин В.Е. Фотоника. 2019. Т. 13. № 1. С. 88-106.
4. Пахомов В.Ф., Потоскаева Н.Г. и др. Способ финишной обработки полупроводниковых элементов. Авторское свидетельство СССР №1127475 от 01.08.1984.
5. Малинский Т.В., Рогалин В.Е. и др. // Физика металлов и металловедение. 2022. Т. 123. № 2. С. 192-199.

**ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛИН БЛОКОВ РЕГУЛЯРНОГО
СОПОЛИМЕРА НА МАСШТАБ НАНОСТРУКТУРЫ ИОННОЙ
ЖИДКОСТИ**

Жеренкова Л.В.

Тверской государственный университет, Тверь

e-mail: zherenkova@mail.ru

Структурные свойства бинарной смеси ионная жидкость/мультиблочный регулярный сополимер изучены на основе теории интегральных уравнений (PRISM-метод) для многокомпонентной системы. Зависимость масштаба структурной гетерогенности раствора от длины блоков сополимера при фиксированном соотношении объемных долей была исследована в предыдущей работе. Настоящие расчеты представлены для сополимера с переменной длиной блока одного сорта при постоянной длине блока другого сорта. Выполнен расчет зависимости характерного масштаба структурных неоднородностей смеси при фиксированной длине полимерной цепи. Исследования проводились при трех различных концентрациях регулярного сополимера. Фиксированная длина блока сополимера была равна длине катиона ионной жидкости. Характерный масштаб упорядочения блоков сополимера немонотонно изменяется с изменением объемной доли при всех трех концентрациях сополимера. При этом зависимость характерного масштаба упорядочения катионов и анионов ионной жидкости носит монотонный характер с выходом на плато при двукратном превышении объемной доли звеньев блоков переменной длины. Основным результатом работы можно считать установление факта, что наивысшая степень упорядочения в растворе регулярный сополимер/ионная жидкость достигается при близких значениях объемных долей блоков регулярного сополимера и, соответственно, при близких значениях длин катионного хвоста ИЖ и блоков сополимера.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОМЕРОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Au, СОДЕРЖАЩИХ 561 АТОМ

Жиганова А.О., Пуйтов В.В., Васильев С.А., Рыбаков Д.И.

Тверской государственной университет, Тверь

e-mail: vsa812@yandex.ru

Метод молекулярной динамики (МД) [1] достаточно хорошо известен. Данный метод основывается на решении системы уравнений второго закона Ньютона для всех входящих в состав моделируемой системы атомов или молекул. Для осуществления МД моделирования используются различные потенциалы, описывающие взаимодействие частиц друг с другом. Под изомерами в данном случае понимаются наночастицы, имеющие одинаковое число атомов, но разное их взаимоположение.

Среди наночастиц с магическим числом атомов определяемых рядом Кини $N_n = (10n^3 + 15n^2 + 11n)/3 + 1$, ($n = 1, 2, \dots$) [2], наиболее стабильными являются икосаэдрические нанокластеры, поскольку они обладают наиболее плотной структурой. Соответственно, возможны аллотропные переходы других изомеров в икосаэдрические. В рамках данной работы осуществлено молекулярно-динамическое моделирование процессов нагрева различных изомеров Au, содержащих 561 атом. Моделирование осуществлялось с использованием программы LAMMPS [3] и метода погруженного атома [4]. Начальная конфигурация, представляющая из себя идеальный изомер, постепенно нагревалась от $T=300\text{K}$ до $T=1300\text{K}$

Для регистрации изменения изначальной структуры использовался как визуальный метод (непосредственное наблюдение за конфигурацией наночастиц при нагреве), так и энергетический (температурная зависимость удельной потенциальной энергии e_u).

На рис. 1 представлена эволюция кубооктаэдрической наночастицы Au, содержащей 561 атом. Хорошо видно, как она переходит в икосаэдрическую.

Однако, другие виды изомеров наночастиц Au, содержащих 561 атом, не демонстрируют переход в икосаэдрическую структуру и сохраняют свою изначальную форму вплоть до плавления, что хорошо видно из температурной зависимости удельной внутренней энергии, представленной на рис. 2.

Молекулярно-динамическое исследование свидетельствует о том, что в рассмотренной группе изомеров наночастиц Au, содержащих 561 атом, аллотропный переход в икосаэдрическую структуру совершают только кубооктаэдрические наночастицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения ГЗ в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

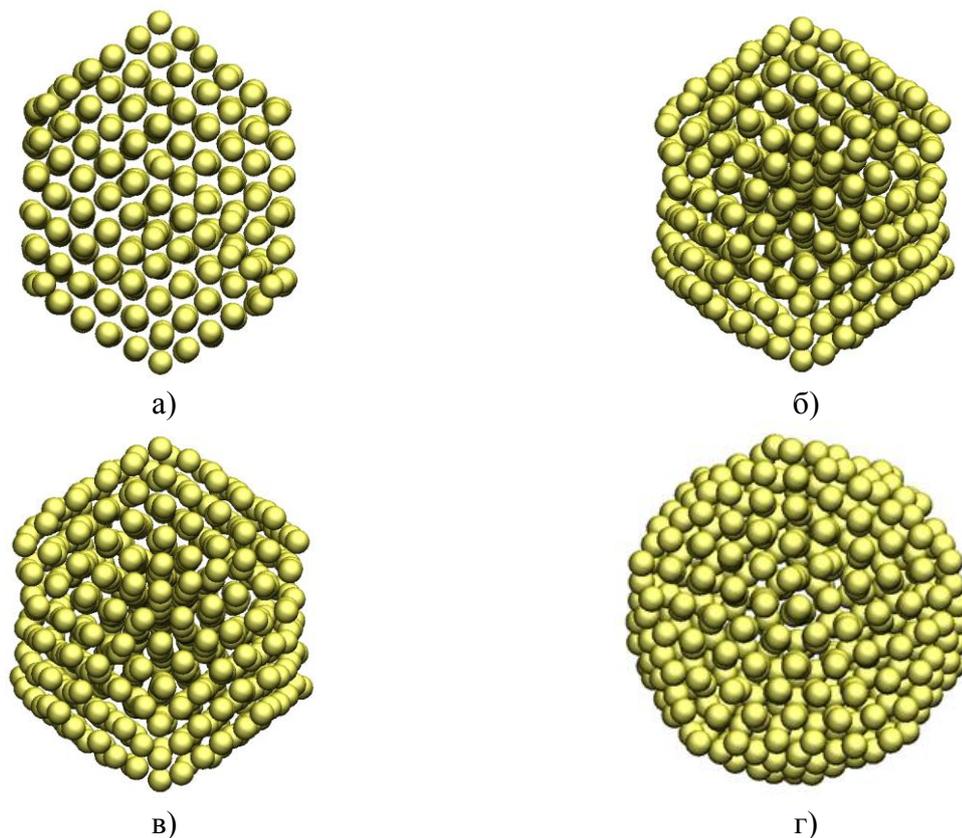


Рис. 1. МД конфигурации наночастиц Au, содержащие 561 атом. а) через 140 пс после начала нагрева, температура 440 К; б) через 150 пс после начала нагрева, температура 450 К; в) через 160 пс после начала нагрева, температура 460 К; г) та же МД конфигурация, что и на рисунке в, но под другим углом, имеет икосаэдрическую форму.

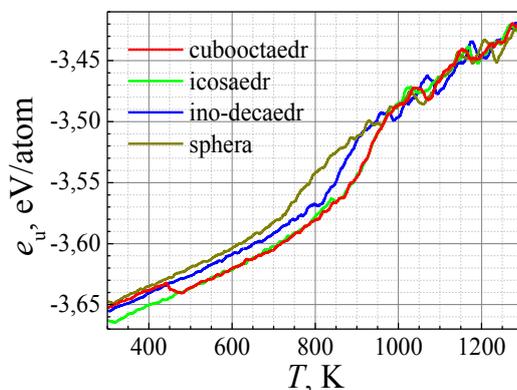


Рис. 2. Температурная зависимость удельной внутренней энергии наночастиц Au, содержащих 561 атом.

Список литературы:

1. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. New York: Oxford University Press, 1987. – 385 p.
2. Chini P. // Gazzeta Chimica Italiana, 1979. V.109. P. 225-240.
3. Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R., et al. // Computer Physics Communications. 2022. V. 271. Art.no. 108171
4. Adams J.B., Foiles S.M., Wolfer W.G. // Journal of Materials Research. 1989. V. 4. I. 1. P. 102-112.

ВОЗМОЖНА ЛИ ИНВЕРСИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ В БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ?

Жигунов Д.В.

Тверской государственной университет (г. Тверь, Россия)

e-mail: dmitry-jigunow@ya.ru

Сегрегация в металлических наночастицах в значительной степени определяет их физико-химические свойства и применения. В работах [1] и [2] была теоретически предсказана инверсия поверхностной сегрегации в биметаллических наночастицах Pt-Pd. Инверсия поверхностной сегрегации подразумевает ситуацию, когда поверхностная сегрегация одного из компонентов переключается на сегрегацию другого компонента при определенном составе [1] или размере [2]. Однако, несмотря на обширные экспериментальные данные по сегрегации, инверсия экспериментально не была обнаружена, что и обусловило наш интерес к этой проблеме. Наши молекулярно-динамические (МД) результаты [3] предсказывают поверхностную сегрегацию Pd без какой-либо инверсии. Атомистическое моделирование сегрегации в системах Ag-Au и Ag-Cu (рис. 1) также свидетельствует об отсутствии инверсии поверхностной сегрегации.

Термодинамическое моделирование наночастиц Ni-Cr предсказывает поверхностную сегрегацию Cr и отсутствие инверсии (рис. 2). Вместе с тем наши результаты МД моделирования предсказывает инверсию поверхностной сегрегации в наночастицах Ni-Cr радиуса 1.3 нм при среднем значении мольной доли хрома $x_{Cr} = 0.3$ (рис. 3).

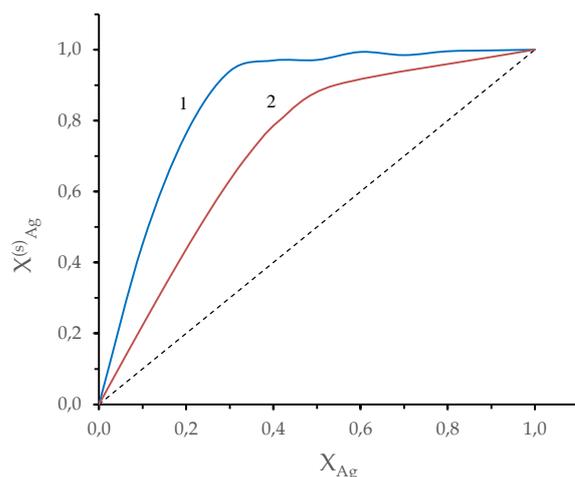


Рис. 1. Зависимости $\chi_{Ag}^{(s)}(\overline{\chi_{Ag}})$ для наночастиц Ag-Cu радиуса 1.9 нм, найденные с использованием МД моделирования (кривая 1) и уравнения Ленгмюра-Маклина (кривая 2).

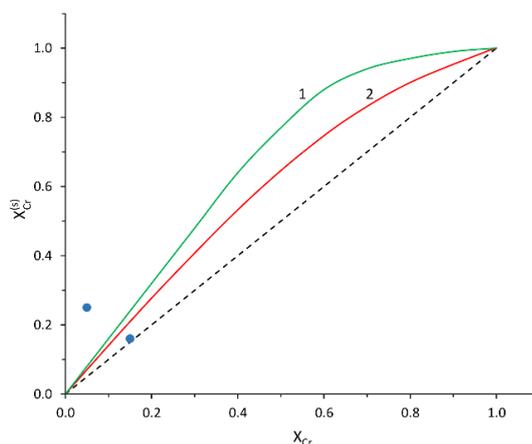


Рис. 2. Результаты термодинамического моделирования наночастиц Ni-Cr радиуса $r_0 = 1,3$ нм ($N = 1000$): кривая 1 – уравнение Батлера, кривая 2 – уравнение Ленгмюра-Маклина. Две точки - эксперимент [4].

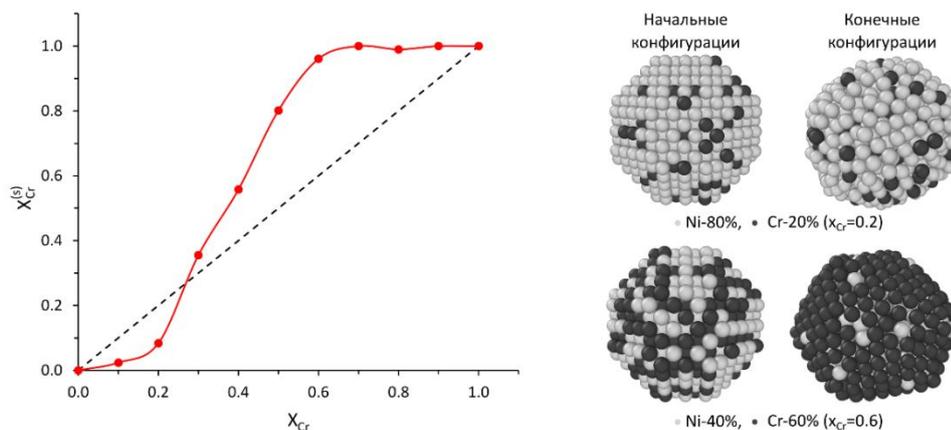


Рис. 3. МД результаты для наночастиц Ni-Cr радиуса $r_0 = 1,3$ нм ($N = 1000$).

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

Список литературы:

1. Ramirez Caballero G.E., Balbuena P.B. // Mol. Simulat. 2006. V. 32. P. 297.
2. Mendoza-Pérez R., Guisbiers G. // Nanotechnology. – 2019. – V. 30. – №. 30. – P. 305702.
3. Samsonov V.M. Romanov A.A., Talyzin I.V. et al. // Metals. 2023. V. 13. Art. No. 1269.
4. Bohra M., Alman V., Showry A. et al. // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 32883.

ПОВЕДЕНИЕ СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ НАЛОЖЕНИИ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ.

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

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

²Институт физики твердого тела РАН им. Ю.А. Осипьяна, Черноголовка
Россия

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

e-mail: zavorotnev.yurii@mail.ru

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

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

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

где q – структурный параметр порядка (изменение одного из линейных размеров элементарной ячейки), φ – плотность дефектов, M – момент кручения, направленный по оси z , $\alpha, \beta, \gamma, \theta$ – феноменологические константы, слагаемое с коэффициентом γ_3 описывает флуктуации распределения величины тензора деформации, Φ_1 – вид этого слагаемого зависит от поставленной задачи. Зависимость величины момента от числа оборотов N имеет вид гиперболического тангенса. Конкуренция слагаемых с производными в скобках обеспечивает появление длиннопериодической структуры при наложении КВД.

1. Пусть процесс КВД равномерный. Тогда распределение деформации в образце однородно и $\gamma_3 = 0$. При этом были рассмотрены ситуации: 1) в полученных образцах при любой температуре отжига отсутствует сдвиговое напряжение; 2) величина ε_{xz} меняется при изменении температуры закалки

ввиду наличие взаимодействия со структурным параметром порядка; 3) совместное воздействие ПП и момента вращения на сдвиговую деформацию.

1. Тогда имеем ($\theta_1 = 0$) $\Phi_1 = [\chi_1 \varepsilon_{xz}^2 + \chi_2 \varepsilon_{xz}^4 + \chi_3 \varepsilon_{xz}^8] M^4$. На рис.1 показаны

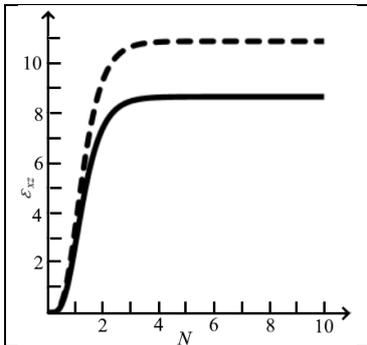


Рис.1. Зависимости величины сдвиговой деформации от числа оборотов при разных температурах отжига. Сплошная линия – 570°C, пунктирная – 950°C

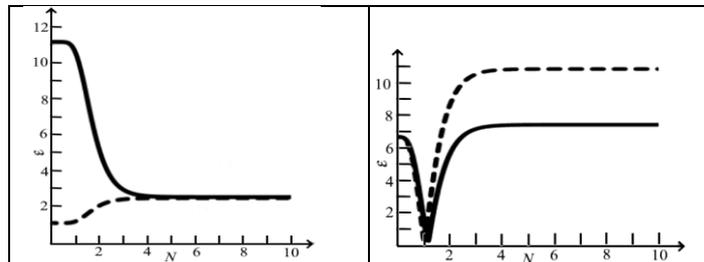


Рис.2. Поведение величины сдвиговой деформации в случае $\theta_1 > 0; \theta_2 < 0$

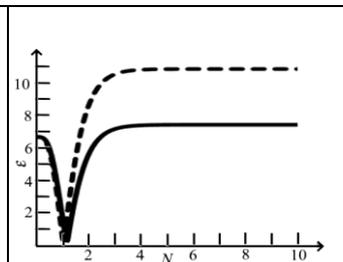


Рис.3. Поведение величины сдвиговой деформации в случае $\theta_1 > 0$

соответствующие изменения сдвиговой деформации. Видно,

что кривые являются монотонно возрастающими. Однако, они имеют разные максимумы. Это различие обусловлено тем, что крутящий момент обратно пропорционален температуре закалки [1-3]. Это различие и приводит к появлению разных сдвиговых деформаций при разных температурах закалки. Необходимо отметить, что в отличии от ПП в стационарной области значения величин сдвиговой деформации различны.

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

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

1. Б.Б. Страумал, А.Р. Кильмаметов, А.А. Мазилкина, А.С. Горнакова, О.Б. Фабричная, М.И. Кригель, Д. Рафайя, М.Ф. Булатов, А.Н. Некрасов, Б. Барецки. Письма в ЖЭТФ, 111 (2020) 674.

2. B.B. Straumal, A. R. Kilmotov, Anna Korneva, P. Zieba, Yuri Zavorotnev, Leonid Metlov, Olga Popova, Brigitte Baretzky. Crystals. 11 (2021) 766.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОЦЕНКА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК СО СТРУКТУРОЙ СВИТКА-РУЛОНА

Заричняк Ю.П.¹, Аливердиев А.А.², Савватеева М.В.¹,
Суворов А.А.¹, Ходунков В.П.³

¹Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

²Институт проблем геометрии и возобновляемой энергетики – филиал ОИВТ
РАН, Махачкала, Россия

³Всероссийский Научно-Исследовательский Институт Метрологии им Д.И.
Менделеева, Санкт-Петербург, Россия,
e-mail: zarich4@gmail.com

Аннотация. Методы теории обобщённой проводимости [1,2] использованы для приближённой оценки эффективной теплопроводности бездефектных одностенных углеродных нанотрубок (ОС УНТ = SW CNT) разного диаметра со структурой свитка-рулона в продольном и поперечном направлениях относительно оси свертывания.

Объект исследования. Углеродные нанотрубки (УНТ) с экстремальными механическими, электрическими и теплофизическими свойствами представляют значительный интерес в разных областях науки и техники. За два десятилетия со времен открытия нанотрубок развитие технологий их синтеза позволило создавать УНТ длиной в микрометры (1980–1990) [3,4], миллиметры (1990–2000) [5,6], сантиметры (2000–2005) [7] и десятки сантиметров (2009–2010) [8]. Для оценки возможности получения высокотеплопроводных композиционных материалов и элементов конструкций с использованием нанотрубок в качестве армирующего или высокотеплопроводного компонента необходимо знание теплопроводности нанотрубок в продольном λ_{\parallel} и поперечном направлении λ_{\perp} .

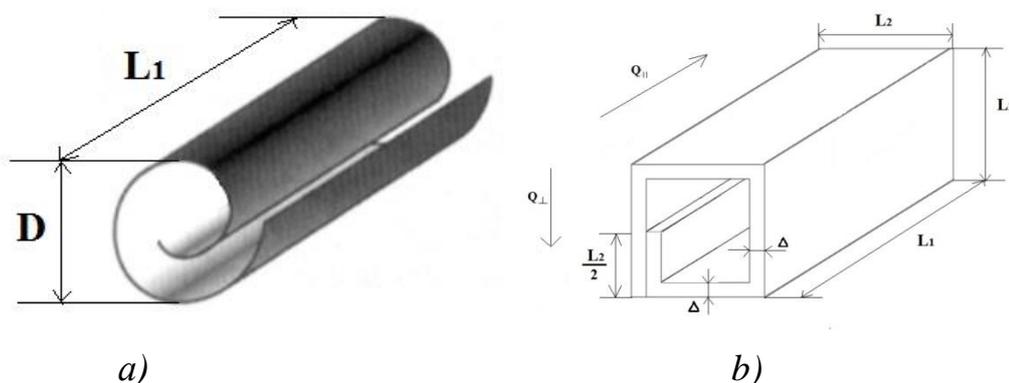


Рис. 1. Моделирование структуры углеродной нанотрубки с толщиной стенки в один атом углерода: **a** – изображение одностенной углеродной нанотрубки ОС УНТ с цилиндрической структурой свитка-рулона; **b** – упрощенная модель с равной площадью квадратного поперечного сечения. Рассматриваемые направления теплового потока вдоль Q_{\parallel} и поперёк Q_{\perp} , оси нанотрубки.

Теплопроводность одностенных углеродных нанотрубок со структурой свитка-рулона обладает ярко выраженной анизотропией. Эффективная теплопроводность вдоль оси нанотрубок разного диаметра находится в диапазоне $300 < \lambda=f(D) < 3500$ Вт/(м К), а поперёк оси $3.5 < \lambda=f(D) < 4.3$ Вт/(м К) и сопоставима со значениями продольной и поперечной теплопроводности ранее исследованных [9,10] одностенных углеродных нанотрубок со структурой цилиндра

Из-за отсутствия каких-либо экспериментальных данных и аналитических оценок по продольной и поперечной теплопроводности нанотрубок со структурой свитка-рулона впервые полученные результаты приближённой оценки можно рассматривать как прогнозные.

Список использованных источников

1. A review of models for effective thermal conductivity of composite materials. Karol Pietrak, Tomasz S. Wiśniewski, Journal of Power Technologies 95 (1), 2015, p. 14-24.
2. Теория обобщённой проводимости. Эдвабник В.Г., Новосибирск, Наука 2019 г., 212 с.
3. J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, A. Zettl. Phys. Rev. B **59**, 4, R2514 (1999).
4. J.R. Lukes, H. Zhong. J. Heat Transfer. **129**, 705 (2007).
5. С.Н. Yu et al. Nano Lett. **5**, 9, 1842 (2005).
6. E. Pop et al. Nano Lett. **6**, 1, 96 (2006).
7. Xueshen Wang et al. Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates. NanoLetters, June 12, 2009, v. 9, p, 3137-3141.
8. Growth of Half-Meter Long Carbon Nanotubes Based on Schulz–Flory Distribution. // ACSNANO: 03.12.2014 <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn401995z>.
9. Елецкий А. В., Транспортные свойства углеродных нанотрубок, УФН,179:3 (2009), с 225–242.
10. Mootoo *Fujii*, Xing Zhang et al., Measuring the Thermal Conductivity of a Single Carbon Nanotube. *Phys.Rev.Lett.* **95**,065502– Published 2 August 2005, Huaqing.

КЛАССИЧЕСКАЯ РЕЛЯТИВИСТСКАЯ ДИНАМИКА СИСТЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЧАСТИЦ: КИНЕТИКА, ТЕРМОДИНАМИКА И СИНЕРГЕТИКА

Захаров А. Ю.

Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого,
Великий Новгород

e-mail: anatoly.zakharov@novsu.ru

Открытые фундаментальные вопросы термодинамики и кинетики.

1. Какова природа термодинамического равновесия и каковы механизмы его установления?
2. Насколько надёжны основные принципы равновесной и неравновесной статистической механики?
 - 2.1. Теорема С. Улама [1], плохая обусловленность (ill-posedness) мер Лебега в теории вероятностей со стороны математики.
 - 2.2. Вероятность не относится к числу физических понятий, допускающих обоснование или измерение.
 - 2.3. Детерминизм и обратимость классической механики против вероятности и необратимости термодинамики и кинетики в рамках статистической механики.
 - 2.4. Развитие статистической механики в направлении ББГКИ приводит к незамкнутым системам уравнений и необходимости использования дополнительных гипотез типа принципа ослабления корреляций.
 - 2.5. Применимость предельных теорем теории вероятностей ограничена случаем независимых одинаково распределённых случайных величин. Но взаимодействие между частицами в статистической механике исключает как независимость случайных величин, так и применимость предельных теорем.
3. Насколько реальны возможности точной реализации принципов статистической механики к решению моделей реальных систем? За более чем столетний период существования статистической механики не найдено решения ни одной реалистической модели многочастичных систем. Оценки погрешностей существующих приближённых методов неизвестны. Наибольшие достижения в этом направлении получены в рамках концепции квазичастиц.

В рамках теории относительности, в отличие от классической механики, нарушается симметрия между прошлым и будущим. Хотя уравнения динамики частиц и полей инвариантны относительно операции обращения времени, но принцип причинности ограничивает спектр решений уравнений только запаздывающими взаимодействиями между частицами. Поэтому явление необратимости может быть объяснено в рамках релятивистской теории. Для реализации этой идеи требуется построить теорию, в рамках которой реальная система рассматривается как объединение двух подсистем,

одна из которых – система частиц, а вторая – поле, которое порождено частицами и является передатчиком **запаздывающего** воздействия частиц друг на друга. Уравнения эволюции такой составной системы должны включать уравнения динамики частиц в поле, создаваемом всеми частицами, и уравнения динамики поля.

Для системы, состоящей из атомов (молекул) поле, обеспечивающее межчастичные взаимодействия, имеет электромагнитное происхождение. Предполагается, что в случае покоящихся частиц взаимодействия между атомами могут быть описаны модельными межатомными потенциалами общего вида. Поэтому задача заключается в реализации следующей программы.

1. Исходя из парного межатомного потенциала вывести уравнение в частных производных для статического поля.
2. Провести релятивизацию уравнения статического поля в уравнение релятивистского поля.
3. Исследовать релятивистскую динамику системы взаимодействующих частиц.

В настоящее время выполнены и частично опубликованы [2–7] результаты выполнения этой программы. В частности, получены следующие результаты.

- Исследовано несколько моделей систем атомов с запаздывающими взаимодействующими между ними и впервые установлен безвероятный механизм достижения динамического термодинамического равновесия в этих системах, т. е. микроскопический динамический механизм реализации нулевого начала термодинамики.
- Показано, что при определённых условиях в системах взаимодействующих частиц возникает синэргетический эффект.
- Доказано, что термодинамическое поведение системы имеет место не только в термодинамическом пределе, но и в случае малочастичных систем (few-body systems)

Список литературы:

1. Ulam S. M. // *Fundamenta Mathematicae*. 1930. Т.16. №1. С.140–150.
2. Zakharov A. Yu, Zakharov M. A. // *Quantum Reports*. 2021. Т.3. №4. С.724–730.
3. Zakharov A. Yu., Zubkov, V. V. // *J. of Physics: Conf. Ser.* 2021. Т.2052. №1. 012054.
4. Zakharov A. Yu., Zubkov, V. V. // *J. of Physics: Conf. Ser.* 2021. Т.2052. №1. 012055.
5. Zakharov A. Yu., Zubkov, V. V. // *Universe*. 2022. Т.8. №5. 281(1)–281(10).
6. Zakharov A. Yu. // *Quantum Reports*. 2022. Т.4. №4. С. 533–543.
7. Захаров А. Ю., Захаров М. А. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023. Т. 25. №4. С. 494–504.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ НИБАТ БАРИЯ СТРОНЦИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ТУЛИЯ И ГОЛЬМИЯ

*Зварич М.С.¹, Кислова И.Л.^{1,2}, Сергеева О.Н.¹, Солнышкин А.В.¹, Лыков П.А.³,
Ивлева Л.И.³*

¹Тверской государственный университет, Тверь

²Российская академия народного хозяйства и государственной службы при
президенте РФ, Тверь

³ФГБУН ФИЦ «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской
академии наук» (ИОФ РАН)

e-mail: mariasergeevna27092014@gmail.com

В настоящей работе представлены результаты исследований температурного поведения диэлектрической проницаемости (ϵ) в кристаллах ниобат бария стронция (SBN61) беспримесных и легированных примесями тулия (Tm) и гольмия (Ho). Кристаллы получены модифицированным способом Степанова из расплавов, содержащих от 0,5 до 2,0 вес.% соответствующих оксидов редкоземельных элементов [1]. Образцы представляли собой плоскопараллельные пластины полярных срезов.

Исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости проводилось в интервале от 20 °С до 120 °С на частоте измерительного поля 1 кГц. Скорость нагревания и охлаждения составляла 1 °С в минуту.

Обнаружено, что введение примесей Tm и Ho приводит к снижению температуры фазового перехода, а также к уменьшению максимального значения диэлектрической проницаемости. Кроме того, в примесных образцах происходит увеличение области Кюри. Наибольшее размытие максимума диэлектрической проницаемости наблюдается в образцах SBN61 с примесью гольмия и с двойной примесью Ho+Tm (рис. 1).

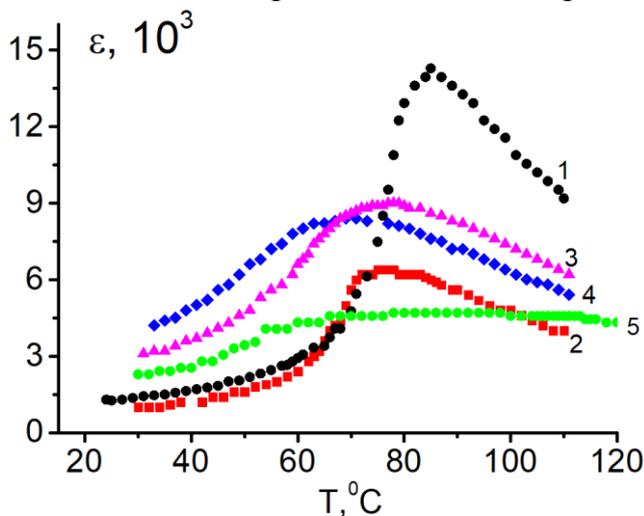


Рис 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для образцов SBN: кривая 1 – беспримесный SBN61, 2 – SBN61:0,5% Tm, 3 – SBN61:1% Tm, 4 – SBN61:2% Tm, 5 – SBN61:0,5% Ho + 1,0% Tm

В таблице 1 приведены значения T_{\max} , величины диэлектрической проницаемости ϵ при T_{\max} и ширины области Кюри для поляризованных образцов SBN. За величину области Кюри принимается интервал температур Θ , в котором значение диэлектрической проницаемости уменьшается в 0,9 раза по сравнению с ее максимальным значением.

Таблица 1

SBN-61	pure	0,5 % Tm ₂ O ₃	1% Tm ₂ O ₃ [2]	2 % Tm ₂ O ₃ [2]	0,5 % Ho ₂ O ₃ + 1 % Tm ₂ O ₃	0,5 % Ho ₂ O ₃
T_{\max} , °C	85	77	75	68	90	110
$\epsilon(T_{\max})$	14000	6600	9000	8500	4500	2250
Θ , °C	13	18	24	30	50	27

Увеличение области Кюри и уменьшение максимального значения диэлектрической проницаемости легированных кристаллов SBN61 можно объяснить ростом неупорядоченности в расположении катионов при увеличении концентрации примесных ионов тулия и гольмия. Спектроскопические и структурные исследования кристаллов SBN61, легированных тулием и гольмием, показали, что примесные ионы могут находиться в различных структурных положениях, а именно в четырех различных катионных состояниях [3]. Вследствие этой неупорядоченности элементарные ячейки становятся неидентичными и параметры, определяющие сегнетоэлектрические свойства кристаллов меняются от одной ячейки к другой или от одного микроучастка к другому, что и приводит к размытию фазового перехода. Во всех образцах было также обнаружено наличие температурного гистерезиса максимума диэлектрической проницаемости при нагреве и охлаждении [2], что характерно для сегнетоэлектриков-релаксоров. Установлено, что величина ΔT незначительно уменьшается при увеличении концентрации примеси Tm.

Список литературы:

1. Ivleva L.I., Bogodaev N.V., Polozkov N.M., Osiko V.V. // Growth of SBN single crystals by Stepanov technique for photorefractive applications, Opt.Mater., 1995, vol.4, I. 2-3, pp.168-173. DOI: 10.1016/0925-3467(94)00055-7
2. Shcheglova A.I., Kislova I.L., Ivleva L.I., Lykov P.A., Sergeeva O.N., Barabanova E.V. // Effect of thulium impurity on the dielectric properties of barium strontium niobate single crystals, Ferroelectrics, 2022, vol.590. I.1, pp.75-80. DOI: 10.1080/00150193.2022.2037941
3. Volk T.R., Ivleva L.I., Lykov P.A., Polozkov, N.M., Salobutin V.Yu., Pankrath R., Wohlecke M. // Effects of Rare-Earth Impurity Doping on the Ferroelectric and Photorefractive Properties of Strontium-Barium Niobate Crystals, Optical Materials, 2001, vol.18, no.1, pp.179-182. DOI: 10.1016/S0925-3467(01)00162-8

ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ И ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИКИ ПЛЕНОК AlN И AlGaN

Зезянов И.Т.¹, Солнышкин А.В.¹, Сергеева О.Н.¹, Шарофидинов Ш.Ш.²,
Пронин И.П.², Каптелов Е.Ю.²

¹Тверской государственной университет, Тверь

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

e-mail: izezyanov.com@gmail.com

Полупроводниковый нитрид алюминия галлия (AlGaN) представляет собой твердый раствор нитрида алюминия (AlN) и нитрида галлия (GaN). Благодаря его уникальным свойствам и их тепловой стабильности в широком интервале температур этот материал является перспективным при создании устройств современной микроэлектроники. Целью работы являлся анализ электрического отклика пленочных образцов AlN и AlGaN на модулированное световое воздействие.

Образцы тонкопленочных гетероструктур AlN и AlGaN, эпитаксиально выращены методом хлорид-гидридной эпитаксии на подложках SiC/Si. Согласно результатам исследования методом сканирующей электронной микроскопии боковых сколов образцов, содержащих слои AlN и AlGaN, их толщина составляет 7 мкм и 3 мкм, соответственно. Причем пленка AlGaN состоит из повторяющихся тонких (70 нм и менее) слоев $Al_xGa_{1-x}N$ с переменным составом, так, что слои вблизи подложки состоят практически из чистого GaN с весьма малым содержанием AlN.

Поскольку пленочные гетероструктуры, содержащие слои сегнетоэлектриков или линейных пироэлектриков, могут быть как пироэлектрически, так и фотоэлектрически активны, были проведены исследования электрического отклика образцов на воздействие световых потоков, модулированных импульсами прямоугольной формы. Источник излучения – лазер, излучающий на длине волны 980 нм. Форма электрического отклика от структуры AlN/SiC/Si на периодически модулированное излучение в области частот до 1000 Гц носит «вспышечный» характер: в момент начала светового воздействия, а также по его окончанию появляется быстро возрастающий импульс тока с последующим резким спадом до нуля. В области частот модуляции светового потока 1000 Гц и выше наблюдается релаксационный спад тока в импульсы света и затемнения с постоянной спада $3,2 \cdot 10^{-5}$ с. Это время значительно меньше тепловой постоянной времени образца, которая составляет $\sim 10^{-3}$ с. Таким образом, данный сигнал нельзя связать с пироэлектрическим. Другим признаком того, что этот сигнал имеет непироэлектрическую природу является независимость его амплитуды от частоты модуляции светового потока. Этот электрический отклик имеет фотовольтаическую природу и, по всей видимости, обусловлен возбуждением носителей заряда в контактной области пленок AlN с подложкой SiC/Si.

Результаты исследований воздействия модулированного излучения на гетероструктуру AlGaN/SiC/Si показали наличие сигнала, обусловленного пироэлектрическим эффектом. На низких частотах модуляции от 1 Гц – 10 Гц отличительной особенностью отклика является значительный выброс тока как в начале теплового импульса, так и по его окончанию с последующим резким спадом тока до нуля. Такое поведение пироэлектрического тока обусловлено тем, что период модуляции светового потока много больше тепловой постоянной времени пироэлектрически активного слоя, а пироэлектрический отклик наблюдается только при изменении температуры пленки, т.к. его величина прямо пропорциональна скорости изменения температуры. Максимум пироэлектрического тока (амплитуда выброса тока) соответствует области наиболее быстрого изменения температуры. Последующий спад пироэлектрического тока и дальнейший выход на нулевое значение происходит из-за уменьшения до нуля скорости нагрева-охлаждения.

На частоте 100 Гц и выше пироэлектрический отклик не уменьшается до нулевого значения. При этих частотах тепловая постоянная соответствует по порядку величины периоду модуляции. Для светового и темнового промежутков температура пленки увеличивается и уменьшается нелинейно, но не достигает стационарного значения. Следовательно, пироэлектрический ток не ослабевает до нуля. На частоте модуляции 1000 Гц и выше форма сигнала становится близка к прямоугольной. Этот диапазон частот характеризуется периодами, меньшими, чем характерная тепловая постоянная времени пироэлектрически активного слоя. Описанное выше поведение отклика, индуцированного модулированным тепловым потоком, позволяет сделать вывод о его пироэлектрическом происхождении. Изменение амплитуды отклика в два раза с увеличением частоты модуляции от 1 до 1000 Гц является еще одним подтверждением пироэлектрической природы. Это происходит из-за перехода от режима одиночного импульса (низкие частоты) к режиму регулярного нагрева (высокие частоты), когда сигнал не изменяется во время действия теплового импульса.

На основе полученных данных рассчитана величина пирокоэффициента, которая составляет $7 \text{ мкКл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$, что несколько ниже, чем для монокристаллических пластин, содержащих тонкие слои AlGaN [1]. Низкие значения пироэлектрического коэффициента структуры из чередующихся слоев AlGaN, выращенных на подложках SiC/Si, по всей видимости, связаны с особенностями роста этих структур. Можно предположить, что рост каждого последующего подслоя происходит с изменением ориентации полярной оси. В этом случае воздействие теплового потока приводит к тому, что смещение зарядов в соседних слоях происходит навстречу друг другу, и результирующий фиксируемый ток является результатом не сложения, а вычитания индуцированного тока каждого из подслоев.

Список литературы:

1. Солнышкин А.В., Сергеева О.Н., Шустова О.А. и др. // ПЖТФ. 2021. Т. 47. № 20. С. 7 – 10.

**АНАЛИЗ ТРАЕКТОРИЙ ФАЗ НА ОСНОВЕ КОМПЬЮТЕРНЫХ
МОДЕЛЕЙ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ
СИСТЕМ CaO-SiO₂-Al₂O₃ И MgO-SiO₂-Al₂O₃**

Зеленая А.Э., Луцык В.И., Воробьева В.П.

Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ

e-mail: zel_ann@mail.ru

Построение компьютерных моделей тройных систем значительно расширяет возможности их исследования с целью получения информации о протекающих этапах кристаллизации и формирующейся микроструктуре. В качестве объекта исследования выбраны системы CaO-SiO₂-Al₂O₃ и MgO-SiO₂-Al₂O₃. Для построения компьютерных моделей используется экспериментальная информация об ограничивающих бинарных системах, поверхностях первичной кристаллизации с учетом характера плавкости присутствующих в системе бинарных и тройных соединений [1]. На основе этих данных разрабатывается схема моно- и нонвариантных превращений, протекающих в изучаемых системах. Модель фазовой диаграммы создается путем поэтапного построения поверхностей на границах фазовых областей и формирования самих фазовых областей.

Система CaO-SiO₂-Al₂O₃ характеризуется 16-ю нонвариантными превращениями. Модель фазовой диаграммы системы CaO-Al₂O₃-SiO₂ включает: 15 поверхностей ликвидуса, купол расслаивания, 128 линейчатых поверхностей и 16 горизонтальных комплексов при температурах нонвариантных точек (рис. 1а). При построении модели учитывалось образование 10-ти бинарных соединений ($R_1=C_3S$, $R_2=C_2S$, $R_3=C_3S_2$, $R_4=CS$, $R_5=A_3S_2$, $R_6=C_3A$, $R_7=C_5A_3$, $R_8=CA$, $R_9=CA_2$, $R_{10}=CA_6$) и двух тройных соединений ($R_{11}=C_2AS$ и $R_{12}=CAS_2$).

В системе MgO-SiO₂-Al₂O₃ протекают 11 нонвариантных превращений. Модель фазовой диаграммы формируют 10 поверхностей ликвидуса, купол расслаивания, 75 линейчатых поверхностей, 11 горизонтальных комплексов, 51 фазовая область (рис. 1б). Эта система характеризуется наличием четырех бинарных ($R_1=M_2S$, $R_2=MS$, $R_3=A_3S_2$, $R_4=MA$) и двух тройных ($R_5=M_4A_5S_2$, $R_6=M_2A_2S_5$) соединений.

На основе построенных моделей фазовых диаграмм систем CaO-SiO₂-Al₂O₃ и MgO-SiO₂-Al₂O₃, включающих их полное топологическое описание, производится анализ траекторий фаз, рассчитываются вертикальные диаграммы материального баланса для получения данных об этапах кристаллизационного процесса и формирования микроструктурных составляющих. Например, кристаллизация расплава, заданного в области кристаллизации 2CaO·SiO₂ (R_2) системы CaO-SiO₂-Al₂O₃ центром масс G (рис. 2а), проходит через пять фазовых областей $L+R_2$, $L+R_2+R_3$, $L+R_3$, $L+R_3+R_4$, $R_3+R_4+R_{11}$ и плоскость при температуре тройной эвтектики E_2 , и характеризуется следующей цепочкой фазовых превращений: $L \rightarrow R_2^1$, $L+R_2 \rightarrow R_3^p$, $L \rightarrow R_3^{1n}$, $L \rightarrow R_3^{en}+R_4^{en}$, $L \rightarrow R_3^{E_2}+R_4^{E_2}+R_{11}^{E_2}$ с образованием

структурных элементов R_3^p , R_3^{1p} , R_3^{ep} , R_4^{ep} , R_3^{E2} , R_4^{E2} , R_{11}^{E2} (рис. 2б). Поскольку кристаллизация заканчивается на симплексе $R_3R_4R_{11}$, то кристаллы R_2 в микроструктуре отсутствуют, полностью расходуясь в ходе перитектической реакции.

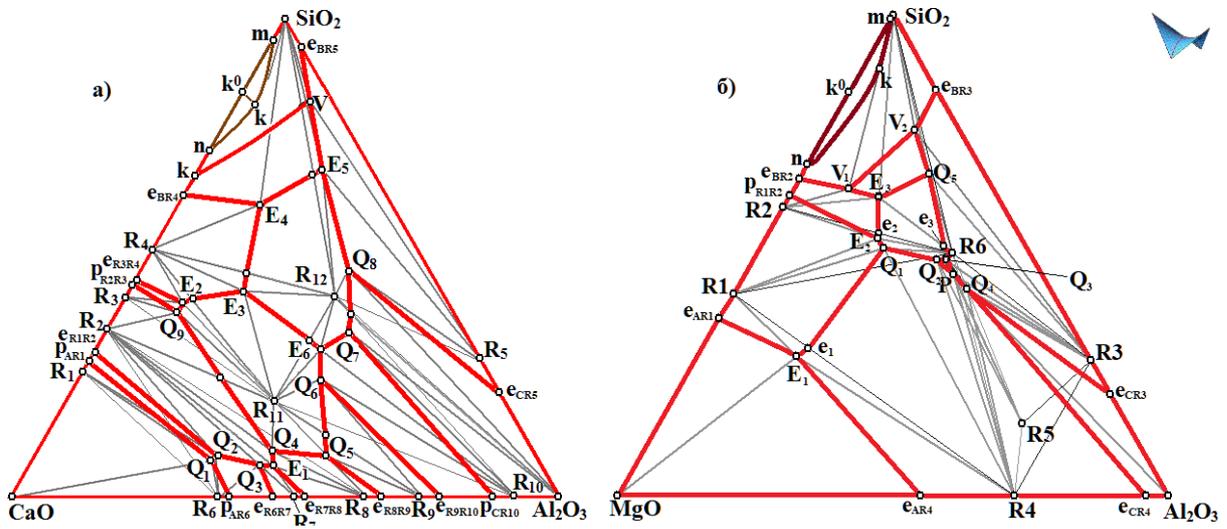


Рис. 1. Проекция фазовых диаграмм систем CaO-SiO₂-Al₂O₃ (а) и MgO-SiO₂-Al₂O₃ (б).

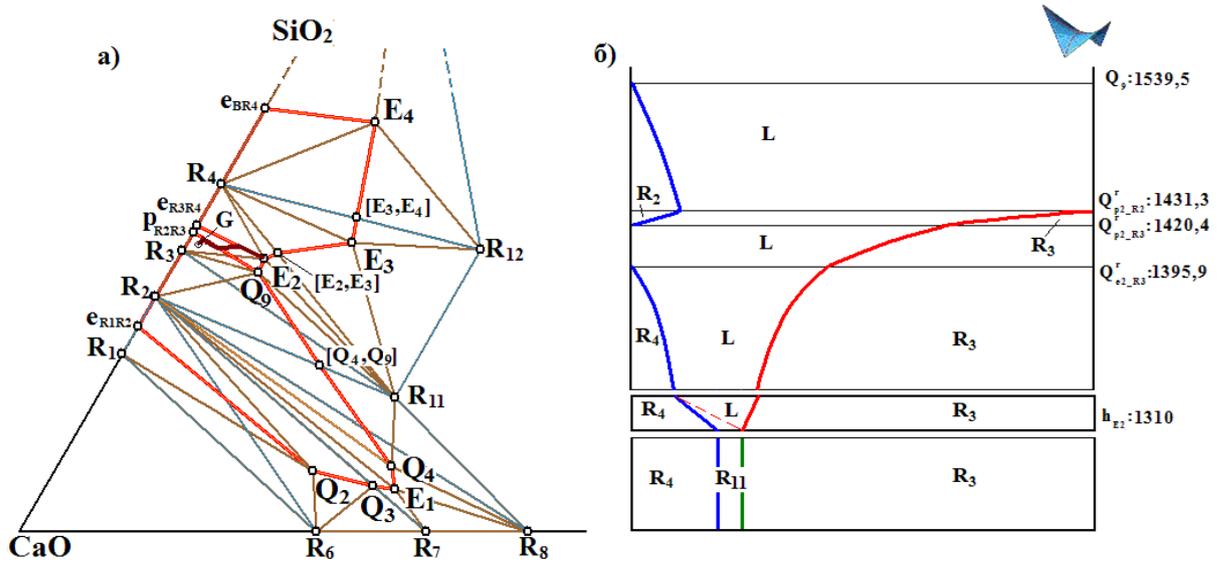


Рис. 2. Фрагмент системы CaO-SiO₂-Al₂O₃ и путь кристаллизации для состава G (а); диаграмма вертикального материального баланса для G (б).

Исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН Институт физического материаловедения СО РАН, проект № 0270-2024-0013.

Список литературы:

1. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапшин В.В., Курцева Н.Н., Бойкова А.И. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 3. Тройные силикатные системы. Ленинград: Наука. 1972.

К ДИНАМИКЕ СИСТЕМЫ КЛАССИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ И ПОЛЕЙ

Зубков В.В.¹, Майфат Д.А.¹, Зубкова А.В.²

¹ ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

² ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

e-mail: Zubkov.VV@tversu.ru

С точки зрения классической (неквантовой) физики всякая система состоит из частиц и полей, посредством которых эти частицы взаимодействуют. Динамика взаимодействия между системой частиц и полями в конечном итоге диктует макроскопическое поведение систем. Динамика на микроуровне однозначно определяет эволюцию на макроуровне. Однако попытки последовательного вывода макроскопических свойств из микроскопических наталкиваются на непреодолимые математические трудности. Предложенный в свое время Дж. Гиббсом гениальный метод статистической механики позволил намного продвинуться в решении этого вопроса. Но фундаментальные вопросы так и остались нерешенными до сих пор. Один из них – какова микроскопическая причина перехода системы к термодинамическому равновесию?

По нашему мнению [1-3] совместная эволюция поля и частиц приводит в итоге к состоянию равновесия. Для прояснения вопроса нужно записать уравнения эволюции полей и частиц, а затем проанализировать, как изменяется энергия частиц со временем. В общем случае это сделать довольно трудно. Однако общие закономерности, свойственные такой эволюции, получить возможно.

В настоящем исследовании нами были проанализированы системы частиц, взаимодействующие через векторные безмассовые поля, а через скалярные массивные поля. Получены кинетические уравнения для системы частиц, а также уравнения, описывающие динамику изменения энергии системы частиц. Показана свойственная этим уравнениям необратимость.

1. 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.
2. 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.
3. Zakharov A. Yu., Zubkov V. V. Field-Theoretical Representation of Interactions between Particles: Classical Relativistic Probability-Free Kinetic Theory // Universe 2022, 8, 281.

КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ СГЛАЖЕННЫХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ С УЧЕТОМ ЭВОЛЮЦИИ СКАЛЯРНОГО ПОЛЯ

Зубков В.В.¹, Майфат Д.А.¹, Лузик Д.И.¹, Зубкова А.В.²

¹ ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

² ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

e-mail: Zubkov.VV@tversu.ru

Нами предложен метод описания макроскопических свойств мягкой материи, основанный на применении процедуры сглаживания микроскопических динамических величин, впервые предложенной в работах Л.С. Кузьменкова [1]. В идейном и практическом плане метод Кузьменкова хорошо апробирован как в наших работах [2], так и в работах Андреева [3].

В наших исследованиях на основе метода Кузьменкова [2] были введены сглаженные детерминистические многочастичные функции распределения, полностью определяющиеся универсальной совокупностью тензорных функций, описывающих ту или иную степень неоднородности в распределении частиц среды. Это значит, что описание структуры мягкой материи в рамках развитого нами метода сводится к поиску одночастичных тензорных функций.

Отличительной особенностью метода является возможность описания макроскопической динамики с учетом совместной микроскопической эволюции частиц и физических полей, посредством которых они взаимодействуют. При таком описании нет необходимости введения никаких вероятностных гипотез и предположений.

В настоящем исследовании метод тензорных функций применен к описанию частиц, взаимодействующих посредством составного скалярного поля, которое в статическом случае сводится к двойному потенциалу Юкавы, отвечающему используемому в теории мягкой материи межчастичному потенциалу.

1. 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.
2. Зубков В.В., Майфат Д.А., Зубкова А.В. Метод тензорных полей в теории бинарных смесей: теория линейного отклика // Вестник НовГУ. 2023. 1(130). 71-79.
3. Andreev P.A. Hydrodynamic and kinetic representation of the microscopic classic dynamics at the transition on the macroscopic scale // J. Plasma Phys. (2024), vol. 90, 905900108.

КОРРЕЛЯЦИЯ РЕЛАКСОРНЫХ СВОЙСТВ И РЕЗОНАНСНОЙ ДИСПЕРСИИ У СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ BaTiO_3 В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Иванов В.В.¹, Малышкина О.В.¹, Кислова И.Л.¹

¹Тверской государственной университет, Тверь

e-mail: Olga.Malyshkina@mail.ru

Поликристаллическим материалам, к которым относятся и пьезоэлектрические керамики, характерны резонансные диэлектрические спектры [1], причина появления которых – наличие сильных инерционных эффектов. Представляет интерес исследовать влияние релаксорных свойств на диэлектрический отклик керамики твердого раствора титаната бария – титаната стронция ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$) с различной концентрацией стронция, который приводит к появлению у сегнетоэлектрических материалов релаксорных свойств.

В работе представлены исследования дисперсионных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости керамики $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, изготовленной методом твердофазного синтеза, с $x = 0,9$; $0,8$ и $0,75$. Измерения диэлектрических спектров проводилось LCR методом с использованием фазочувствительного измерителя Вектор-175. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости полученных в работе образцов представлены на рисунке 1. Как можно видеть, увеличение концентрации стронция в керамике титаната бария приводит к размытию фазового перехода. У состава $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$ кроме основного максимума, температура которого не зависит от частоты измерительного электрического поля (что свидетельствует об отсутствии релаксорных свойств), наблюдается незначительная аномалия при температуре фазового перехода керамики чистого титаната бария. У состава $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ до частоты 700 кГц сдвиг температуры Кюри отсутствует, и только на 1 МГц максимум смещается в сторону высоких температур.

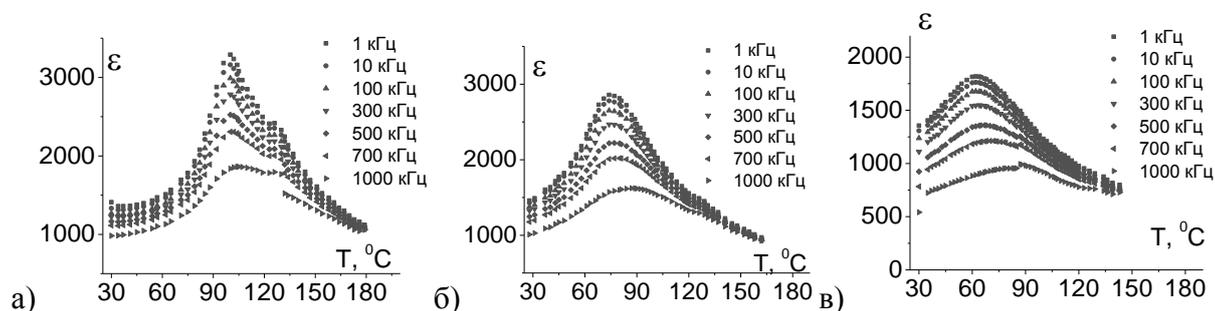


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамик $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$ (а), $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ (б) и $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$ (в) на разных частотах.

В тоже время температурные зависимости диэлектрической проницаемости состава $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$ свидетельствуют о наличии у него релаксорных свойств.

Исследование дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости (рис. 2) показало наличие резонансной дисперсии (о чем, согласно [1], свидетельствует характер частотной зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости и её «уход» в отрицательную область). Причем резонансная дисперсия имеет место только у составов с отсутствием релаксорных свойств. Тогда как у $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$ диэлектрический отклик, характерный для дисперсии резонансного типа имеет место только в температурной области параэлектрической фазы.

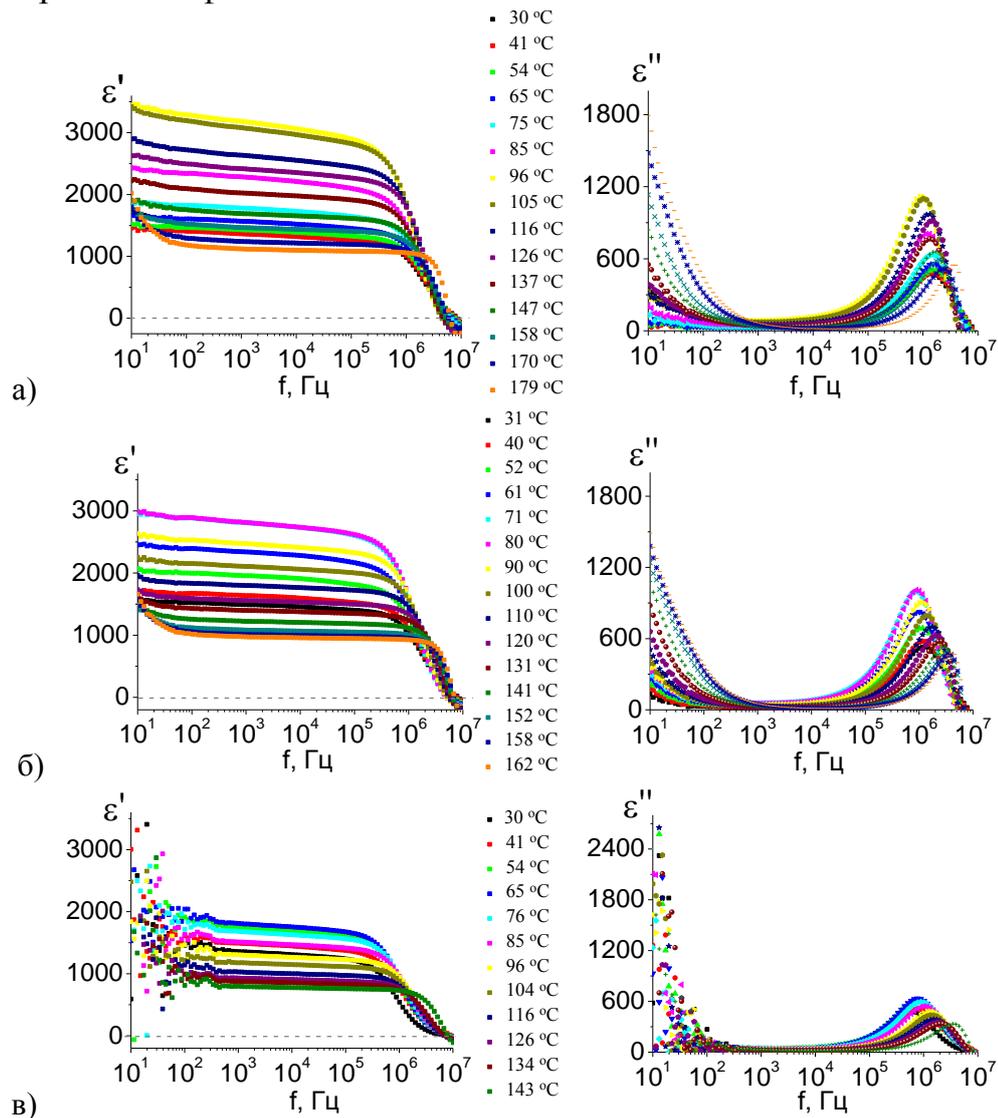


Рис. 2. Частотные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости керамик $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_3$ (а), $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ (б) и $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{TiO}_3$ (в) при разных температурах.

Список литературы:

1. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. Киев: Вища школа. Головное изд-во.— 1980.— 400 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИК CSBN25, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ СПЕКАНИЯ

Иванова П.А.¹, Кислова И.Л.¹, Малышкина О.В.¹

¹Тверской государственной университет, Тверь

e-mail: polinka.7702@mail.ru

В работе представлены результаты исследований диэлектрических и пьезоэлектрических свойств керамики $(Ca_{0,28}Ba_{0,72})_{0,25}(Sr_{0,61}Ba_{0,39})Nb_2O_6$ (CSBN25). Образцы CSBN25 спекались при температурах 1150, 1250, 1300 и 1350°C. Ранее нами было показано, что максимальную плотность и однородную структуру зерен в объеме образца, имеют материалы, спеченные при 1300°C [1]. Установлено, что температур 1150 и 1250°C недостаточно для формирования структуры зерен, типичной для пьезоэлектрических керамик. Тогда как в процессе спекания при 1350°C происходит перегрев образца и вместо кристаллитов возникает структура, напоминающая аморфную.

В настоящей работе проведены измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости (рис. 1а) и пьезоэлектрического коэффициента (рис. 1б) образцов CSBN25, спеченных при различных температурах.

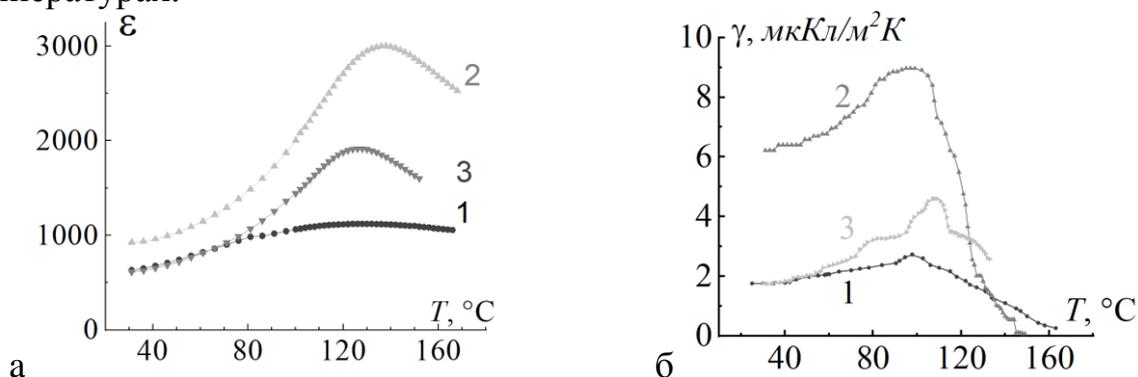


Рис 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и пьезоэлектрического коэффициента (б) CSBN25 спеченных при температуре 1250°C

Размытый максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости, который можно отождествить с температурой Кюри, имеют образцы CSBN25, спеченные при температурах 1300 и 1350°C. У образца, спеченного при температуре 1250°C, максимум слабо выражен. Причем наибольшее изменение диэлектрической проницаемости при температуре фазового перехода наблюдается у образца CSBN25 спеченного при температуре 1300°C.

Для изучения температурной зависимости пьезокоэффициента образцы предварительно были поляризованы постоянным полем напряженностью 500В/м. Образец, спеченный при температуре 1150°C поляризовать не

удалось. Наибольший пироотклик имеет керамика CSBN25, спеченная при температуре 1300°C.

Это коррелирует с описанными в [1] исследованиями структуры, согласно которым, именно образец CSBN25, спеченный при температуре 1300°C, имеет однородную, максимально плотную структуру зерен.

В таблице 1 приведены значения T_{\max} для ε и γ , величины диэлектрической проницаемости и пирокоэффициента при T_{\max} .

Таблица 1

CSBN25	1250°C	1300°C	1350°C
T_{\max} °C для ε	100-130	140	130
$\varepsilon(T_{\max})$	700	3000	1600
T_{\max} °C для γ	97	99	109
$\gamma(T_{\max})$, мкКл/м ² К	2,7	9,1	4,7

Температура максимума пирокоэффициента у всех образцов значительно ниже, чем температура максимума диэлектрической проницаемости.

Установлено, что оптимальной температурой спекания образцов ниобата бария–кальция–стронция является температура 1300°C. Образцы, спеченные при данной температуре, имеют не только максимальную плотность, но и форма их зерен, соответствует форме кристаллов со структурой типа тетрагональной вольфрамовой бронзы. О важности плотной структуры с зернами правильной формы свидетельствуют исследования температурных зависимостей $\varepsilon(T)$ и $\gamma(T)$. Образец, спеченный при 1300°C имеет максимальные значения диэлектрической проницаемости и пирокоэффициента.

Список литературы:

1. Малышкина О.В., Кислова И.Л., Иванова П.А., Иванова А.И., // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2023. вып.15. С. 736-745.

ТЕРМОЭДС В МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$

*Кабилов Ю.В.¹, Утопов А.А.¹, Попов В.Р.¹,
Сидоренко Е.Н.¹, Лянгузов Н.В.¹, Пруцакова Н.В.²,*

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

²Донской государственной технической университет, Ростов-на-Дону

e-mail: Salv62@mail.ru

В нашей работе изучено влияние постоянного магнитного поля на термоэдс стеклокомпозитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{GeO}_2$ вблизи порога перколяции. Изменение плотности носителей заряда в таких образцах обычно связывается с межгранульным спин-зависимым туннелированием электронов в постоянном магнитном поле. Образцы представляют собой диски, диаметром 10 мм и толщиной 2 мм. На рис. 1 показана зависимость электрического сопротивления композита $R(T)$ состава 85% $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/15\%\text{GeO}_2$ (% масс.) от разницы температур холодного (30 °С) и горячего края (40-150 °С) в присутствии магнитного поля и без него.

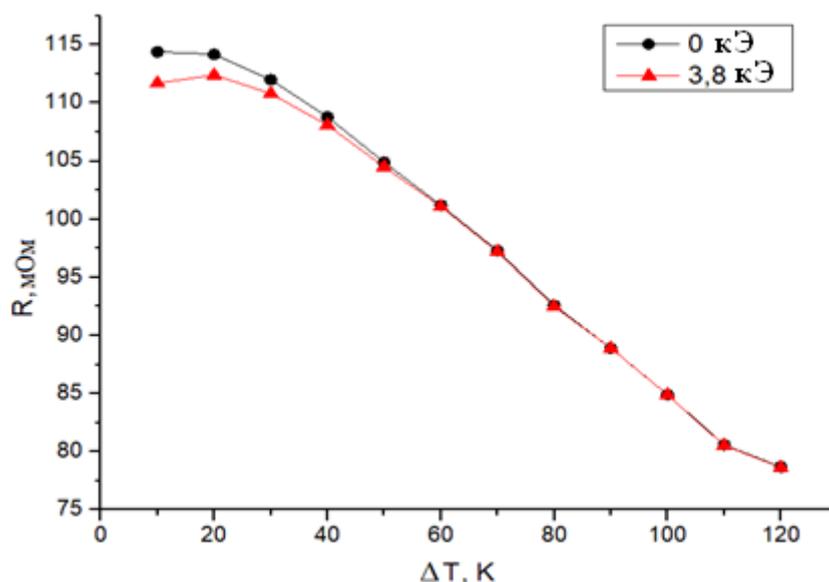


Рис. 1. Зависимость электрического сопротивления композита 85% $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/15\%\text{GeO}_2$ от температуры.

После температурного фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (вблизи 90 °С) магниторезистивность исчезает, что хорошо видно на экспериментальной зависимости $R(T)$.

Термоэдс в зависимости от разницы температур холодного и горячего края образца при различных величинах постоянного магнитного поля показана на рис. 2.

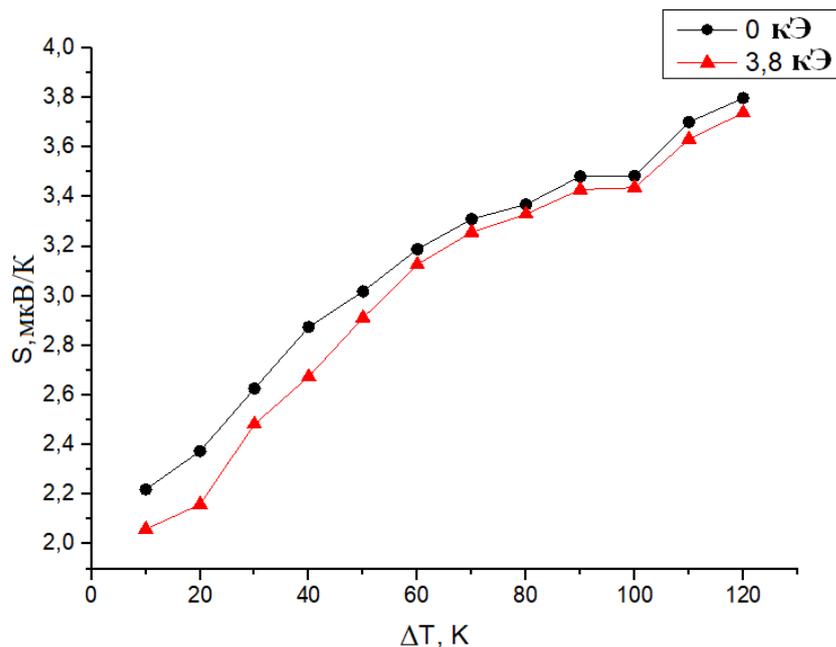


Рис. 2. Зависимость коэффициента Зеебека для состава $85\%La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/15\%GeO_2$ от разницы температур в постоянном магнитном поле 3,7 кЭ и без него.

Установлена зависимость термоэдс керамических магниторезистивных образцов, синтезированных вблизи порога перколяции $85\%La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/15\%GeO_2$ от температуры (до и после фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик) и от наличия внешнего постоянного магнитного поля. Уменьшающееся влияние постоянного магнитного поля на термоэдс до температуры фазового перехода (порядка 90 градусов Цельсия) связано с изменением влияния магнитного поля на электрическое сопротивление (а значит и на плотность носителей заряда).

Список литературы:

1. Salazar D., Arias D. et al. // Journal of Alloys and Compounds. 2014. V. 583. P.141–144.
2. Ковалева Л.И., Баташев И.К и др. // Журнал технической физики. 2018. Т. 88. Вып. 2. С. 228-233.

МАГНИТОРЕЗИСТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{Cu, Ag, CuO}$

Кабиров Ю.В.¹, Утоплов А.А.¹, Рудская А.Г.¹, Белокобыльский М.В.¹,
Положенцев О.Е.¹, Пруцакова Н.В.²

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону,

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

e-mail: Salv62@mail.ru

Композитные составы ферромагнетик/диэлектрик (или металл) при определенном соотношении компонентов могут проявлять магниторезистивные свойства. Считается, что изменение электрического сопротивления в постоянном магнитном поле связано со спин-зависимым межгранульным туннелированием электронов в многослойных структурах или в гранулированных пленках с соотношением компонентов ферромагнетик-диэлектрик (или ферромагнетик-металл) вблизи порога перколяции [1, 2]. Отметим, что исследования объемных магниторезистивных композитов состава ферромагнетик-неферромагнетик (металл) почти не встречается в научной литературе.

Целью нашей работы является изучение магниторезистивного эффекта в объемных композитах типа $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{металл}$, (или ферромагнетик). При синтезе использовался медный порошок ПМС-1 (размер частиц 50-70 мкм, ГОСТ 4960-2009), и серебро, восстановленное из нитрата серебра AgNO_3 .

Синтезирован ряд образцов, отличающихся по соотношению компонентов. При отжиге в атмосфере с различными температурами (500 или 1000°C) возникают оксиды меди. Так, отожженные при 1000°C образцы состава 85% $\text{Cu}_2\text{O}/15\% \text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ проявляют магниторезистивность порядка 7 % в сравнении с образцами, после 500°C - порядка 1,9 %, рис. 1.

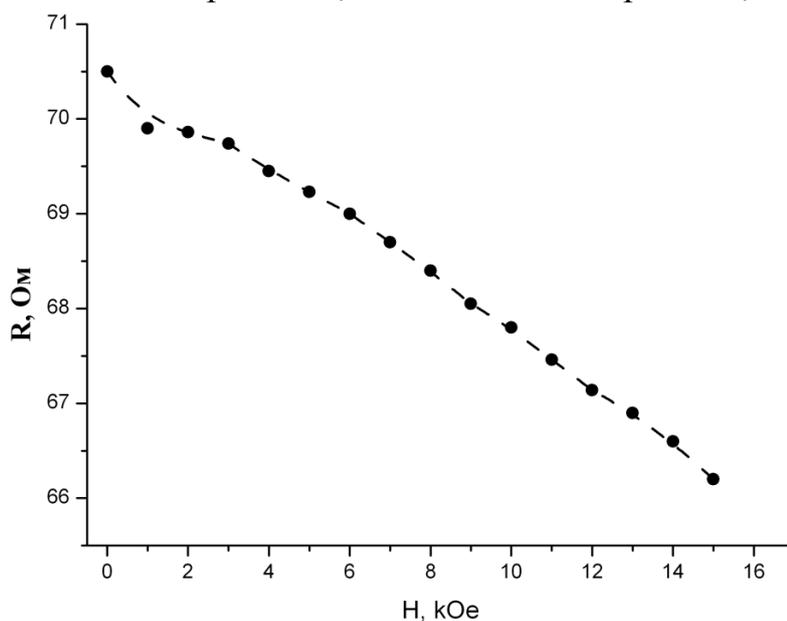


Рис. 1. Зависимость электрического сопротивления от напряженности постоянного магнитного поля образца 85%Cu₂O/15% La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃.

Измерение электрического сопротивления проводилось во внешнем постоянном магнитном поле, напряженностью до 15 кЭ.

Рентгенофазовый анализ композитов произведен при помощи дифрактометра ДРОН-3М. Фрагмент рентгенограммы образца представлен на рисунке 2.

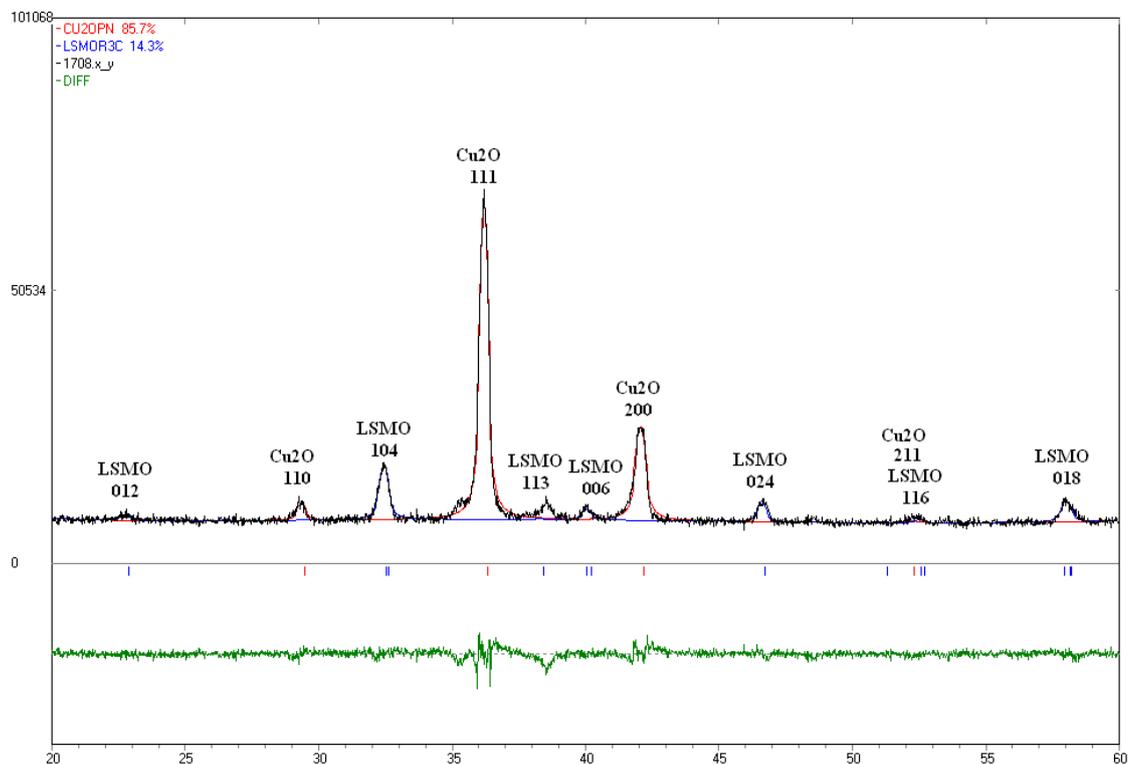


Рис. 2. Фрагмент рентгенограммы образца состава 85%Cu₂O/15% La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ после отжига при 1000 °С в течение двух часов.

Максимальные значения магниторезистивности проявляют составы 85%Cu₂O/15% La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ и 8%Ag/92%La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃. Оценка элементного состава образцов проведена с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.

Как видно, исследования композитов манганит-металл (или оксид) представляют интерес для создания магниточувствительных материалов. Для дальнейших работ можно синтезировать композитные составы в инертной атмосфере – водороде, аргоне.

Список литературы:

1. Vaibich, M.N., Broto J.M. // Phys. Rev. Lett. 1988.V. 61. № 21. P. 2472-2475.
2. Гриднев С.А. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. Москва: БИНОМ, 2012.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ЭНТАЛЬПИЮ СУБЛИМАЦИИ СПИРОПИРАНОВ ИНДОЛИНОВОГО РЯДА

Каплин А.С., Дунаев А.М., Моталов В.Б.

Ивановский государственный химико-технологический университет (г.
Иваново, Россия)

E-mail: transf37rus@mail.ru

Спиропираны – это органические соединения, обладающие фотохромными свойствами, которые открывают возможность их широкого практического использования в медицинской и технологической областях.

В данной работе изучалось равновесие газ-конденсат некоторых спиропиранов индолинового ряда методом высокотемпературной масс-спектрометрии. В частности, выяснялось влияние различных радикалов R1 и R2 в положении 6' и 8' на изменение энтальпии сублимации. Общая структурная формула изученных соединений представлена на рисунке.

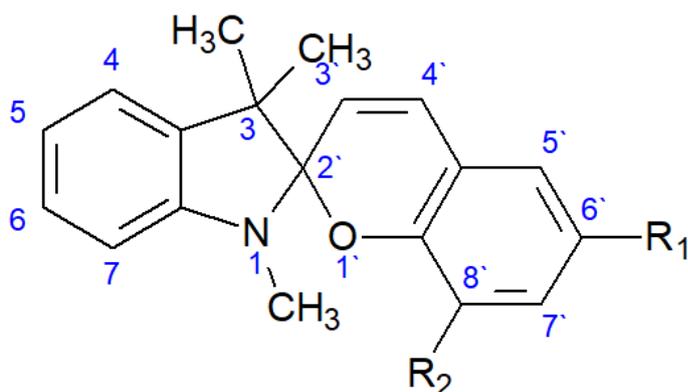


Рисунок. Общая структурная формула

Сублимация соединений проводилась в общем температурном диапазоне от 340 К до 410 К. Результаты определения энтальпии сублимации при $T = 298,15$ К по методике второго закона термодинамики представлены в таблице. Пересчет к температуре 298,15 К выполнен по уравнению предложенному Экри и Чикосом [1].

Энтальпии сублимации изученных соединений

Спиропиран	$\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298,15 \text{ K}),$ кДж·моль ⁻¹	Функциональная группа	
		R ₁	R ₂
SP-1	121±4	-CH ₃	-CHO
NSP-1	135±5	-C-(CH ₃) ₃	-CHO
NSP-2	125±4	-CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₃	-CHO
NSP-3	139±5	-(C=O)O-CH ₃	-CHO
NSP-4	117±4	-CHO	-CH ₃
NSP-5	120±4	-CHO	-CH ₂ -CH=CH ₂
NSP-6	114±6	-CHO	-CH ₂ -(C ₆ H ₅)
NSP-7	132±7	-CHO	-O-CH ₃

Установлено, что энтальпия сублимации спиропиранов с карбонильной группой в положении 6' лежит в интервале от 114 до 132 кДж·моль⁻¹. Наличие карбонильной группы в положении 8' несколько повышает значения энтальпии сублимации. Среди спиропиранов с карбонильной группой в одинаковом положении, энтальпия сублимации будет выше у тех соединений, которые имеют кислородсодержащие функциональные группы.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (Проект № FZZW-2023-0010).

Список литературы:

1. Acree W., Chickos J. S. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2010. 39. 043101.

ИЗОМЕРИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ПЛАВЛЕНИЯ

Каракеян И.В., Пуйтов В.В.

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)

e-mail: racheco.hell@mail.ru

Обосновывается, что для металлических нанокластеров термин «изомерия», использующийся в химии применительно к молекулам, более адекватен, чем термин «полиморфизм». Икосаэдрические (ИК, Ih) и декаэдрические (ДК, Dh) наночастицы Au наблюдали экспериментально ещё в 60-х гг. С тех пор изомеры были отмечены применительно к различным наноматериалам, и интерес к ним стимулировался, прежде всего, в связи с возможностью их применения в катализе. В данной работе моделирование плавления металлических наночастиц было выполнено в NVT ансамбле с помощью известной открытой программы LAMMPS с использованием алгоритма скоростей Верле и термостата Нозе-Гувера. Межатомные взаимодействия в металлических наночастицах были воспроизведены с помощью метода погружённого атома и параметризации Адамса. На рис. 1 представлены результаты МД моделирования наночастиц Ag, Au, Cu, Ni, Pd и Pt, содержащих 561 атом. Нагрев наночастиц производили со скоростью $\dot{T} = 0.15$ K/ps. Из рисунков видно, что переход кубооктаэдр (КО) \rightarrow икосаэдр (ИК) имел место для всех наночастиц, кроме наночастиц Ag. Температуры перехода КО \rightarrow ИК и температуры плавления наночастиц представлены в Таблице.

Таблица

Температура перехода КО \rightarrow ИК (T_{Ih}) и температура плавления (T_m) для магических КО-нанокластеров, содержащих 561 атом.

Металл	T_{Ih} , К	T_m , К
Ag	–	880
Au	400	860
Cu	350	1060
Ni	795	1420
Pd	430	1210
Pt	10	1205

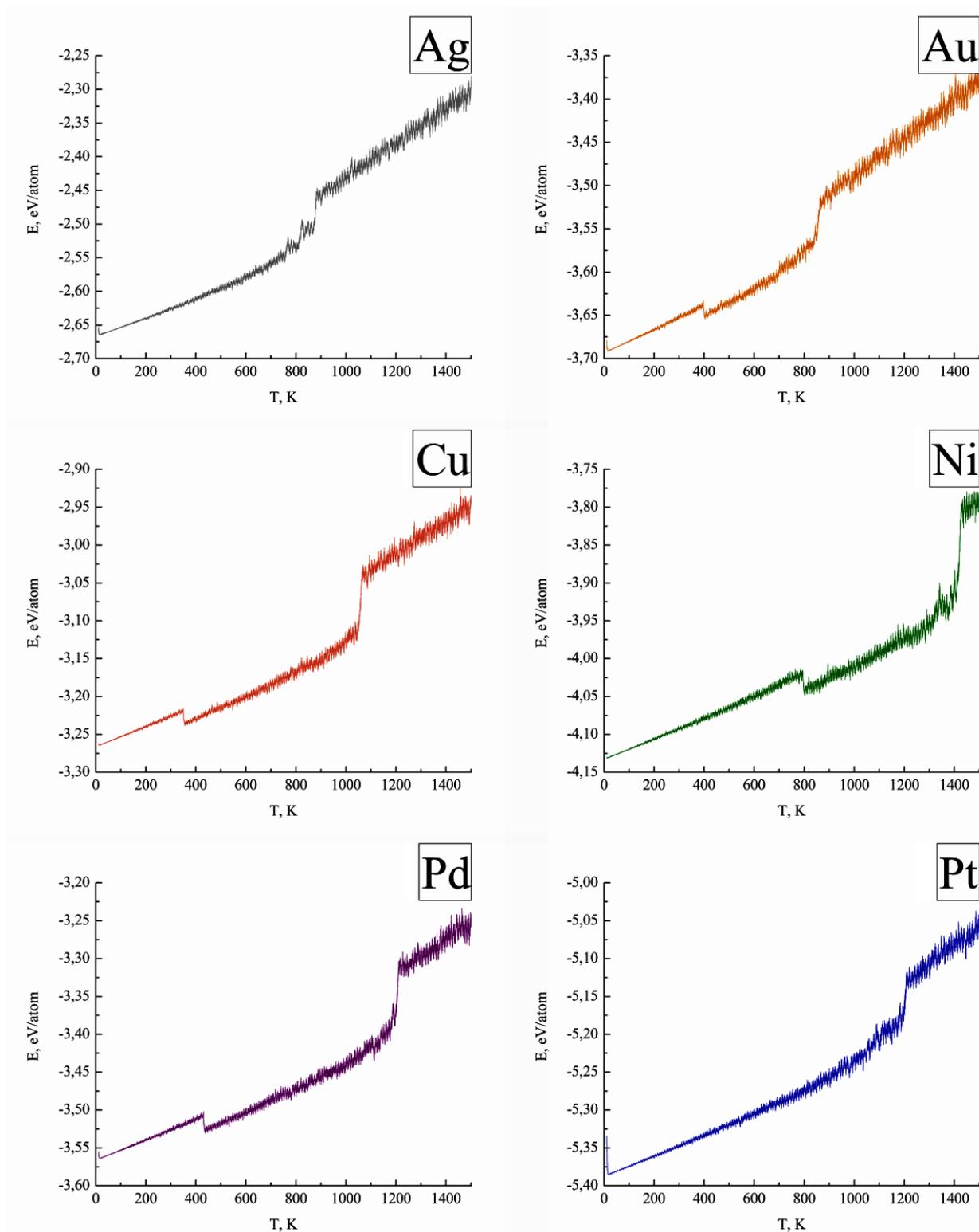


Рис. 1. Температурные зависимости удельной потенциальной энергии (в расчёте на атом) от температуры, отвечающие нагреву КО-наночастиц различных металлов.

Работа выполнена под руководством Самсонова В. М. при поддержке Министерств науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (проект № 0817-2023-0006).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ ГИПЕРЗВУКОВОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ БОРИРОВАННОЙ СТАЛЬНОЙ ПРОВОЛОКИ

Карпец М.Н.¹, Пантелеенко Ф.И.²

¹ ОАО «Беларуськалий», г.Солигорск, Беларусь

² Белорусский национальный технический университет, г.Минск, Беларусь
e-mail: mail-maxiolis@mail.ru

Одним из возможных путей снижения окисления напыляемых частиц, снижающего адгезионно-когезионные характеристики покрытий, при гиперзвуковой металлизации [1] является введение раскислителей в применяемую проволоку. Классически известна роль марганца, кремния и алюминия для полного раскисления и получения спокойных сталей [2]. Известно [3], что для самофлюсующихся порошков на никелевой и железной основах при формировании газотермических покрытий ведущими раскислителями являются бор и кремний. В работе [4] была показана эффективность применения борированной сварочной проволоки Св-08Г2С при гиперзвуковой металлизации для увеличения прочности сцепления металлических покрытий. Учитывая, что применяемая сварочная проволока кроме внедренного бора содержит другие элементы-раскислители (марганец, кремний), весьма важно, с применением термодинамических расчетов, установить какой из указанных элементов играет ведущую, доминирующую роль.

В пропано-воздушном пламени металлизатора в процессе напыления борированной проволокой Св-08Г2С возможно протекание следующих химических реакций, с участием интересующих нас элементов: 1) $2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$; 2) $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3$; 3) $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$; 4) $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$; 5) $\text{Mn} + \text{O}_2 = \text{MnO}_2$; 6) $4\text{B} + 3\text{O}_2 = 2\text{B}_2\text{O}_3$; 7) $\text{Fe} + \text{B} = \text{FeB}$; 8) $\text{Fe} + \text{B} = \text{Fe}_2\text{B}$.

Известно [5], что энергетической характеристикой, по величине которой можно судить о вероятности взаимодействия (энергетической возможности, направлении химической реакции), является изобарно-изотермический потенциал ΔG_T^0 (энергия Гиббса), расчет которой выполнялся по формуле [6]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 .$$

Зависимость ΔH_T^0 и ΔS_T^0 от температуры рассчитывался по формулам:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT; \quad \Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Анализ расчетных данных для химических реакций (рис. 1) показывает, что во всем исследуемом интервале температур ΔG_T^0 принимает отрицательные значения. Это свидетельствует о том, что протекание всех этих взаимодействий теоретически возможно.

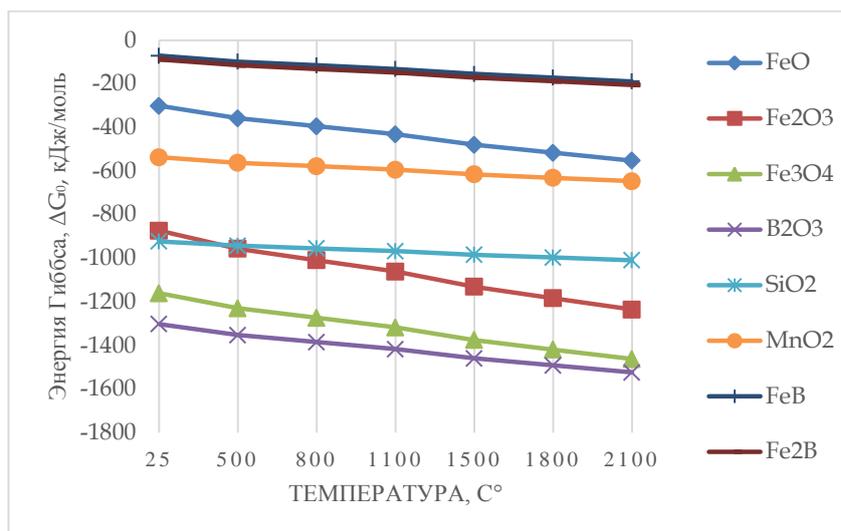


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса ΔG_0 при различных температурах

Проведенный термодинамический анализ показал, что наиболее вероятной раскисляющей химической реакцией будет процесс, описываемый уравнением реакции №6. Следует отметить, что доминирующее протекание этой реакции вероятно в максимально возможном диапазоне температур, от температуры плавления проволоки до конца процесса металлизации. Таким образом, раскисление капель металла применяемой проволоки, в большей степени, будет достигаться за счет бора, более активно вступающего во взаимодействие с кислородом, образуя при этом оксид бора (B_2O_3), в дополнение к реакциям раскисления протекающим за счет наличия в составе напыляемой проволоки легирующих элементов (Mn, Si).

Список литературы:

1. Способ гиперзвуковой металлизации и устройство для его осуществления: Евразийский патент 024778, МПК В05В7/18, В05В7/22 / М.А. Белоцерковский, А.А. Дюжев, А.С. Прядко, А.Е. Черепко, В.А. Скворцов, А.В. Сосновский; заявитель ГНУ «Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси». – № 201301243; заявл. 30.09.13; опубл. 31.10.2016 // Евразийское патентное ведомство. – 2016.
2. Гуляев А.П. Металловедение. М.: Металлургия, 1977 - 647 с.
3. Пантелеенко Ф.И. Самофлюсующиеся диффузионно-легированные порошки на железной основе и защитные покрытия на них. – Мн.: УП «Технопринт», 2001. - 300с.
4. Карпец М.Н. Особенности применения самофлюсующихся стальных проволок для напыления металлических покрытий / Горная механика и машиностроение. – 2022. – № 2. – С. 32-39.
5. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов/Под ред. А. И. Ермакова. - изд. 30-е. исправленное - М.: Интеграл-Пресс, 2004. - 728 с.
6. Рябинин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.А. Термодинамические свойства веществ: Справ. Л.: Химия, 1977.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИКИ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ АЛКАНОВ И
ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ КОРОНЕНОвого
РЯДА**

Карташинская Е.С.^{1,2}

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

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

Интерес к графену не угасает уже на протяжении двух десятилетий с момента его открытия А. Геймом и К. Новоселовым [1] благодаря его уникальным механическим, теплопроводным, электрическим и оптическим свойствам. Следует заметить, что графен и другие углеродные материалы проявляют адсорбционные свойства по отношению к различным соединениям, в частности поверхностно-активным веществам и углеводородам. Данная работа нацелена на расчет термодинамических параметров связывания алканов C_nH_{2n+2} ($n=6-14$) с полиароматическими углеводородами (ПАУ) серии короненов как модельных структур графеноподобных поверхностей в рамках квантово-химических полуэмпирических методов PM3 и PM6-DH2.

Рассмотрены возможные ориентации молекулы метана в комплексе с бензолом, как простейшей модели оценки C–H... π -взаимодействий между углеводородами и ароматическими соединениями. Рассчитаны энтальпия, энтропия и энергия Гиббса образования и связывания алканов с ПАУ. Показано, что адекватное описание взаимодействий в рассматриваемых комплексах требует применения метода PM6-DH2, содержащем поправки на дисперсионные взаимодействия и водородные связи. Выявлено, что более энергетически предпочтительным является параллельное ориентирование молекулы алкана относительно плоскости поверхности короненов, нежели перпендикулярное, что согласуется с экспериментальными данными. Соответствующие вклады одного C–H... π -взаимодействия в энтальпию, энтропию и энергию Гиббса связывания составили -7,62 и -6,25 кДж·моль⁻¹, -9,15 и -5,99 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, а также -4,89 и -4,47 кДж·моль⁻¹ для параллельно и перпендикулярно ориентированных молекул алканов соответственно.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема «Углеродные наночастицы с заданной морфологией: синтез, структура и физико-химические свойства, FRES-2023-0006».

Список литературы:

1. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Science, 2004, 306, 666-669.

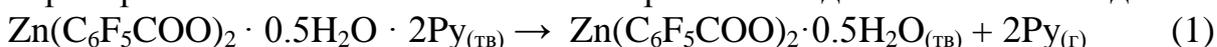
ПАРООБРАЗОВАНИЕ ФТОРИРОВАННЫХ КАРБОКСИЛАТОВ ЦИНКА

Каюмова Д.Б.¹, Малкерова И.П.¹, Хорошилов А.В.¹, Алиханян А.С.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва
e-mail: dkayumova@gmail.com

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы и методами ТГ и ДСК были изучены пиридиновый комплекс пентафторбензоата цинка $Zn_2(H_2O)(C_6F_5COO)_4(Py)_4$ (I) и перфторциклогексилкарбоксилата цинка $Zn(C_6F_{11}COO)_2$ (II).

Биядерный молекулярный комплекс пентафторбензоата цинка (I) был синтезирован, выделен и охарактеризован рентгеноструктурно. Его парообразование может быть описано тремя последовательными стадиями:



Эксперименты по полному испарению известной навески соединения, исследование температурных зависимостей интенсивностей ионных токов и изучение процессов диссоциативной ионизации позволили определить значения парциальных давлений компонентов насыщенного пара на 3 стадии (табл.1), энтальпию реакции $\Delta_r H^\circ_T(3) = 424.5 \pm 11.3$ кДж/моль и оценить стандартную энтальпию образования пентафтордифенила цинка в газовой фазе $\Delta_f H^\circ_{298}(Zn(C_6F_5)_2, г.) \leq -1423 \pm 31$ кДж/моль и кристаллического пентафторбензоата цинка $\Delta_f H^\circ_{298}(Zn(C_6F_5COO)_2, к) \leq -2634 \pm 32$ кДж/моль.

Таблица 1.

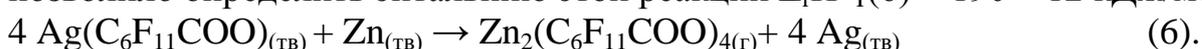
Значения парциальных давлений компонентов насыщенного пара на 3 стадии, $T = 503$ К.

$p_{Zn(C_6F_5)_2}$	p_{CO_2}	$p_{общ}$
3.16×10^{-2}	1.90×10^{-2}	5.06×10^{-2}

Поскольку выделить комплекс (II) в виде индивидуального соединения не удалось, была исследована гетерофазная реакция мелкодисперсного цинка с перфторциклогексилкарбонатом серебра методами ТГ и ДСК. Показано, что в системе протекает реакция (4), сопровождающаяся незначительным фторированием избыточного цинка с образованием разнолигандного соединения $ZnF(C_6F_{11}COO)$ по реакции (5). Определив по предложенной ранее методике [1] энтальпию реакции $\Delta_r H^\circ_T(4) = 103 \pm 11$ кДж/моль, рассчитали стандартную энтальпию образования кристаллического комплекса (II) $\Delta_f H^\circ_{298.15}(Zn(C_6F_{11}COO)_2, к) = -5765 \pm 26$ кДж/моль.



Масс-спектральное исследование системы $[Ag(C_6F_{11}COO)+Zn]$ показало, что при температурах 439-499К в газовой фазе находятся димерные молекулы комплекса (II), образующиеся в ходе гетерофазной реакции (6), и позволило определить энтальпию этой реакции $\Delta_r H^\circ_T(6) = 190 \pm 12$ кДж/моль.



Интересно различное поведение изученных соединений цинка: комплекс (I) устойчив, летуч и переходит в газовую фазу в виде цинк-органического соединения, комплекс (II) – неустойчив, но присутствует в газовой фазе в виде димерного карбоксилата.

В современной промышленности широко востребованы пленки прозрачных токопроводящих оксидов, таких как оксид индия-олова или допированный фтором оксид цинка, поэтому ведется непрерывный поиск прекурсоров для их получения различными методами. Полученные результаты позволяют рекомендовать как пентафторбензоат цинка, так и систему перфторциклогексилкарбоната серебра с цинком в качестве возможных прекурсоров в методе CVD для получения оксидных пленок допированных фтором.

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00086).

Список литературы:

1. Morozova E.A., Dobrokhotova Zh.V., Alikhanyan A.S. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V.130. №3. P.2211.

СВОЙСТВА КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК. МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРАТАЦИИ *L*-ЦИСТЕИНА

Киреева Д.С., Русакова Н.П.

Тверской государственный университет, Тверь

e-mail: dashka13262@gmail.com

Химическая кинетика рассматривает скорость химических реакций. Геометрия соединений, вступающих во взаимодействие, является одним из важнейших факторов, влияющих на время протекание процесса. Методы определения равновесной геометрии соединений могут быть экспериментальными, например, РСА или основанными на теоретических подходах, например, квантовомеханические. Последние широко используются для получения конфигурации ядер соединений равновесного основного состояния, и соответствующего ему распределения электронной плотности, в том числе и для аминокислот [1]. Целью работы стало изучение изменения характеристик электронной плотности слабых взаимодействий, образующихся между *L*-цистеином (*L*-Cys) и молекулами воды.

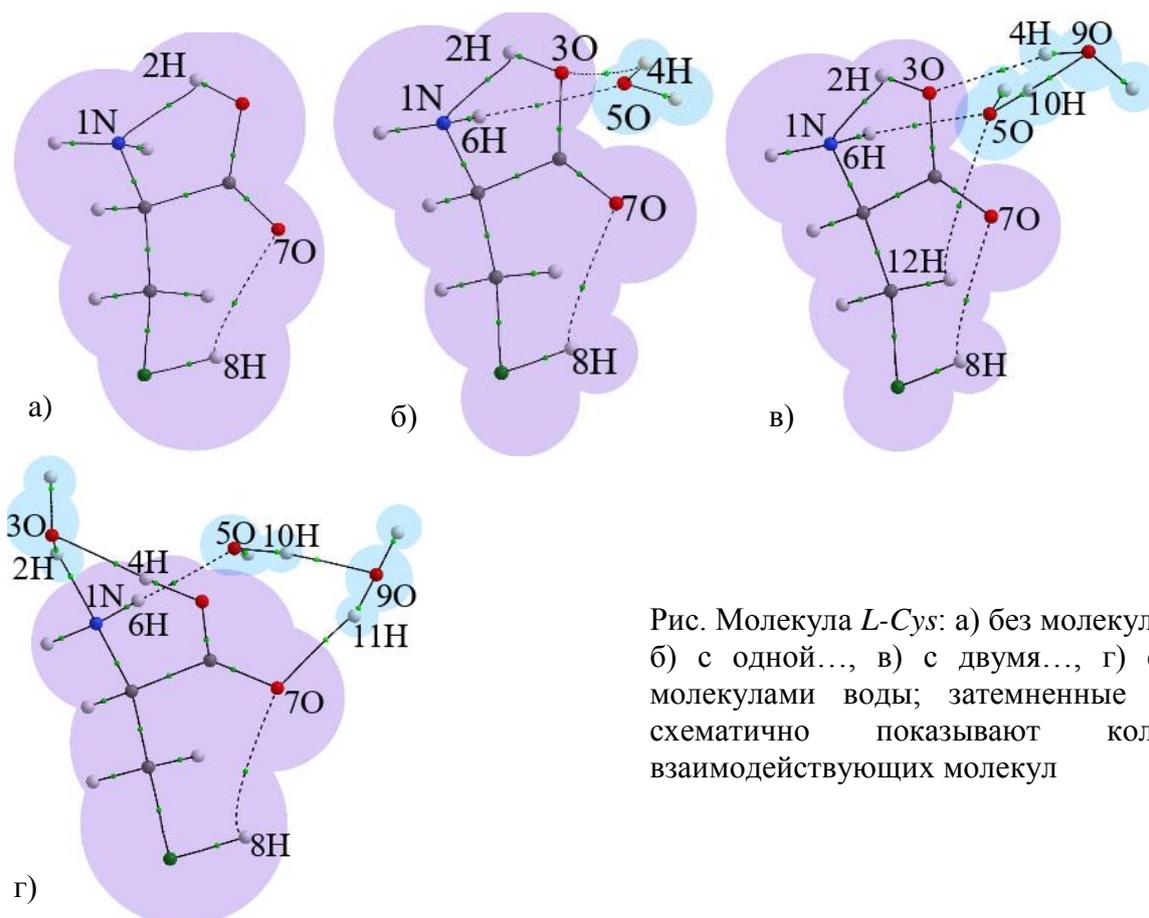


Рис. Молекула *L*-Cys: а) без молекулы воды, б) с одной..., в) с двумя..., г) с тремя молекулами воды; затемненные области схематично показывают количество взаимодействующих молекул

Равновесное строение и распределение электронной плотности (рис.) молекул *L*-Cys с разным количеством H_2O , было найдено с использованием программы GAUSSIAN 03 [2] методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Электронные плотности $\rho(r)$, эллиптичности ϵ и длины связевых путей L

вычислены в рамках QTAIM [3] численным интегрированием в пределах межатомных поверхностей и изоповерхности электронной плотности 0,001 а.е. с помощью программы AIMALL [4].

Два внутримолекулярных слабых взаимодействия (ВМСВ) негидратированной молекулы *L*-Cys (1N...2H, 7O...8H) (Рис. а) сохраняются при формировании аква соединений с одной и двумя молекулами H₂O (Рис. б, в). Последующее увеличение H₂O приводит к последовательному разрушению ВМСВ (Рис. г). Постепенное увеличение количества молекул H₂O у *L*-Cys сопровождается увеличением и изменением межмолекулярных водородных взаимодействий слабого типа.

Перераспределение электронной плотности внутри *L*-Cys с добавлением H₂O отражено в изменении значений электронной плотности ($\rho(r)$, в а.е.), эллиптичности (ϵ) и длины связующего пути (L , в Å) сохранившихся водородных связей (Таблица).

Таблица:

Электронная плотность ($\rho(r)$, в а.е.), эллиптичность (ϵ) и длина связующего пути (L , в Å) в критических точках слабых взаимодействий гидратированного *L*-Cys.

Взаимодействие	<i>L</i> -Cys			<i>L</i> -Cys+ H ₂ O			<i>L</i> -Cys+2H ₂ O			<i>L</i> -Cys+3H ₂ O		
	$\rho(r)$	ϵ	L	$\rho(r)$	ϵ	L	$\rho(r)$	ϵ	L	$\rho(r)$	ϵ	L
1N...2H	0,034	0,25	1,99	0,037	0,21	1,90	0,040	0,18	1,95	0,043	0,04	1,85
3O...4H	-	-	-	0,010	0,31	2,54	0,019	0,12	2,10	0,047	0,04	1,72
5O...6H	-	-	-	0,011	0,04	2,35	0,018	0,06	2,12	0,022	0,07	2,04
5O...12H	-	-	-	-	-	-	0,004	0,54	3,02	-	-	-
7O...8H	0,014	0,21	2,40	0,016	0,21	2,42	0,013	0,23	2,44	0,013	0,64	2,63
7O...11H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,023	0,03	1,90
9O...10H	-	-	-	-	-	-	0,032	0,03	1,87	0,035	0,03	1,84

При гидратации *L*-цистеина внутримолекулярные связи (3O...4H) ослабевают (это отражено в уменьшении электронной плотности в КТ (3;-1) и увеличении длины связующего пути); взаимодействие 1N...2H становится межмолекулярным; межмолекулярные взаимодействия становятся прочнее (электронная плотность в КТ (3;-1) увеличивается, а длина связующего пути уменьшается)

Список литературы:

1. Rusakova N. P., Orlov Yu. D. Charges and Volumes of Functional Groups of Amino Acids and Amino Aldehydes // Reviews and Advances in Chemistry. Vol.13, Issue 1. 23.08.2023. P.38-45.
2. Frisch M.J., Trucks G.W. at all. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007
3. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир, 2001 532 с.
4. AIMAll (Version 11.09.18, Professional), Todd A. Keith, 2010 (<http://aim.tkgristmill.com>).

РАСЧЕТ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ БИНАРНОГО РАСТВОРА Mg-Sn В РАМКАХ ОБОБЩЕННОЙ РЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ

Ковалев С.Н., Захаров М.А.

Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого,
Великий Новгород

e-mail: kovalyov.seryoga09@gmail.com

Соединения магния и олова находят широкое применение в различных областях химических технологий и физического материаловедения [1]. При этом вопрос построения фазовой диаграммы указанной системы окончательно не решен, поскольку существуют заметно различающиеся экспериментальные данные по этой системе [2].

Целью работы является расчет, построение и анализ бинарной системы Mg-Sn в рамках обобщенной решеточной модели (ОРМ) с учётом объемных эффектов [3].

Как известно [2], система Mg-Sn является раствором эвтектического типа с одной промежуточной фазой постоянного состава Mg_2Sn и ограниченной растворимостью промежуточного соединения в твердом состоянии в области Mg.

В результате проведённого моделирования в рамках ОРМ были получены следующие параметры модели бинарного раствора Mg-Sn (обозначения были взяты из работы [4]).

Таблица 1

Параметры решеточной модели для диаграмм состояния Mg-Sn

A-Mg B-Sn	q_1	4,77	q_A	1,166
	q_B	1,684	q_2	9,54
	λ	0,187	λ_1	1,169
	W_{R1}	-412,58	W_{R2}	-466.84

Пользуясь методикой, представленной в работе [4], были проведены моделирования фазовых равновесий в системе Mg-Sn (см. рис. 1).

Результаты расчётов показывают сходство теоретических и экспериментальных данных, но являются более точными и объективными, что позволяет сделать вывод о актуальности метода ОРМ в расчётах фазовой диаграммы бинарного раствора Mg-Sn.

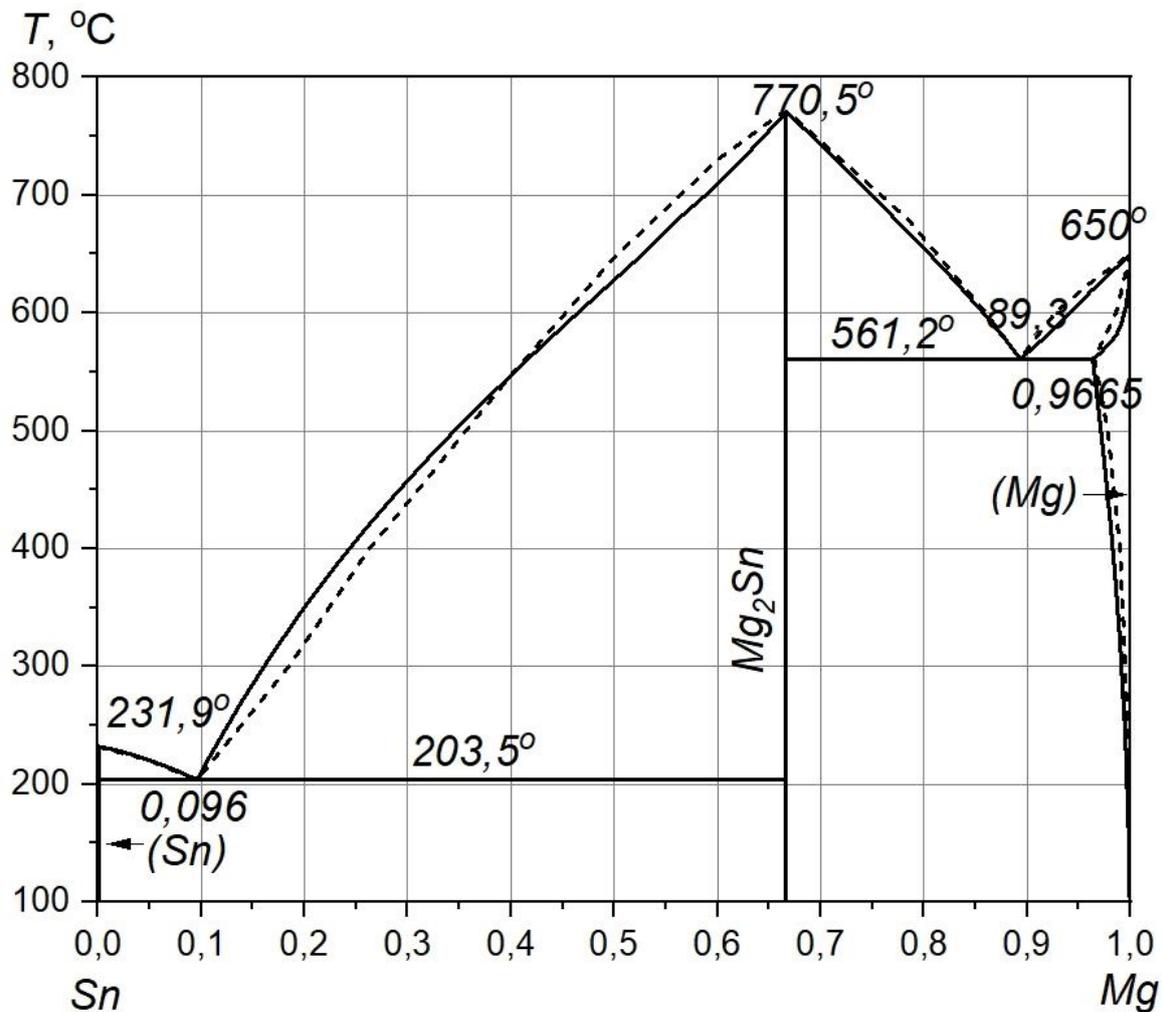


Рис.1. Диаграмма состояния Mg-Sn (сплошная линия – теоретические данные, пунктирная линия – экспериментальные данные [2])

Список литературы

1. Смирягин А.П. Промышленные цветные металлы и сплавы / А.П. Смирягин, Н.А. Смирягина, А.В. Белова. – М.: Металлургия, 1974. – 487 с.
2. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: в 3 кн. – М.: Машиностроение, 1996-2001. Кн. 3. – С. 300-326.
3. Zakharov A.Yu. Generalized lattice model of multicomponent equilibrium and nonequilibrium systems / A.Yu. Zakharov, M.A. Zakharov, V.V. Lebedev // Int. J. Quant. Chem. – 2005. – Vol. 104. – P. 126-132.
4. Захаров М.А Термодинамика бинарных растворов эвтектического типа с промежуточными фазами постоянного состава // ФТТ. – 2007. – Т. 49. – Вып. 12. – С. 2204–2208.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЧЕВИНЫ С МЕТИЛАМИННОМ ПО МЕХАНИЗМУ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

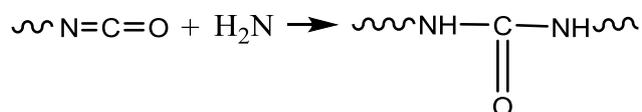
Кожанова Е.П., Мартюгов С.В., Самуилов А.Я., Самуилов Я.Д.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань

e-mail: katherinepavlovna@mail.ru

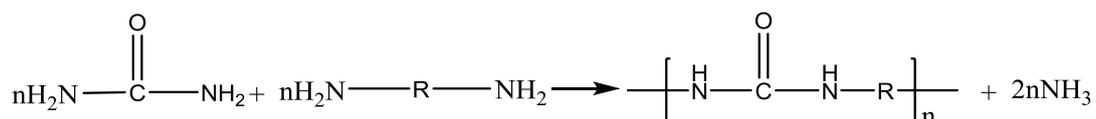
Полимочевины уже много лет известны в промышленности благодаря своим высоким эксплуатационным свойствам. В основном полимочевины используются в качестве двухкомпонентных систем для нанесения покрытий и футеровки. Они известны своей высокой скоростью полимеризации, высокой упругостью и высокой термической, механической и химической стабильностью. В целом, полимочевины обладают лучшими физическими свойствами, чем аналогичные полиуретаны.

Традиционным методом получения полимочевин является взаимодействие полиизоцианатов с полиаминами: данный метод является токсичным из-за использования изоцианатов, которые в свою очередь производятся на основе фосгена. Поэтому разработка альтернативных методов получения полимочевин, которые исключают использование изоцианатов, является важной и актуальной задачей



Также существуют ещё несколько методов получения полимочевин: взаимодействие бискарбаматов диаминами, поликонденсацию аминов с диоксидом углерода, методы, основанные на перегруппировках Курциуса, Гоффмана и Лоссена, поликонденсацию аминов с дифенилкарбонатом, взаимодействием циклических карбонатов с диаминами. Безизоциантные методы получения полимочевин имеют свои недостатки.

На фоне этого прямой метод синтеза полимочевин путем взаимодействия карбамида с диаминами представляет собой перспективную альтернативу:



Сам процесс взаимодействия мочевины с аминами является дискуссионным. Согласно классическим представлениям, реакция протекает путем первоначального разложения мочевины на аммиак и изоциановую кислоту, которые вступают в реакцию с амином с образованием монозамещенной алкилмочевины. Дальнейшее удаление аммиака из алкилмочевины и последующие реакции с другим амином обеспечивают

дизамещенную алкилмочевину. Однако, данные о том, что при термическом распаде мочевины образуется изоциановая кислота не нашли подтверждения в работах. Это может свидетельствовать о существовании альтернативного механизма – нуклеофильного замещения. До настоящего времени в литературе не описан ни механизм, ни кинетические термодинамические параметры данных процессов. Термодинамическое описание этих реакций приобретает особую важность для целенаправленного управления процессом. С целью изучения механизма и термодинамических параметров активации и реакции аминоллиза мочевины нами были изучены модельные некаталитические и катализируемые реакции взаимодействия мочевины с метиламином, протекающие по механизмам нуклеофильного S_N2 замещения.

Используя метод функционала плотности B3LYP, были исследованы механизмы и термодинамические параметры активации реакций мочевины с метиламином, как некаталитических, так и катализируемых фенолом и *p*-толуолсульфокислотой. Оказалось, что взаимодействие происходит поэтапно, с формированием промежуточного продукта *N*-метил-мочевины. Некаталитическое взаимодействие с мономером метиламина имеет большой активационный барьер, в то время как при участии димера метиламина барьер снижается, но остается высоким. Реакции, катализируемые фенолом, происходят через механизм S_N2 замещения углеродного атома карбонильной группы. В процессе образуются тройные комплексы, которые через переходные состояния превращаются в *N*-метилмочевину и *N,N'*-диметилмочевину. В некаталитических реакциях мочевины с метиламином и при катализе фенолом наблюдается перенос заряда на фрагмент мочевины и *N*-метилмочевины в переходном состоянии. При катализе *p*-толуолсульфокислотой наблюдается противоположное явление. В переходном состоянии наблюдается перенос заряда с фрагмента мочевины и *N*-метилмочевины. Реакции, катализируемые *p*-толуолсульфокислотой характеризуются значительно меньшими значениями энтальпии активации, по сравнению с превращениями, катализируемыми фенолом, что приводит к значительному снижению свободно энергетического барьера. Рассчитанное значение константы скорости реакции мочевины с мономером метиламина, катализируемой *p*-толуолсульфокислотой, превосходит константу скорости некаталитической реакции в $3.1 \cdot 10^{23}$ раза, а реакции катализируемую фенолом в $2.73 \cdot 10^{13}$ раза. На стадии взаимодействия *N*-метилмочевины с мономером метиламина наблюдается аналогичная ситуация. Константа скорости реакции, катализируемой *p*-толуолсульфокислотой, превосходит константу скорости некаталитической реакции в $1.3 \cdot 10^{26}$ раза, а реакции катализируемую фенолом в $2.3 \cdot 10^{16}$ раза.

ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ В БИНАРНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ Ni-Ag

Колосов А.Ю., Богданов С.С., Савина К.Г., Веселов А.Д., Григорьев Р.Е.,
Вересов С.А., Непша Н.И., Сдобняков Н.Ю.

Тверской государственный университет, Тверь

e-mail: nsdobnyakov@mail.ru

Структурные превращение в бинарных наночастицах [1, 2] привлекают внимание исследователей прежде всего по причине возможного их использования для синтеза многокомпонентных наночастиц, у которых будут унаследованы определенные закономерности их структурообразования. Еще в [3] были синтезированы и исследованы бинарные наночастицы Ni-Ag, среди которых обнаружены, в частности, наноструктуры ядро-оболочка и Янус-структуры. Проблема стабильности наночастиц Ni@Ag и Ag@Ni обсуждалась нами в [4]. Компьютерный эксперимент проводился с применением метода молекулярной динамики (МД), с использованием авторского программного обеспечения. Для описания взаимодействия между атомами применялся многочастичный потенциал сильной связи [5]. Перекрестные параметры были определены с помощью модифицированного метода Лоренца-Бертло [1, 2]. В процессе моделирования использовались следующие начальные конфигурации (см. рис. 1): частица $Ni_{675} @ Ag_{3325}$ и $Ag_{675} @ Ni_{3325}$ со структурой ГЦК решетки, где первый компонент перед обозначением символом @ отвечает ядру, а второй – оболочке частицы. В процессе моделирования скорость нагревания и охлаждения была одинаковой и составляла 0,5 К/пс. Диапазон рассматриваемых температур был выбран с учетом размерного эффекта от 300 К до 1400 К.

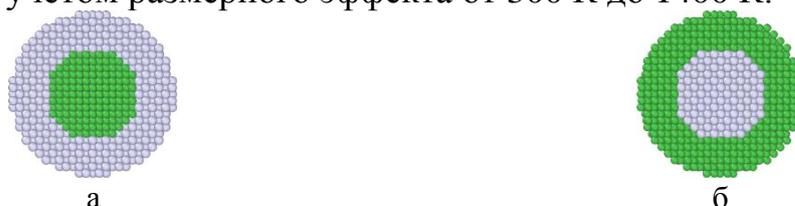


Рис. 1. Начальные конфигурации наносистем а – $Ni_{675} @ Ag_{3325}$ и б – $Ag_{675} @ Ni_{3325}$, представленные в экваториальном сечении, при температуре 300 К. Серые атомы – серебро, зеленые – никель. Диаметр представленных наносистем составляет порядка 5 нм.

На основе анализа поведения калорических зависимостей потенциальной части удельной внутренней энергии определялась температура плавления и кристаллизации (рис. 2). Кроме того, для анализа наличия кристаллических фаз методом сопоставления полиэдрических шаблонов и визуального представления полученных данных использовался программный комплекс OVITO [6]. Наносистема $Ag_{675} @ Ni_{3325}$ после плавления оболочки из никеля становится нестабильной, поскольку сегрегация атомов серебра к поверхности очень выражена, тогда как наносистема $Ni_{675} @ Ag_{3325}$ не теряет своей стабильности на всем

температурном диапазоне. В целом для наносистем $Ni-Ag$ значение потенциальной части удельной внутренней энергии Ag практически в 3 раза выше, чем у Ni , что и делает сегрегацию атомов серебра к поверхности энергетически более выгодной, о чем свидетельствует падение энергии на рис. 2 б. Говоря о стабильности наночастиц, необходимо принимать во внимание не только стабильность в некотором температурном диапазоне, но и величину удельной энергии конечных конфигураций. В качестве способов регулирования конечной энергии наночастиц в процессе кристаллизации можно рассматривать скорость охлаждения и наличие внешнего давления.

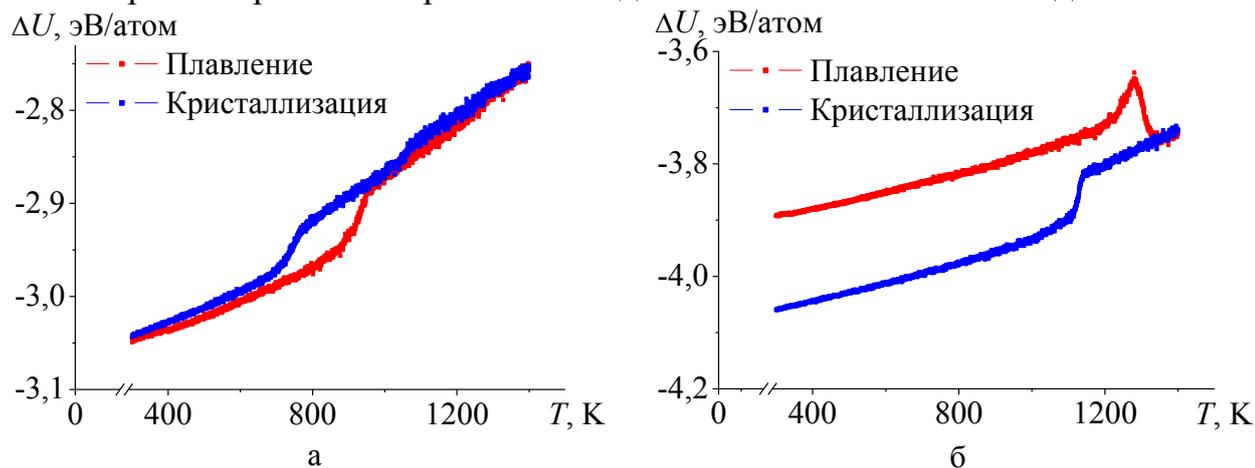


Рис. 2. Зависимость потенциальной части удельной внутренней энергии от температуры для наночастиц: а – $Ni_{675} @ Ag_{3325}$, б – $Ag_{675} @ Ni_{3325}$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00039, <https://rscf.ru/en/project/24-23-00039/>).

Список литературы:

1. Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю., Богданов С.С. Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах. Монография. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2021. 168 с.
2. Богданов С.С., Сдобняков Н.Ю. Закономерности структурообразования в бинарных наночастицах ГЦК металлов при термическом воздействии: атомистическое моделирование. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2023. 144 с.
3. Pervikov A., Lozhkomoev A., Bakina O., Lerner M. Synthesis of coreshell and Janus-like nanoparticles by non-synchronous electrical explosion of two intertwined wires from immiscible metals // *Solid State Sciences*. 2019. V. 87. P. 146-149.
4. Савина К.Г., Галузин И.Р., Колосов А.Ю., Богданов С.С., Веселов А.Д., Сдобняков Н.Ю. О процессах сегрегации и стабильности биметаллических наночастиц $Ni@Ag$ и $Ag@Ni$ // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2022. Вып. 14. С. 499-511.
5. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Physical Review B*. 1993. V. 48. I. 1. P. 22-33.
7. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2010. V. 18. V. 1. P. 015012-1-015012-7.

**ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПЬЮТЕРНОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

Комаров П.В.

Институт элементоорганических соединений РАН, Москва

Тверской государственный университет, Тверь

e-mail: pv_komarov@mail.ru

Полимерные материалы получили широкое распространение благодаря своей высокой технологичности, малому весу изделий и относительно низкой стоимости при массовом производстве, а также возможности регулирования свойств посредством изменения их химической структуры. В последнее время компьютерное моделирование стало эффективным инструментом изучения полимерных материалов. Однако многие проблемы на переднем крае науки о полимерах связаны с коллективными явлениями, происходящими на различных масштабах времени и длины, что трудно уловить с использованием только атомистического моделирования.

В докладе обсуждаются способы построения и реализации компьютерных моделей нацеленных на изучение процессов формирования структуры различных полимерных материалов. Рассмотрены примеры предсказательного моделирования: газопроницаемости термопластичных полимерных материалов, кинетики самозалечивания витримеров и формирования структуры нанокомпозитов с самоорганизующейся матрицей. Отдельно обсуждаются проблемы разработки машинно-ориентированных подходов для систематического поиска новых полимерных материалов с улучшенными свойствами.

Исследование выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРА TiO_2 НА СВОЙСВА КЕРАМИКИ НИОБАТА КАЛИЯ НАТРИЯ

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

¹Тверской государственной университет, Тверь

e-mail: kondratevs2000@mail.ru

В работе проведено исследование структуры и диэлектрических свойств образцов керамики ниобата калия натрия (KNN), легированной титаном ($K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{(1-x)}Ti_xO_3$ - KNNT) в количестве 5 мол. % (KNNT05) и 10 мол. % (KNNT10). Керамика была получена по классической керамической технологии двустадийным методом. В качестве исходных компонентов использовались: карбонат натрия Na_2CO_3 , карбонат калия K_2CO_3 , оксид ниобия (V) Nb_2O_5 и окись титана (IV) TiO_2 , в которых содержание основного компонента составляло 99,9 %. Исходные соединения смешивались и измельчались при помощи ступки и пестика в среде этилового спирта в течение 20 мин. После предварительного формования следовал синтез при температуре 950 °С в течение 4 ч. После синтеза проводилось повторное измельчение и формование образцов керамики в форме дисков диаметром 10 мм и толщиной 1–1,3 мм. Последующее спекание проводили в воздушной среде при температуре 1100 °С в течение 4 ч. Спеченные образцы шлифовались, и на них наносили электроды с помощью серебряносодержащей пасты.

Исследование электрофизических свойств проводилось методом диэлектрической спектроскопии в интервале температур 30–650 °С и частот 0.1 – 10^6 Гц на приборе «Вектор-175» (Newtons4th Ltd). Скорость нагрева не превышала 1.5 °С/мин. Исследование структуры и элементного состава было выполнено на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6610 LV в режиме вторичных электронов в Центре коллективного пользования Тверского государственного университета.

Согласно структурным исследованиям, оба образца имеют достаточно низкий процент пористости и мелкозернистую структуру. Средний размер зерен образцов составляет 0.2 – 0.8 мкм. Форма зерен близка к кубической. Данные значения, согласно литературным источникам [1], существенно меньше размера зерен керамики KNN. Также на фоне указанных мелких зерен в полученной керамике наблюдаются более крупные зерна порядка 3 мкм для KNNT05 и 9 мкм для KNNT10.

На температурной зависимости диэлектрической проницаемости наблюдаются два максимума, характерные для чистого KNN (рис. 1). Высокотемпературный максимум соответствует 430 и 400°С для KNNT05 и KNNT10 соответственно. Обращает на себя внимание тот факт, что на частотах ниже 150 Гц и 1кГц для обоих составов наблюдается интенсивный рост диэлектрической проницаемости, скрывающий максимум.

Так как гетеровалентное замещение иона Nb^{5+} ионом Ti^{4+} является акцепторным и приводит к формированию дефектной структуры вследствие

образования кислородных вакансий согласно требованию электронейтральности соединения, то для исследуемых составов должна быть характерна проводимость связанная с кислородными вакансиями. Возникающий вследствие этого объемный заряд может накапливаться на неоднородностях структуры и в приэлектродной области и повышать значение диэлектрической проницаемости. В связи с этим проведено исследование проводимости модифицированной керамики KNN.

Как и следовало ожидать, проводимость образца KNNT10 выше, чем KNNT05. Рассчитанное значение энергии активации проводимости на постоянном токе (рис.2) составило 0.36 и 0.119 эВ для KNNT05 и KNNT10 соответственно.

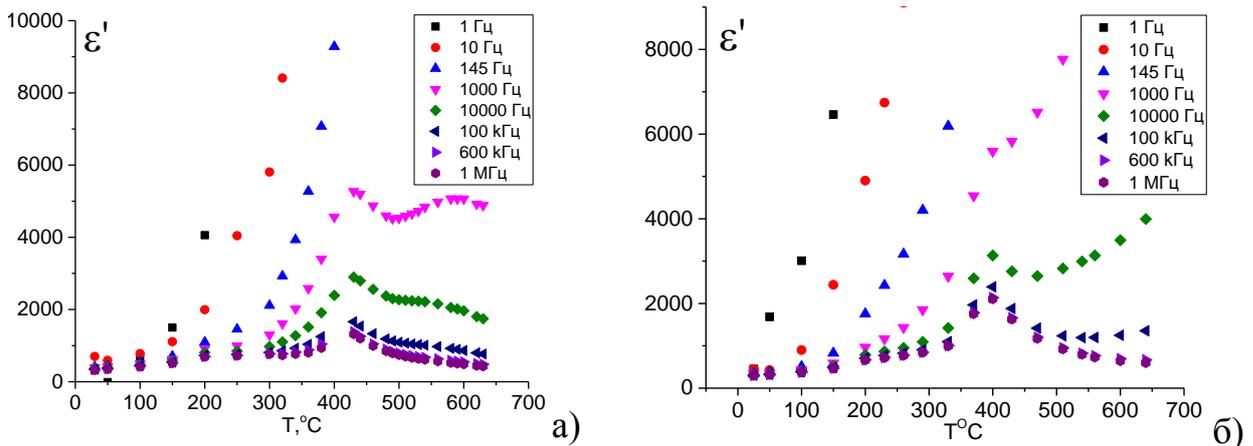


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для образцов $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.95}Ti_{0.05}O_3$ (а) и $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.9}Ti_{0.1}O_3$ (б).

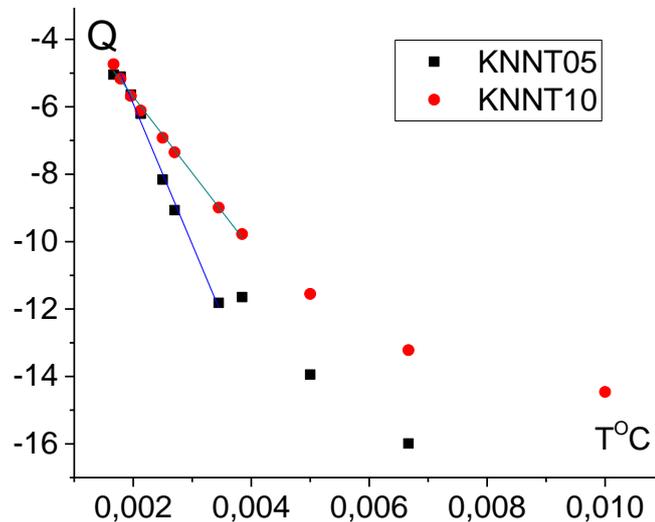


Рис. 2. Зависимость проводимости на постоянном токе от температуры в координатах Аррениуса.

1. Barabanova E. V., Ivanova A. I., Malyshkina O. V., Tesnikova E. S. & Vahrushev M. S.. Growth features of grains in ceramics based on titanates and niobates of alkali and alkaline earth metals // *Ferroelectrics*. 2020. Vol. 559, No. 1. P. 22–29.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОФИЛЬНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ КРАСОЧНЫХ ПИГМЕНТОВ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Конюхов В.Ю.¹, Кудряшев Н.И.¹, Мерецкий А.М.¹

1-РХТУ имени Д. И. Менделеева

e-mail: volkon_1@mail.ru

Известно, что использование красочных пигментов с различной гидрофильностью поверхности влияет на качество оттисков офсетной печати. Это связано с тем, что при взаимодействии увлажняющего раствора (воды, с точки зрения коллоидной химии) и печатной краски (масла) на плоской офсетной форме происходит образование эмульсии обратного типа (в/м), что нарушает стабильность печатного процесса. Интенсивность эмульгирования же зависит как от свойств связующего краски, так и от способности поверхности пигмента взаимодействовать с водой, т.е. от её гидрофильности (гидрофобности). Известно, что офсетные краски на основе гидрофильных пигментов абсорбируют значительно больше воды, чем офсетные краски на основе гидрофобных пигментов. Это связано с тем, что краски, содержащие гидрофильный пигмент, концентрируют дополнительное количество воды в приповерхностном слое пигмента. В красках, содержащих олеофильные пигменты, вода эмульгируется только фазой связующего.

Объективно характер поверхности (гидрофильная она или гидрофобная) можно установить, измерив теплоты адсорбции воды q_P (полярное вещество) и гептана q_N (неполярное вещество) и рассчитав их отношение $k = q_P / q_N$ – коэффициент гидрофильности. Оперативным и достаточно точным методом измерения теплот адсорбции является обращенная газовая хроматография.

Ранее адсорбционные свойства поверхности пигментов триадных красок: желтого прозрачного О, пурпурного №4 и фталоцианинового синего (размеры частиц от 0,01 до 0,4 мкм) методом обращенной газовой хроматографии исследовали в работах [1,2]. В настоящее время в офсетной печати нашли применение новые пигменты триадных красок фирм “Yipin Pigments”, “Procter Johnson” и т.д., представляло интерес исследовать их адсорбционные свойства.

Измерения проводили на хроматографе «Кристалл 2000М» с катарометром в качестве детектора. Газом-носителем служил гелий с объемной скоростью 30 см³/мин. Тонкодисперсный порошок пигментов наносили на поверхность инертного носителя, который затем помещали в хроматографическую колонку длиной 40 см. Тестирующие вещества (вода и гептан) вводили в испаритель хроматографа с помощью микрошприца объемом 1 мкл. Время удерживания t исследуемых веществ на выбранном инертном носителе было пренебрежимо мало по сравнению с t на пигментах.

Получали изотермы адсорбции тестирующих веществ при различных температурах T , обрабатывая хроматографические пики по стандартной методике. 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 объема $\ln V$ от обратной температуры T^{-1} .

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

Было установлено, что поверхность пигмента пурпурного имеет ярко выраженные гидрофильные свойства: удерживаемые объемы воды (V) значительно выше и прямая в координатах $\ln V$ от обратной температуры T^{-1} имеет существенно больший наклон (он пропорционален теплоте адсорбции), чем соответствующие величины у гептана. Соотношение теплот адсорбции воды и гептана оказалась равным 4,15. Лишь столь сильной гидрофильностью поверхности можно объяснить указанную выше склонность красок на основе пигментов пурпурных к образованию эмульсий в/м.

Поверхность пигмента желтого также гидрофильна и склонна к адсорбции полярных веществ: для воды теплота адсорбции -38,44, для гептана -20,64 кДж/моль, т.е. отношение теплот адсорбции воды и гептана не столь велико, как в случае пигмента пурпурного и составляет 1,86. Именно такой гидрофильностью поверхности пигмента можно объяснить известную низкую водопрочность желтой краски. Вода проникает в красочный слой вдоль гидрофильной поверхности частиц пигмента, которые соприкасаются друг с другом.

Поверхность пигмента голубого обладает олеофильными свойствами. Соотношение теплот адсорбции q_{st} воды и гептана равно 0,78, что подтверждает вывод об олеофильности поверхности пигмента голубого.

1. Конюхов В.Ю. // Журнал прикладной химии. 2000, Т.73, Вып. 4, С. 563 –566.
2. Конюхов В.Ю., Климова Е.Д., Наумов В.А.// Технология полиграфии: физико-химические проблемы. 1998. Вып. 11. С. 56 - 63.

ИСТОЧНИКИ ОШИБОК РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ НИТРОЭФИРЫ

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

¹ Федеральный центр двойных технологий «Союз», Дзержинский

² Инновационный центр «Баррикады», Москва

e-mail: aakoptelov@gmail.com

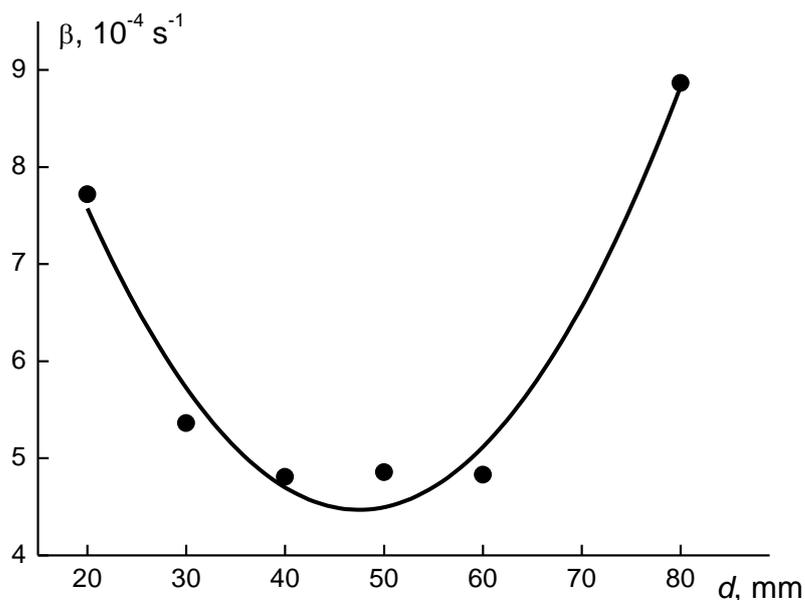
В работе [1] приведены результаты экспериментального исследования самовоспламенения ракетного топлива типа NEPE, пластифицированного смесью нитроэфиров – нитроглицерина (NG) и бутантриолтринитрата (BTTN). Образцы топлива представляли собой цилиндры диаметром (d) от 20 до 150 мм и высотой (h), равной диаметру. Температуры испытаний (T_s) в изопериболическом режиме составляли 90, 100, 110 и 120°C, время задержки теплового взрыва (τ) для разных образцов при этих температурах изменялось в пределах от 13680 с до 2154240 с. В работе [2] мы для каждого экспериментального значения τ определяли температуру T_s расчетным путем, решая в среде Mathcad задачу теплопроводности совместно с уравнением кинетики при граничных условиях третьего рода. Постановка задачи была сформулирована ранее в работе [3]. При расчете цилиндры с размерами $d = h$ заменяли телами в форме шаров с эквивалентными радиусами r_0 .

Максимальная разность между расчетными и экспериментальными температурами теплового взрыва (T_s) для двух различных наборов кинетических констант по абсолютной величине составила 12-15°C. Эти отклонения можно объяснить потерями активных частиц-радикалов (АЧ) как за счет их нейтрализации при взаимодействии со стабилизирующими агентами, входящими в состав топлив типа NEPE (ароматические амины, производные мочевины и др.), так и за счет миграции в окружающую среду [4]. Активные частицы – это прежде всего реакционно-способные оксиды азота NO_x , образующиеся на первой стадии термического разложения нитроэфиров.

Качественный анализ этих явлений проведем на примере решения уравнения диффузии АЧ, приведенного в работе [4]. При нулевых начальном и граничных условиях это решение для шара имеет вид:

$$C = \frac{w}{\beta} \left\{ \frac{r_0 \sin(r\sqrt{\beta/D})}{r \sin(r\sqrt{\beta/D})} - 1 \right\} - 2w \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n r_0 \sin\left(\frac{n\pi r}{r_0}\right)}{n\pi r \left[\beta - \frac{Dn^2\pi^2}{r_0^2} \right]} \exp \left\{ \left(\beta - \frac{Dn^2\pi^2}{r_0^2} \right) t \right\},$$

где C – концентрация АЧ – носителей цепи, D – коэффициент диффузии, β – разность констант скоростей образования АЧ в цепных реакциях и их нейтрализации при взаимодействии со стабилизаторами (концентрация которых здесь принята равной единице), w – скорость образования АЧ в реакциях исходных молекул (скорость зарождения носителей цепи).



На рисунке приведена зависимость параметра β от диаметра образцов при временах τ , соответствующих экспериментальным [1] в предположении достижения в центре образцов одинаковой концентрации АЧ (C) в момент теплового взрыва (точки) и ее описание полиномом второго порядка (линия). Расчет проведен при $D = 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ для $T_S = 120^\circ\text{C}$. При относительно малых размерах образцов доминируют потери АЧ за счет миграции в окружающую среду, при больших размерах – потери за счет нейтрализации АЧ молекулами стабилизатора. Поэтому при некотором значении d кривая $\beta(d)$ достигает минимума. Значение концентрации (в отсутствие масштаба) принято равным двум условным единицам ($C = 2 \text{ у.е.}$), $w = 10^{-8} \text{ у.е./с}$. Приведенный пример показывает, что при расчете параметров теплового взрыва классическими методами (без учета миграционных потерь и нейтрализации АЧ стабилизаторами) могут быть допущены значительные ошибки.

Список литературы:

1. Qin Pei-wen, Zhao Xiao-bin, Qin Chao, Cheng Li-guo, Su Jing, Guan Hong-bo // Chinese Journal of Explosives and Propellants. 2016. V. 39. N 1. P. 84-88.
2. Милёхин Ю.М., Коптелов А.А., Астахова Л.К., Рогозина А.А. // Горение и взрыв. 2023. Т. 16. № 4. С. 65-70.
3. 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.
4. Милёхин Ю.М., Коптелов А.А., Коптелов И.А., Рогозина А.А. // Химическая термодинамика и кинетика: сборник научных трудов Тринадцатой Международной научной конференции. Великий Новгород, 2023 г., С. 220-222.

ПРОБЛЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Коптелов А.А., Матвеев А.А., Рогозина А.А.

Федеральный центр двойных технологий «Союз», Дзержинский, Россия

e-mail: npi-2013@mail.ru

Термическое разложение полимеров систематически изучается около 100 лет [1]. Число публикаций на эту тему к настоящему времени исчисляется уже десятками тысяч [2]. Данные о кинетике разложения необходимы для решения весьма ограниченного круга практических задач, среди которых, в частности, проектирование активной (разлагающейся) полимерной теплозащиты объектов, работающей в условиях воздействия мощных тепловых потоков [3]. В большинстве остальных областей техники данные о кинетике разложения не применяются. С точки зрения потребителя важнейшими показателями изделий из полимерных материалов является изменение их эксплуатационных характеристик в заданных температурных режимах применения, а также экологические параметры продуктов разложения [4].

Среди методов исследования кинетики термического разложения полимеров наиболее широкое распространение получили методы термического анализа (ТА). Опубликованные значения кинетических параметров, полученных этими методами, характеризуются очень большими разбросами. Основная характеристика термического разложения веществ, получаемая из опыта – энергия активации E . По данным работ [5-7] её значения для полиэтилена по данным разных авторов лежат в пределах от 123 до 561 кДж/моль, для полипропилена – от 115 до 257 кДж/моль, для полиметилметакрилата – от 100 до 335 кДж/моль. В связи с этим возникают сомнения в возможности корректного решения на основе этих данных каких-либо практических задач.

Термическое разложение «в чистом виде» – это реакция диссоциации химических связей. Процессы термического разложения, регистрируемые методами ТА – это макрокинетический процесс, т.е. целая серия химических реакций и физических явлений. К числу физических факторов, искажающих картину изучаемой химической реакции деструкции, относятся процессы диффузии, испарения, сублимации и др. На скорость протекания этих процессов влияют такие параметры, как давление и состав окружающей газовой среды [8].

Энергия активации диссоциации отличается от энергии химической связи на небольшую величину порядка RT (R – газовая постоянная, T – температура, К) [9]. В связи с этим возникает вопрос о целесообразности дальнейших попыток экспериментального определения величины E . В применении к широкому кругу разложения неорганических веществ (оксиды, нитраты, сульфаты и др.) Б.В. Львов [10] показал, что их термическое разложение не требует никакой дополнительной энергии сверх молекулярной

энтальпии реакции ΔH_T . По его мнению «эффект активации в гетерогенных реакциях является не более, чем иллюзией».

Применительно к большой группе полимеров, разлагающихся по закону случая, такой же вывод впервые был сделан в работе [7]. На примере полиэтилена в этой работе показано что кривые его термического разложения могут быть успешно описаны при фиксированном значении параметра E , равном средней энергии разрыва С-С связей в основной цепи полимера; впервые сформулирована принципиально новая модель случайных разрывов, получившая впоследствии дальнейшее развитие в ряде работ ([11,12] и др.). В докладе представлены преимущества этой модели, её математический аппарат и предсказательные возможности.

Список литературы:

1. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров / Пер. с англ. под ред. С.Р. Рафикова. М.: Мир, 1967.
2. Caballero J.A., Conesa J.A. // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2005. Vol. 73. No. P. 85-100.
3. Полежаев Ю.В., Юревич Ф.Б. Тепловая защита. – М.: Энергия, 1976.
4. Сазанов Ю.Н. // Proceedings of international conference on thermal analysis and calorimetry in Russia. Vol. II – St. Petersburg, SPbPU Publisher, 2016. P. 196-199.
5. Coelho A., Costa L., Marques M.M., Fonseca I., Lemos M.A., Lemos F. // Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis. 2010. V. 99. P. 5-15.
6. Peterson J.D., Vyazovkin S., Wight C.A. // Macromolecular Chemistry and Physics. 2001. V. 202. № 6. P. 775-784.
7. Коптелов А.А., Коптелов И.А. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2009. Т. 51. № 8. С. 1578-1584.
8. Arnold M., Veress G.E., Paulik J., Paulik F. // Analytica Chimica Acta. 1981. Vol. 124. P. 341-350.
9. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996.
10. Львов Б.В. Терморазложение твердых и жидких веществ. – СПб: Изд-во Политехнического университета, 2006.
11. Коптелов А.А., Милёхин Ю.М., Баранец Ю.Н. // Химическая физика. 2012. Т. 31. № 9. с. 68-76.
12. Коптелов А.А., Коптелов И.А., Рогозина А.А., Юшков Е.С. // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. Вып. 9. С. 1163-1169.

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И ЭНТАЛЬПИЯ СУБЛИМАЦИИ DL-ТРЕОНИНА ПО ДАННЫМ МЕТОДА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Коробов М.А.¹, Моталов В.Б.¹, Дунаев А.М.¹

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново

e-mail: misha.korobov02@mail.ru

Исследование проводилось на магнитном масс-спектрометре МИ1201, модернизированном для термодинамических исследований и оснащенном молибденовой ячейкой Кнудсена. Изучался DL-треонин марки «х.ч.» (Реахим).

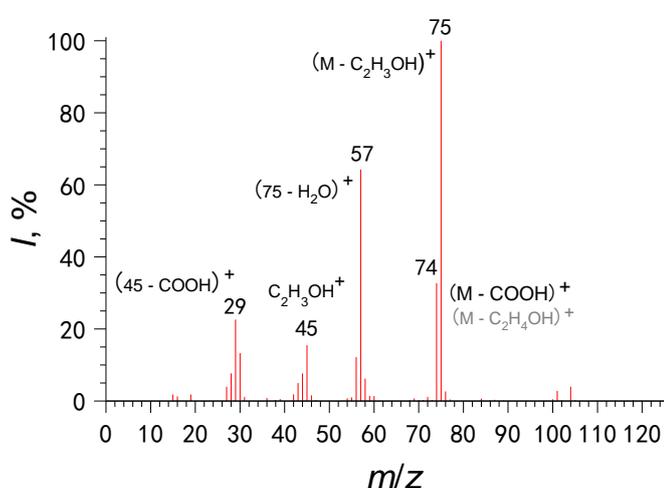


Рисунок 1: Масс-спектр DL-треонина

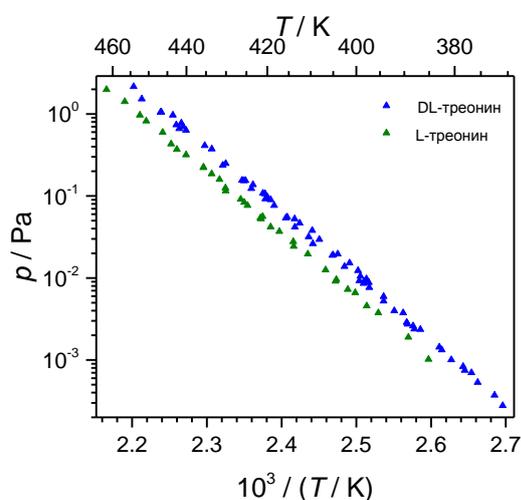


Рисунок 2: Давление насыщенного пара

Получен и интерпретирован масс-спектр (рис. 1), изучена его зависимость от температуры и энергии ионизирующих электронов, на основании чего был сделан вывод, что пар состоит только из мономерных молекул. Измерены давления насыщенного пара методом Кнудсена. Их комбинация с данными масс-спектрометрических измерений позволила рекомендовать уравнение давления насыщенного пара: $\ln(p, \text{Па}) = -(18022 \pm 197)/T + (40.525 \pm 0.331)$ в интервале 371-454 К. Давление DL-треонина (рис. 2) примерно в 2 раза выше давления L-треонина, определенного нами ранее. По методике 2-го закона термодинамики была определена энтальпия сублимации DL-треонина, $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298.15 \text{ К}) = 151.1 \pm 2.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Все термодинамические параметры получены впервые.

Данная работа поддержана Министерством Науки и Высшего Образования Российской Федерации в рамках Государственного задания (проект FZZW-2023-0010).

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРВОЙ КОНСТАНТЫ МКА ОДНООСНЫХ
ВЫСОКОАНИЗОТРОПНЫХ ФАЗ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
МНОГОФАЗНЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ БОДЕНБЕРГЕРА-ХУБЕРТА**

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

Тверской государственный университет, Тверь

e-mail: nikita.kosolapov.1996@mail.ru

Поиск новых высокоанизотропных магнитоодноосных фаз в многофазных поликристаллических сплавах является одним из актуальных направлений создания новых, более эффективных постоянных магнитов для нужд современной техники. Критерием отнесения найденной фазы к высокоанизотропным является величина ее первой константы магнитокристаллической анизотропии (МКА) K_1 . Для возможного применения такой фазы в постоянных магнитах K_1 должна иметь величину порядка 10^6 - 10^7 Дж/м³ [1]. Ранее нами было показано, какие проблемы возникают при нахождении таких фаз в однофазных и многофазных поликристаллических сплавах на основании качественного анализа их микромагнитной (доменной) структуры (ДС) [2,3]. Доменная структура найденных в результате качественного анализа высокоанизотропных одноосных фаз далее используется для количественной оценки поверхностной плотности энергии доменных границ γ , которая связана с первой константой МКА K_1 простым соотношением $\gamma = 4\sqrt{A \cdot K_1}$ [4], где A – обменная константа. Сложность оценки γ в отдельных фазах поликристаллических сплавов отмечена в работе [3], в которой кратко протестированы основные экспериментальные методы оценки поверхностной плотности энергии доменных границ, разработанные для монокристаллических образцов. В работе [3], в частности, показано, что наиболее просто адаптировать к поликристаллическим сплавам метод оценки γ , предложенный Р. Боденбергером и А. Хубертом [5]. В настоящей работе более детально анализируются проблемы, которые возникают при использовании данного метода для количественной оценки K_1 новых высокоанизотропных фаз в многофазных поликристаллических сплавах.

Метод Боденбергера-Хуберта [5] разработан для монокристаллов высокоанизотропных магнитоодноосных материалов в виде пластин, ось легкого намагничивания которых (ОЛН) перпендикулярна плоскости пластины. Если толщина пластины L больше некоторой критической толщины L_C (для фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ $L_C \approx 350$ мкм), то γ можно определить из соотношения $\gamma = WM_S^2/3,9$ [6], в котором W – расстояние между доменными границами на поверхности пластины, а M_S – намагниченность насыщения фазы. W определяется методом случайных секущих [6].

В данной работе показано, как влияют на результат оценки величины γ особенности микроструктуры поликристаллического однофазного или

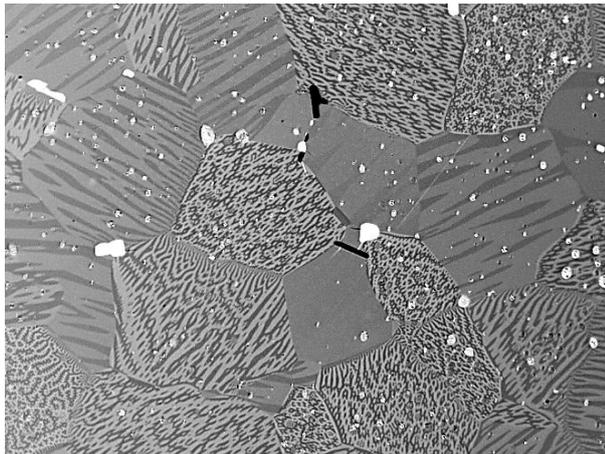
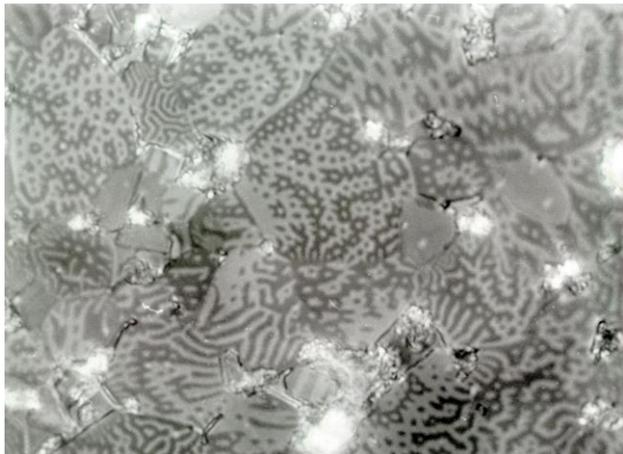


Рис.1. Доменная структура однофазного поликристаллического текстурованного образца на плоскости, перпендикулярной ОЛН (фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Размер поля зрения 45×35 мкм.

Рис.2. Доменная структура однофазного поликристаллического образца без текстуры. ОЛН фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ расположены хаотично. Размер поля зрения 50×39 мкм.

многофазного образца, такие как размер фаз и ориентация их ОЛН, наличие или отсутствие текстуры в образце, наличие в нем немагнитных включений. В работе использованы модельный текстурованный образец (постоянный магнит $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, ДС которого показана на рис.1) и поликристаллический сплав $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, ОЛН зерен в котором ориентированы хаотично (рис.2). Энергия ДГ γ в соединении $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ известна и составляет 25 мДж/м^2 [7]. Полученные в результате использования метода Боденбергера-Хуберта значения γ на образцах с текстурой и без оказались равными 45 и 60 мДж/м^2 .

Таким образом, перенос данного метода, разработанного для монокристаллов, на поликристаллические образцы требует его коррекции, связанной с учетом перечисленных выше обстоятельств.

Список литературы:

1. Coey J.M.D. // Engineering. 2020. V. 6. P. 119-131.
2. Косолапов Н.А., Семенова Е.М., Пастушенков Ю.Г. // XII Международная конференция «Химическая термодинамика и кинетика». Сборник научных трудов. 2022. С. 143-144.
3. Pastushenkov Yu. G., Skokov K. P., Zhukov A. I. // Metal Science and Heat Treatment. 2018. V. 60. P. 544-547.
4. Kronmüller H., Fähnle M. Micromagnetism and microstructure of ferromagnetic solids. Cambridge University Press, 2003.
5. Bodenberger R., Hubert A. Physica Status Solidi (a). 1977. V. 44. P. K7-K11.
6. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976.
7. Coey J.M.D. Magnetism and magnetic materials. Cambridge University Press, 2010.

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРОЕНИЕ-СВОЙСТВО ДЛЯ ФТОРАЛКАНОВ

Котомкин А.В., Орлов Ю.Д.

Тверской государственной университет, Тверь
e-mail: prospectpobedy@mail.ru, Kotomkin.AV@tversu.ru

Широкое распространение органических соединений фтора в промышленности и быту требует расширения базы данных по их термодинамическим свойствам. Важнейшей из этих характеристик является стандартная энтальпия образования из простых веществ ΔH_f^0 . Экспериментальные значения ΔH_f^0 имеются только для 14 соответствующих соединений. Ранее в [1-3] было выявлено, что дальность влияния фтора вдоль углеводородной цепи распространяется до четырех групп CH_2 . Сильное индуктивное воздействие фтора и недостаток экспериментальных (реперных) значений затрудняет поиск взаимосвязей «строение-свойство» на феноменологическом уровне для фторзамещенных алканов [4-7].

Цель данной работы – поиск количественной корреляции «строение-свойство» для энтальпий образования фторалканов, учитывающей влияние атомов фтора вдоль цепи молекулы.

В качестве базы реперных значений были взяты рассчитанные нами методом G-4 $\Delta H_f^0_{calc}$ молекул нормальных и разветвленных фторалканов $\text{C}_n\text{H}_m\text{F}_k$, при $2 \leq n \leq 5$. Всего обучающее множество содержит энтальпии образования 180 фторсодержащих молекул.

Первым этапом было применение группового метода, при котором значение ΔH_f^0 молекулы M находится как $\Delta H_f^0_{add}(M) = \sum \Delta H_f^0(R)$, где $\Delta H_f^0(R)$ – вклады групп $R = \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}, \text{C}, \text{CH}_2\text{F}, \text{CHF}_2, \text{CF}_3, \text{CHF}, \text{CF}_2, \text{CF}$. Значения $\Delta H_f^0(\text{CH}_3), \Delta H_f^0(\text{CH}_2), \Delta H_f^0(\text{CH}), \Delta H_f^0(\text{C})$ были взяты из [8], остальные вклады были найдены методом наименьших квадратов. Такой подход дает слишком большую невязку, что подтверждает необходимость учета различий электронного строения соединений. В следующем приближении были введены вклады $\Delta H_f^0(\text{F-F})_{1,2}, \Delta H_f^0(\text{F-F})_{1,3}$ и $\Delta H_f^0(\text{F-F})_{1,4}$, обусловленные взаимодействием атомов фтора, связанных с атомами углерода через одну, две и три связи C-C соответственно. Таким образом, ΔH_f^0 представляется как:

$$\Delta H_f^0_{add}(M) = \sum \Delta H_f^0(R) + a \cdot \Delta H_f^0(\text{F-F})_{1,2} + b \cdot \Delta H_f^0(\text{F-F})_{1,3} + c \cdot \Delta H_f^0(\text{F-F})_{1,4}$$

где a, b, c – количество соответствующих взаимодействий F-F. Значения всех вкладов, найденные методом наименьших квадратов, приведены в Таблице. Так например, энтальпия образования $\text{CHF}_2\text{-CHF-CHF-CHF}_2$ рассчитывается следующим образом:

$$\Delta H_f^0_{add}(\text{CHF}_2\text{-CHF-CHF-CHF}_2) = 2 \cdot \Delta H_f^0(\text{CHF}_2) + 2 \cdot \Delta H_f^0(\text{CHF}) + 5 \cdot \Delta H_f^0(\text{F-F})_{1,2} + 4 \cdot \Delta H_f^0(\text{F-F})_{1,3} + 4 \cdot \Delta H_f^0(\text{F-F})_{1,4} = -1300,9 \text{ кДж/моль.}$$

Рассчитанное методом G-4 значение $\Delta H_f^0_{calc}(\text{CHF}_2\text{-CHF-CHF-CHF}_2) = -1299,8$ кДж/моль. Средняя невязка модели составила $\Delta = 3,8$ кДж/моль, что имеет тот же порядок, что и средняя погрешность экспериментальных данных ΔH_f^0 фторалканов.

Таблица.
Вклады в ΔH_f^0 фторалканов, кДж/моль

	Вклад, кДж/моль		Вклад, кДж/моль
$\Delta H_f^0(\text{CH}_3)$	-41,04	$\Delta H_f^0(\text{CH})$	-13,39
$\Delta H_f^0(\text{CH}_2\text{F})$	-227,3	$\Delta H_f^0(\text{CF})$	-228,45
$\Delta H_f^0(\text{CHF}_2)$	-455,14	$\Delta H_f^0(\text{C})$	-1,69
$\Delta H_f^0(\text{CF}_3)$	-709,8	$\Delta H_f^0(\text{F-F})_{1,2}$	8,83
$\Delta H_f^0(\text{CH}_2)$	-21,76	$\Delta H_f^0(\text{F-F})_{1,3}$	3,57
$\Delta H_f^0(\text{CHF})$	-227,34	$\Delta H_f^0(\text{F-F})_{1,4}$	1,40
$\Delta H_f^0(\text{CF}_2)$	-471,15		

Список литературы:

1. Русакова Н.П., Котомкин А.В., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2014. № 1, с. 69-75
2. 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
3. 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.
4. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А. // Известия Академии наук СССР. Серия химическая. 1984. № 5. С. 1074-1078.
5. Колесов В.П., Папина Т.С. // Успехи химии, 1983, Т.52, №5, с.754-776.
6. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Корсунский Б.Л. // Известия Академии наук СССР. Серия химическая, 1984, № 7, С. 1550-1555.
7. Орлов Ю.Д., Зарипов Р.Х., Лебедев Ю.А. // Известия Академии наук. Серия химическая, 1998, №4, С. 643-646.
8. Орлов Ю. Д., Лебедев Ю. А., Сайфуллин И. Ш. // Термохимия органических свободных радикалов.– М.: Наука, 2001.– 304 с.

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ПОЛИМЕРНОМ ПОКРЫТИИ ТРУБ ДЛЯ МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

Кочергин Ю.С.¹, Самойлова Е.Э.²

¹Донецкий национальный университет экономики и торговли, Донецк

²Донецкая национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка

e-mail: plastik_don@mail.ru

Для защиты труб магистральных газо- и нефтепроводов от коррозии широко используются трехслойные полимерные покрытия, состоящие из эпоксидного праймера, внешнего полиэтиленового (или полипропиленового) слоя и промежуточного слоя - адгезива. Праймер (оплавляемый эпоксидный порошок) обеспечивает сцепление покрытия со стальной трубой. Адгезив необходим для обеспечения совместимости внешнего полиолефинового слоя с праймером. В таком трехслойном покрытии есть две границы раздела между полимерными слоями: праймер–адгезив и адгезив–полиэтилен (ПЭ), и срок службы покрытия в целом в значительной степени будет определяться структурой этих границ раздела. Основным фактором, определяющим образование прочной связи на границе раздела, является совместимость этих полимеров, что в свою очередь определяется выбором исходных материалов и созданием условий, наиболее благоприятных для их взаимодействия.

Объектами исследования служили полиэтилен HE-3450 (Borealis), в качестве праймеров использовали отечественный эпоксидный порошковый материал УП-1906 и Scotchcoat (фирма 3М, США), в качестве адгезивов – сополимеры на основе этилена, содержащие малеиновый ангидрид: Worcoat ME 0420 (Borealis) и Coesive L 8.92.8m (Industrie Polieco MPB).

Совместимость этих компонентов для модельных и реальных систем были исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для модельной системы на основе чистой эпоксидной смолы ЭД-4к проявлялся единственный температурный переход, который интерпретировали как температуру стеклования (T_c). Для адгезивов наблюдали пик плавления кристаллической части, который охарактеризовали температурой начала плавления ($T_{нач}$) (отклонение от нулевой линии), конца плавления (T_k) (выход на нулевую линию), максимума пика плавления (T_{max}) и так называемой экстраполированной температуры начала плавления (T_e). Для совмещенных систем четко определяются все вышеперечисленные параметры ДСК-кривой, т.е. обнаруживаются оба компонента смеси. Однако уже первый нагрев показывает, что на стадии совмещения имеет место частичное взаимодействие компонентов. Оно выражается в изменении величины T_c эпоксидной смолы, изменении ширины пика плавления для Coesive и положения T_{max} . Уменьшение T_c для ЭД-4к при первом нагреве можно объяснить внедрением в ее структуру цепей адгезива. При повторных нагревах T_c повышается, что может свидетельствовать о расслоении системы и взаимодействии эпоксидной составляющей с малеиновым ангидридом.

Для совмещенной на вальцах системы ЭД-4К–Coesive при нагреве изменяются как форма пика, так и характеристические температуры плавления, особенно T_e . Пик плавления становится все более асимметричным в своей низкотемпературной части, что обусловлено определенными взаимодействиями в системе. При этом вклад химических взаимодействий, по-видимому, невелик, поскольку теплота плавления для смеси составляет ровно 50% от теплоты плавления адгезива, т.е. тепловой эффект взаимодействия функциональных групп не наблюдается.

Исследовано сформированное в цеховых условиях трехслойное покрытие. Препаративным методом выделены участки самих полимерных фаз и граничных слоев между ними толщиной примерно 20 мкм, а именно: отвержденные праймер (внутренний слой) и адгезив (средний слой), а также ПЭ (внешний слой) и переходные слои на границах раздела праймер–адгезив и полиэтилен–адгезив. Результаты исследований приведены в таблице.

Таблица

Температурные переходы в трехслойном полимерном покрытии

Слой покрытия	Наименование исследуемого слоя	T_m , °C	T_m' , °C	T_m'' , °C	T_i , °C	T_c , °C
Внешний	Полиэтилен	131	90	114	39 (сл) ¹⁾	-
	Граница раздела полиэтилен-адгезив	133	88	119	-17 (сл) 14 (сл) 40 (сл)	-
Средний	Адгезив (Coesive)	125	-	113	-20 (сл) 17 (сл) 39	-
	Граница раздела праймер-адгезив ²⁾	110	-	123	-30; -8; 48; 55	76; 92
		119	-	116	-23 (сл); 0,6; 16	107
Внутренний (на металле)	Праймер (Scotchcoat 226N-11G)	-	-	-	15 (сл)	107

¹⁾ (сл) – слабо выражен на фоне других T_i и T_c ; ²⁾ верхняя строка – первый нагрев, нижняя – повторный.

Таким образом, результаты проведенного исследования температурных переходов свидетельствуют о хорошей совместимости фаз на границе их раздела в материале трехслойного покрытия, что дает основание говорить о его монолитности и долговечности.

ВЛИЯНИЕ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Кочергин Ю.С.¹, Самойлова Е.Э.²

¹Донецкий национальный университет экономики и торговли, Донецк

²Донецкая национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка
e-mail: plastik_don@mail.ru

В последнее время значительный интерес исследователей сосредоточен на получении полимерных нанокомпозитов. Такие материалы отличаются уникальными электрическими, физико-механическими, триботехническими и другими свойствами. Целью настоящей работы явилось исследование влияния нанопорошков оксидов циркония (ZrO_2) на деформационно-прочностные, адгезионные, трибологические и теплофизические свойства эпоксидных композитов. В качестве объектов исследования была выбрана промышленная диановая смола ЭД-20. Отвердителем служил полиоксипропилентриамин марки Т-403 производства компании Huntsman Chemicals.

В качестве нанопорошков использовали несколько видов диоксида циркония (табл. 1) с разной термической предысторией, отличающихся размерами частиц и удельной поверхностью, фазовым составом и наличием легирующей добавки – оксида иттрия (3 мольных %).

Таблица 1

Размеры и фазовый состав нанопорошков

Химический состав	Температура прокаливания, °С	D_{sca} ¹⁾ , нм	$S_{вет}$ ²⁾ , м ² /г	Фазовый состав (тетрагональная фаза/моноклинная фаза), %
ZrO_2	500	9,1	60	23/77
	700	23,2	31	9/91
$ZrO_2+3Y_2O_3$ ³⁾	500	9,3	85	100/0
	700	14,1	36	100 ¹⁾ /0

¹⁾ для Y_2O_3 .

Получение нанопорошков осуществляли методом осаждения гидроксида из раствора азотнокислой соли водным раствором аммиака. Осадок многократно промывали для удаления побочных продуктов реакции. В этом состоянии и после сушки гидроксид циркония имел аморфную структуру. С целью получения частиц разных размеров проводилось прокалывание в печи СНОЛ при 500 и 700 °С. Размеры частиц (D_{sca}) определяли методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Удельную поверхность ($S_{вет}$) определяли по методу адсорбции азота, основанному на уравнении БЭТ.

Результаты исследования с помощью ДСК показывают (табл. 2), что с увеличением концентрации ZrO_2 наблюдается уменьшение температуры

стеклования (на ~ 10 °С при $C = 15$ масс. ч). Вместе с тем температуры начала отверждения (T_H) и максимальной скорости отверждения (T_M), наоборот, возрастают. Возможно следующее объяснение эффекта снижения T_c . В присутствии поверхностей раздела в системе «полимерная матрица – наночастица» изменяется кинетика процесса перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Увеличиваются скорость процесса, а также число фронтов превращений в наномасштабе, приводящие к ускорению общей трансформации в композиции, содержащей нанонаполнитель.

Может быть предложено еще одно объяснение эффекта уменьшения T_c при введении нанопорошков вследствие пластификации, обусловленной избирательной адсорбцией компонентов неотвержденной системы наполнителем. В результате вблизи наполнителя возможно образование в структуре композита участков с недостаточным количеством (если адсорбируется преимущественно отвердитель) или избыточным содержанием (если адсорбируется смола) отвердителя. Эти участки будут обладать меньшей величиной T_c и тем самым могут оказывать пластифицирующее действие на всю полимерную матрицу.

Таблица 2

Зависимость теплофизических свойств от количества наполнителя

Содержание ZrO_2 ¹⁾	Q, Дж/г	T_H , °С	T_M , °С	T_c , °С
0	297,7	77,6	124,3	84,2
2	292,9	84,6	127,9	84,6
5	278,8	84,8	128,2	78,2
15	314,9	85,7	128,1	73,5

¹⁾ масс. ч. на 100 масс. ч. ЭП

Установлено, что при увеличении температуры прокаливания $T_{пр}$ вводимого порошка с 500 до 700 °С наблюдается значительное уменьшение параметров прочности при растяжении σ_p , деформации при разрыве ϵ_p , модуля упругости E и работы разрушения A_p . Легирование порошка ZrO_2 оксидом иттрия ($T_{пр}=500$ °С) ощутимо сказывается на значениях модуля упругости (в сторону их увеличения) и ϵ_p , A_p (в сторону их снижения). При увеличении $T_{пр}$ легированных нанопорошков имеют место те же тенденции изменения свойств ЭП, что и для нелегированных наполнителей, но достигаемые при этом значения параметров ϵ_p и A_p существенно выше.

Предположено, что более высокие значения прочностных характеристик, модуля упругости, работы разрушения и стойкости к истиранию при использовании нанопорошков, полученных при температуре прокаливания 500 °С могут быть связаны как с меньшим размером частиц, так и (что более вероятно) с их большей удельной поверхностью, по сравнению с порошками, полученными при 700 °С.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОДНОАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ – СУБСТРАТОВ ЛАККАЗЫ *TRAMETES VERSICOLOR* СО СТАБИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Кравченко Е.М., Макурина О.В.

ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк

e-mail: elena_grazhina@mail.ru

Стабильные радикалы ABTS^{•+} и DPPH[•], используемые для исследования антирадикальной активности веществ в водных и органических средах соответственно, могут быть полезны при изучении механизма окисления фенолов. Нами рассматривается возможность их использования для титриметрического определения концентрации субстратов в реакционных смесях при лакказном окислении в дополнение к спектрофотометрии [1].

Окисление одноатомных фенолов в слабокислой среде в присутствии лакказы *Trametes versicolor* протекает со скоростями, гораздо более низкими, чем гидрохинона и пирокатехина. Пределы субстратной специфичности лакказ обычно объясняют редокс-потенциалом первого медного центра CuI и стерическими факторами. Хотя данная лакказа относится к высокопотенциальным, потенциал ее первого медного центра ($E_0(\text{CuI}) = 785$ мВ) [2] ниже потенциалов большинства одноатомных субстратов (см. таблицу).

Таблица

Окисление одноатомных и двухатомных фенолов в присутствии лакказы *Trametes versicolor* и под действием стабильных радикалов.

Субстрат	E ₀ , мВ pH ~ 5 [3]	Лакказное окисление pH 4,6	ABTS ^{•+} водная среда		DPPH [•] 95% этанол	
			pH ~ 7,0	pH 9,5	без добавок	0,2 мМ NaOH
одноатомные фенолы						
фенол	988	+	-	++ f = 3±0,2	-	-
ионол		+	+	++	+	++
β-нафтол		+	+	++	+	++
тирозин	930 [4]	+	-	+++	-	-
2-нитрофенол	1171	-	-	++	-	+
4-нитрофенол	1249	-	+	++	-	
4-хлорфенол	979	-	+	++	-	+
4-гидроксibenзойная кислота	1065	+	-	+++	-	-
2-гидроксibenзойная кислота	1172	-	-	+++	-	-
3-гидроксibenзойная кислота	1029	-	-			
двухатомные фенолы						
пирокатехин	605	+++	+++ f = 2,4±0,2		+++ f = 2,1±0,3	

резорцин	966	+	++ $f = 4 \pm 0,2$		+	
гидрохинон	532	+++	+++ $f = 2,4 \pm 0,1$		+++ $f = 2,1 \pm 0,2$	

f – количество моль стабильного радикала, которое реагирует с 1 моль соответствующего фенола до стабильной окраски в течение по крайней мере 30 с (фактор эквивалентности); «+», «++», «+++» - качественная характеристика скорости реакции; «-» - превращение не зафиксировано; пустая ячейка – отсутствие достоверных данных

С катион-радикалом ABTS ($E_0 = 472$ мВ [5]) в водной нейтральной среде реагирует большинство одноатомных субстратов лакказы, но скорость этого взаимодействия невелика, она намного ниже, чем для гидрохинона и пирокатехина, и, следовательно, не подходит для титриметрического определения одноатомных фенолов. При повышении pH раствора скорость взаимодействия заметно возрастает. Фенол реагирует с $ABTS^{+ \cdot}$ в диапазоне pH 8-10 в соотношении 1:3, причем это соотношение, как и скорость взаимодействия, практически не зависят от pH и концентрации реактантов и может использоваться в качестве фактора эквивалентности при титровании. Сам факт взаимодействия данного радикала с фенолами с более высокими редокс-потенциалами требует объяснения.

Радикал DPPH \cdot ($E_0 = 770$ мВ [6]) в спирте не реагирует с большинством одноатомных субстратов лакказы. Небольшие добавки щелочи, не обесцвечивающие данный радикал, ускоряют взаимодействие. Мольное соотношение ионол : DPPH \cdot увеличивается при возрастании концентрации щелочи. Аналогичный эффект наблюдается при титровании гидрохинона с добавками щелочи. Фенол не реагирует с DPPH \cdot даже в смеси спирта и водно-щелочного буфера.

Исследование проводилось по теме государственного задания (№ госрегистрации 124012400355-7).

Список литературы:

1. Кравченко Е.М., Кучина Е.С., Лаптева Е.А., Одарюк И.Д. // Актуальные вопросы биологической физики и химии. 2021. Т. 6. № 2. С. 325-329.
2. Морозова О. В. [и др.] // Прикладная биохимия и микробиология. 2007. Т. 43. С. 583-597.
3. Pavitt A. S., Bylaska E. J., Tratnyek P. G. // Environmental Science: Processes and Impacts. 2017. Vol. 19, № 3. P. 339-349.
4. Wardman, P. The Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1989. Vol. 18, № 4. P. 1638-1754.
5. Bourbonnais R., Leech D., Paice M. G. // Biochimica et Biophysica Acta. 1998. Vol. 1379. P. 381-390.
6. Valois E., Mirshafian R., Waite J. H. Phase-dependent redox insulation in mussel adhesion. Science Advances. 2020. Vol. 6, № 23. P. 64-86.

МЕМБРАННЫЕ ИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ АНАЛИЗА ЦЕФАЛОСПОРИНА

Крюков Т.В., Феофанова М.А., Никольский В.М., Скобин М.И.

Тверской государственный университет, Тверь

e-mail: p528491@yandex.ru

Равновесные электрохимические методы анализа лекарственных веществ (ЛВ), такие как прямая потенциометрия и потенциометрическое титрование, являются перспективными для определения лекарственных препаратов. Эти методы отличаются простотой и экспрессностью, сочетают в себе высокую селективность и достаточную точность определения. Потенциометрические датчики способны функционировать в режиме проточного анализа, их можно миниатюризировать для использования в качестве микро- и ультрамикроэлектродов. С помощью таких датчиков возможна надежная идентификация практически любых ЛВ, что может обеспечить эффективный контроль их подлинности [1].

Анализ антибиотиков, которые хотя и весьма опасны для здоровья человека, но, в результате грамотного применения в качестве ЛВ, имеют широкое распространение, является одной из актуальных проблем современной аналитической химии. Объектов, в которых необходимо определять и тщательно контролировать содержание антибиотиков, очень много: это ЛВ, биологические жидкости живых организмов, продукты питания, сточные воды фармацевтических предприятий и многое другое. Для количественного определения, например, β -лактамных антибиотиков используют микробиологические, хроматографические, спектрофотометрические, флуориметрические и электрохимические методы анализа. Из электрохимических методов анализа особенно привлекательна потенциометрия с ионселективными электродами [2].

Нами синтезированы и изучены металлокомплексы редкоземельных элементов (РЗЭ) с цефазолином, обладающие низкой растворимостью в воде [3]. Изученные характеристики позволяют использовать созданные комплексы РЗЭ в качестве электродактивных веществ (ЭАВ) при создании потенциометрических сенсоров с пластифицированными полимерными мембранами на основе органических ионообменников с ампициллином, оксациллином, цефазолином для определения антибиотиков [4].

Металлокомплексы получали смешением водных растворов хлорида неодима или лютеция с натриевой солью цефазолина, при мольном соотношении 1:4. Для получения мембран использовали поливинилхлорид (ПВХ) марки С-70, диоктилфталат (ДОФ) и циклогексанон.

В состав созданных ионселективных мембран входили (% по массе):

1% ЭАВ, 1% ДОФ и 98% ПВХ.

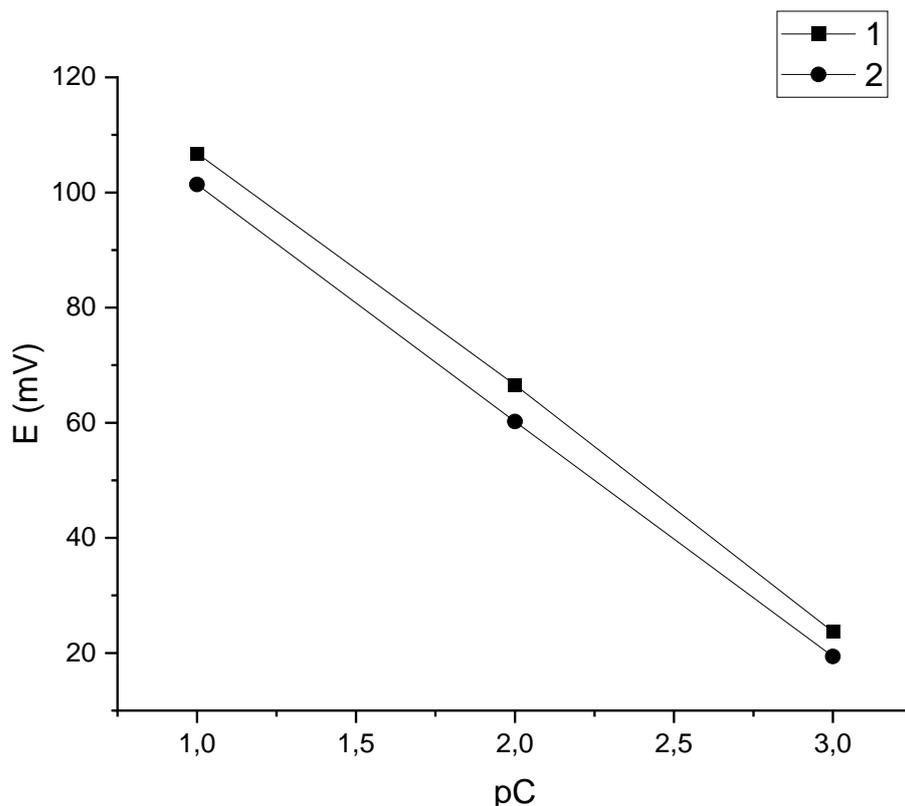


Рис. 1. Зависимость потенциалов ИСЭ от концентрации цефазолина.

1-металлокомплекс церия, 2-металлокомплекс лютеция.

В интервале $\rho C = 1-3$ экспериментальные точки описываются уравнением прямой. Линейный участок электродной функции свидетельствует о возможности практического использования ИСЭ для определения цефазолина.

Список литературы:

1. Вахрушкина М.В., Никольский В.М. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия», 2020, №2 (40), С. 18 – 23, DOI 10.26456/vtchem2020.2.2
2. Кулапина Е.Г., Барина О.В., Кулапина О.И., и др. // Антибиотики и химиотерапия, 2009, № 9–10, С. 53 - 60.
3. Крюков Т.В., Феофанова М.А., Никольский В.М. // Журнал физической химии, 2022, Т. 96, С. 871 - 874, DOI: 10.31857/S0044453722060139
4. Кулапина Е. Г., Снесарев С. В. // Журнал аналитической химии, 2012, Т. 67, № 2, С.198 - 202, DOI: 10.1134/S1061934811120069

РЕГУЛЯЦИЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ЛИЗОЦИМА: КИНЕТИКА ФЕРМЕНТАТИВНОГО ЛИЗИСА БАКТЕРИЙ И ПАРАМЕТРЫ РАВНОВЕСНОЙ АДСОРБЦИИ ФЕРМЕНТА НА ЖИВЫХ БАКТЕРИАЛЬНЫХ КЛЕТКАХ

Левашов П.А.¹, Растрюга Н.В.¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва
e-mail: levashov@yahoo.com

Фермент лизоцим является ключевым антибактериальным фактором иммунной системы человека. Он присутствует как во внеклеточных биологических жидкостях, так и в составе лизосом иммунных клеток, участвуя в процессах дезинтеграции бактерий для дальнейшей презентации бактериальных антигенов и регуляции синтеза антибактериальных антител. Препараты на основе лизоцима применяются также как фармацевтические средства для борьбы с инфекцией, в том числе антибиотико-резистентной. Физико-химические исследования воздействия фермента на клетки бактерий открывают новые горизонты для создания эффективных антибактериальных лекарственных средств и для разработки препаратов, усиливающих функционирование иммунной системы путём активации собственного лизоцима человека.

Данное исследование является продолжением и развитием работ, посвящённых изучению недавно обнаруженных эффектов активации антибактериальной активности лизоцима по отношению к энтеробактериям в присутствии свободных заряженных аминокислот и глицина. Для человеческого и куриного лизоцима удалось подобрать такие сочетания активирующих добавок, что активность возрастает почти на порядок (рис.1).

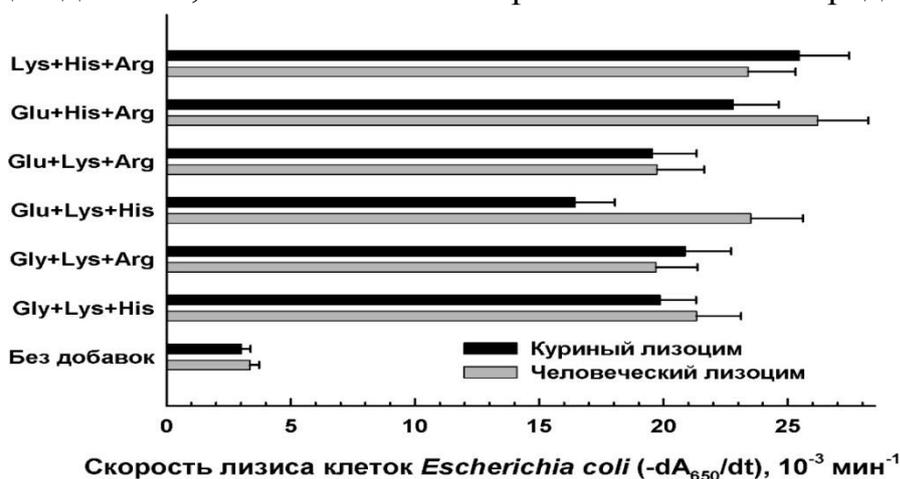


Рис. 1. Антибактериальная активность куриного и человеческого лизоцима в присутствии активирующих добавок. Буфер 4 мМ Na_2HPO_4 , 5,4 мМ KH_2PO_4 , 5 мМ NaCl , pH 7,0. Начальное значение поглощения при длине волны 650 нм (A_{650}) при длине оптического пути 1 см составляло 0,49-0,51, что соответствует $3,2 \times 10^8$ бактерий в мл. Температура 37°C. Концентрация Gly 1,5 мМ, остальных аминокислот 5 мМ.

Исследование параметров адсорбции лизоцима на живых бактериях в присутствии заряженных аминокислот и глицина показало, что сорбционное равновесие устанавливается за 3-5 мин, а изотермы адсорбции описываются

уравнением Ленгмюра (рис.2). В присутствии активирующих добавок сорбционная ёмкость бактерии или максимальное число молекул лизоцима, которое может связаться с поверхностью клетки, не меняется. Добавки уменьшают равновесную константу десорбции лизоцима в 3-5 раз, увеличивая долю связанного с бактерией лизоцима. Таким образом наблюдается «продуктивная» адсорбция в присутствии эффекторов, сопровождающаяся увеличением активности.

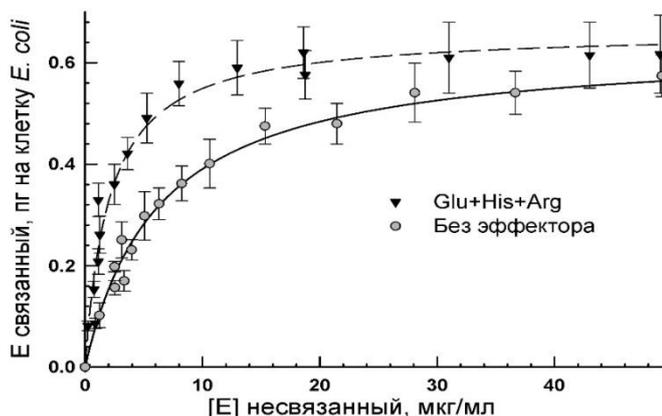


Рис. 2. Пример изотерм адсорбции человеческого лизоцима на бактериях *Escherichia coli* в отсутствие активирующих добавок и в присутствии Glu+His+Arg (5 мМ каждой). Температура 37°C. Буфер как в подписи рис. 1. Начальное значение поглощения при длине волны 650 нм (A_{650}) при длине оптического пути 1 см составляло 0,49-0,51, что соответствует $3,2 \times 10^8$ бактерий в мл.

Таким образом в работе показано, что в присутствии определённых сочетаний глицина и заряженных аминокислот антимикробная активность лизоцима существенно возрастает, что сопровождается изменением параметров адсорбции лизоцима на бактериях. Данные эффекторы являются безопасными для человека веществами, входящими в состав витаминных и вкусовых добавок. Полученная в работе информация может быть использована для разработки препаратов, повышающих эффективность функционирования иммунной системы человека в борьбе с бактериальной инфекцией, в том числе резистентной к антибиотикам.

Работа выполнена в МГУ имени М.В. Ломоносова в рамках государственного задания «Изучение резистентности бактерий к антибиотикам на основе получения рекомбинантных бета-лактамаз, определения их структуры и взаимодействия с субстратами и ингибиторами методами математического моделирования и ферментативной кинетики, разработки антибактериальных соединений и новых лекарственных форм, методов молекулярной диагностики антибиотикорезистентности бактерий и определения антибиотиков в объектах окружающей среды и продуктах питания для создания новых подходов эффективного преодоления резистентности». Номер ЦИТИС: 123032300028-0.

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ В МОЛЕКУЛЕ 2-НИТРО-2'-ГИДРОКСИ-5'-МЕТИЛАЗОБЕНЗОЛА

Лефедова О.В., Федорова А.А.

ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический
университет, Шереметьевский пр., 7, Иваново, 153000, Россия,
e-mail: fedorova@isuct.ru

Жидкофазная каталитическая гидрогенизации - перспективный метод получения бензотриазолов. Селективность восстановительной циклизации нитроазобензолов в таком процессе во многом будет определяться строением исходного соединения.

2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензол (2НАБ) используется для получения 2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазола - эффективного фотостабилизатора полистирола и полиэтилена, не обладающего канцерогенными свойствами. 2НАБ может существовать в различных таутомерных формах, ввиду наличия протонодонорной гидроксогруппы и ее близкого пространственного расположения к азогруппе также возможен переноса протона с образованием внутримолекулярной водородной связи (ВМВС).

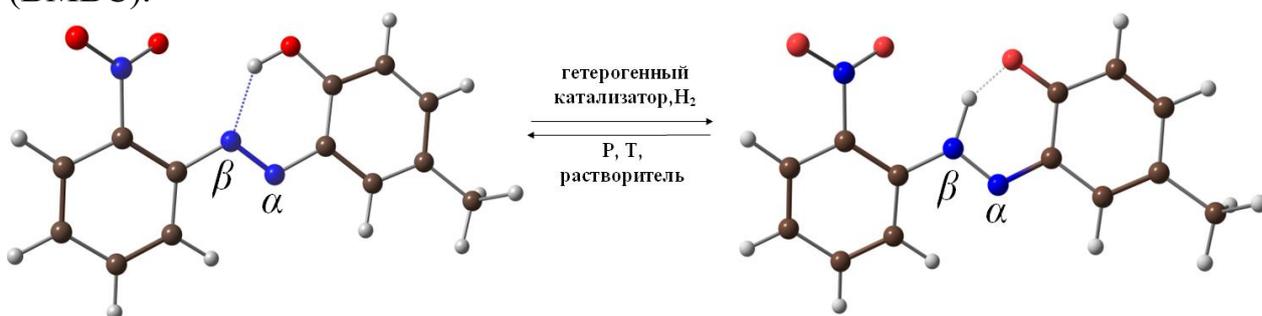


Рис. Образование внутримолекулярной водородной связи в молекуле 2НАБ

Цель настоящей работы заключалась в расчете энергии и длины ВМВС в молекуле 2НАБ.

Теоретические расчёты проводились с помощью пакета программ Gaussian09 в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием B3LYP/6-311++G(d, p) и M062X/6-311++G(d, p) для газовой фазы и температуры 298.15 К.

Сканированием углов вращения бензольных колец относительно –N=N– связи, а также –ОН и –NO₂ групп относительно колец, установлены 4 наиболее вероятные конфигурации азоформы красителя. Для определения энергии и длин связей ВМВС оптимизированы структуры азоформ, не образующих водородных связей, вследствие поворота –ОН группы на 180° относительно связи –N=N–, а также хиноидные структуры для всех полученных конформеров 2НАБ. Результаты расчетов приведены в таблице.

Таблица

Относительные энергии электронных состояний основных азо- и хиноидных форм
2НАБ, и характеристики ВМВС в газовой фазе при 298.15 К

Состояние молекулы/ изомер		ВМВС*	ΔE, кДж/моль		E _{ВМВС} , кДж/моль		Длина связи, Å	
			В3LYP	M062X	В3LYP	M062X	В3LYP	M062X
6-311++G(d, p)								
азоформа	<i>trans</i> -	α	16.2	12.3	23.2	20.4	2.14	2.16
хиноидная форма			58.7	82.2				
азоформа	<i>cis</i> -	β	3.50	0.00	47.6	46.6	1.81	1.87
хиноидная форма			0.00	10.3				
азоформа	<i>trans</i> -	β	10.5	8.65	44.4	39.3	1.77	1.82
хиноидная форма			17.2	28.0				
азоформа	<i>cis</i> -	α	18.8	11.0	28.7	29.9	2.21	2.22
хиноидная форма			67.5	87.2				
По данным [18]					16.74÷62.76		1.50÷2.20	

* указан атом азота -N=N- группы, с которым образуется ВМВС.

Сравнение значений энергий ВМВС для *cis*- и *trans*-изомеров с β- и α-атомом азота азогруппы, рассчитанных по разности энергий основного состояния соответствующих изомеров с наличием и отсутствием водородных связей, показывает, что они отличаются более чем в 1.5 раза. В связи с этим наиболее вероятным представляется существование *cis*- и *trans*- изомеров с образованием ВМВС с β - атомом азота азогруппы. В соответствии с классификацией [1], образующую водородную связь следует относить к умеренно сильной со значительным вкладом электростатической составляющей. Можно предположить, что ВМВС между протоном гидроксигруппы и β-атомом азота азогруппы будет сохраняться и в присутствии растворителя [2].

Список литературы:

1. Akiyama T. Hydrogen - bond catalysis or brensted - acid catalysis? General considerations, in: Petri M. Pihko (Ed.), Hydrogen bonding in organic synthesis, VCH, Weinheim, 2009, p. 5-13.
2. Zollinger H. Diazo chemistry I, aromatic and heteroaromatic compounds, VCH, Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo; 1994.

НОВЫЕ ПУТИ СИНТЕЗА КОМПЛЕКСОНОВ НА ОСНОВЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Лисицкий Т.М., Крюков Т.В., Никольский В.М., Чесноков А.Ю.

Тверской государственный университет, Тверь

e-mail: timur_lisickiy@mail.ru

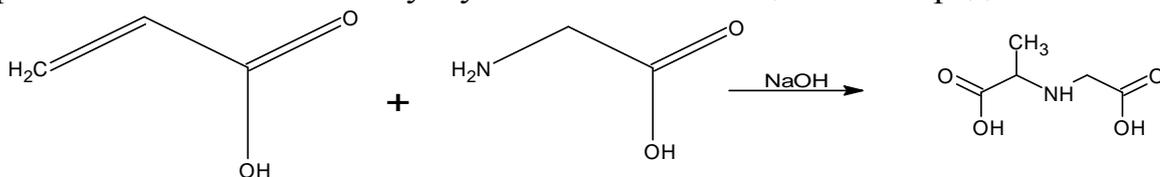
Полиаминполикарбонные кислоты, получившие название комплексоны, обладают свойством образовывать прочные связи с металлами за счет не только замещения атомов водорода кислотных группировок, но и путем одновременного образования с этими металлами донорно-акцепторных связей благодаря присутствию в комплексонах аминогрупп. Такая способность комплексонов к одновременному замыканию нескольких прочных циклов с металлами обеспечила их широкое применение в химической промышленности [1].

Методы получения подобных соединений часто базируются на реакции аммонолиза водным раствором аммиака моногалогенкарбоновых кислот, а также присоединением к аммиаку непредельных кислот [2].

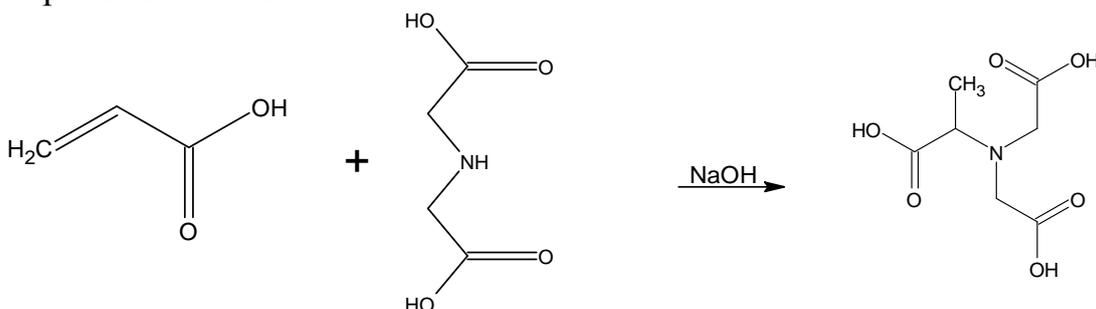
В научной и патентной литературе описаны методы получения комплексонов присоединением к непредельным дикарбонным или непредельным монокарбонным кислотам аминокислот [3-6] или диаминов [7].

В нашей работе рассмотрена не описанная в научной литературе возможность безотходного получения комплексонов присоединением к непредельным монокарбонным кислотам аминокислот.

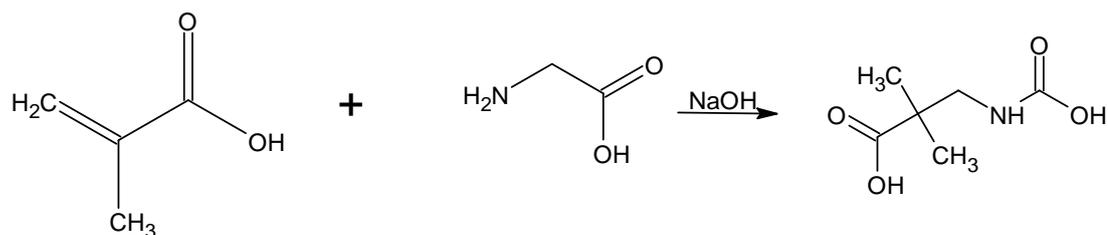
Осуществлен синтез α -аланинуксусной кислоты взаимодействием акриловой кислоты с аминокислотой в щелочной среде.



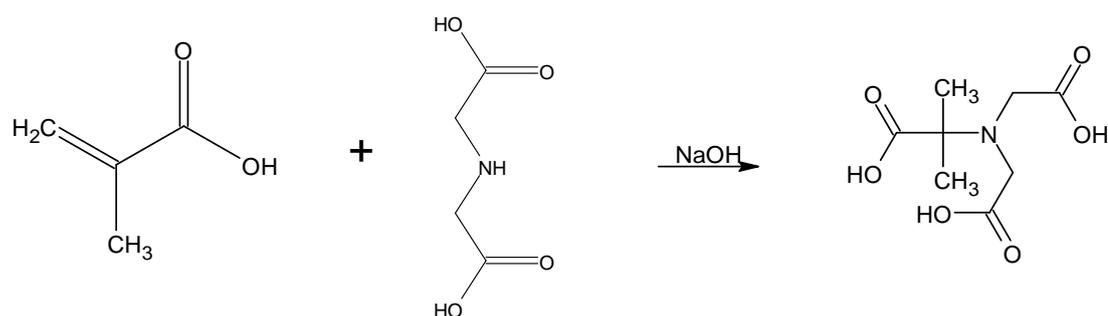
В аналогичных условиях получена N-иминоуксусная-N-диметилуксусная кислота присоединением иминодиуксусной кислоты к акриловой кислоте.



Путем присоединения к метакриловой кислоте аминокислоты получена α -аланиндиуксусная кислота.



Прошел апробацию и способ получения нитрило- N,N-диуксусной- N-диметилуксусной кислоты взаимодействием метакриловой кислоты с иминодиуксусной кислотой.



Изучение кислотно-основных характеристик новых комплексонов и их комплексообразующей способности с металлами позволит установить закономерности влияния метильных заместителей при одном атоме углерода в составе уксуснокислотных фрагментов новых комплексонов, производных иминодиуксусной кислоты и нитрилотриуксусной кислоты.

Список литературы:

1. Комплексоны и комплексонаты металлов / Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. - М.: Химия, 1988. - 544 с.
2. Gulyas L., Deak G., Keki S., Horvath R., Zsuga M. Hung. Investigation of the industrially applicable synthesis of iminodiacetic acid // J. Ind. Chem., 2001, 29, 45–51. doi 10.1515/ hjic-2001-09
3. А. с. СССР на изобретение № 629208, опубл. 25.10.1978, Иминодиянтарная кислота в качестве комплексона / Автор: Никольский В.М.
4. Патент РФ № 2551285, опубл. 20.05.2015, Способ получения смеси хелатирующих агентов / Авторы: Аксела Р., Риссанен Ю.
5. 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
6. А. с. СССР на изобретение № 592818, опубл. 15.02.1978, Способ получения комплексонов / Авторы: Никольский В.М., Горелов И.П.
7. Патент РФ № 2527271, опубл. 27.08.2014, Способ синтеза 1,6-гексаметилендиамин- N,N'-диянтарной кислоты / Авторы: Яковлев А.А., Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Симонова М.В.

О КВАНТОВОЙ ТУННЕЛЬНОЙ САМОДИФФУЗИИ ПРИ ЭКСТРЕМАЛЬНОМ СЖАТИИ КРИСТАЛЛА

Магомедов М.Н.

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал
объединенного института высоких температур РАН, Махачкала
e-mail: mahmag4@mail.ru

Как было показано для железа (Fe) в [1], а также для алмаза (C_{dia}), кремния (Si) и германия (Ge) в [2] при экстремальном сжатии кристалла может происходить рост коэффициента самодиффузии (D_f). Если при низких давлениях (где $V/V_0 > (V/V_0)_{\text{min}}$) коэффициент самодиффузии уменьшается при изотермическом сжатии и растет при изохорическом нагреве, то при $V/V_0 = (V/V_0)_{\text{min}}$ функция D_f достигает минимума, а при $V/V_0 < (V/V_0)_{\text{min}}$ происходит усиление самодиффузии. Здесь V/V_0 – отношение объемов кристалла при давлении P и температуре T , и при $P = 0$ и $T = 0$ К. Возникает вопрос: **как параметры минимума функции D_f связаны с природой кристалла?** Ответу на этот вопрос и посвящена данная работа.

Представим парное межатомное взаимодействие в виде четырех параметрического потенциала Ми–Леннарда–Джонса:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, $b > a$ – параметры.

Тогда температуру Дебая (Θ) и параметр Грюнайзена (γ) при произвольной плотности можно определить в виде [3]:

$$\Theta = A_w \xi \left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_B A_w \xi^2} \right)^{1/2} \right], \quad \gamma = - \left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V} \right)_T = \frac{b+2}{6 [1 + (A_w \xi / \Theta)]}, \quad (2)$$

где $\xi = 9/k_n$, функция A_w обусловлена «нулевыми колебаниями» решетки:

$$A_w = K_R \frac{5k_n a b (b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_0}{c} \right)^{b+2}, \quad K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_0^2 m}. \quad (3)$$

Здесь k_B – постоянная Больцмана, k_n – первое координационное число, \hbar – постоянная Планка, m – масса атома, $c = (6k_p V / \pi N)^{1/3}$ – расстояние между центрами ближайших атомов, k_p – коэффициент упаковки структуры.

Из (2) следует, что при предельном сжатии (при $V/V_0 = 0$) функция Θ достигает максимума, а функция γ достигает минимума:

$$\Theta(V/V_0 = 0) = \Theta_{\text{max}} = \frac{4D}{\xi k_B} = \frac{4k_n^0 D}{9 k_B}, \quad \gamma(V/V_0 = 0) = \gamma_{\text{min}} = 0. \quad (4)$$

Предполагая, что при сжатии параметры потенциала (1) и структура кристалла не меняются, методом из [1, 2] были рассчитаны изотермические зависимости функций: ϕ_v – вероятность образования вакансии, x_d – доля делокализованных атомов, D_f – коэффициент самодиффузии в объеме кристалла при всестороннем сжатии до $V/V_0 = 0.001$. Для расчетов были

использованы параметры потенциала (1) из [1–4]. Расчеты показали, что функции ϕ_v , x_d и D_f при определенном $(V/V_0)_{\min}$ образуют минимумы, после чего они растут при сжатии. В Таблице представлены рассчитанные значения $(V/V_0)_{\min}$, $\lg(\phi_v)_{\min}$, $\lg(x_d)_{\min}$ и $\lg(D_f)_{\min}$ для указанных температур.

Кристалл	T, К	$(V/V_0)_{\min}$	$-\lg(\phi_v)_{\min}$	$-\lg(x_d)_{\min}$	$-\lg(D_f)_{\min}$
p-H ₂	0.1	0.75109	1.42644	2.25016	5.11115
	13.96	0.75109	1.42619	2.24988	5.11088
o-D ₂	0.1	0.67222	3.04825	4.73426	7.60424
	18.72	0.67222	3.04724	4.73237	7.60235
Ne	1	0.5615	10.655	20.762	23.724
	24.57*	0.5595	10.647	20.744	23.706
	300	0.5063	3.780	6.209	9.179
Ar	1	0.3609	66.438	143.742	146.175
	83.78*	0.3594	66.350	143.546	145.979
	300	0.3300	52.125	112.022	114.460
Fe	300	0.0549	705.686	1104.68	1106.41
	3000	0.0549	705.391	1104.22	1105.94
C _{dia}	300	0.0166	129.860	158.839	160.901
		0.0254	75.986	91.884	94.182
	3000	0.0166	129.860	158.839	160.901
		0.0254	75.967	91.861	94.159
Si	300	0.0105	360.093	445.603	447.588
		0.0164	202.184	248.861	251.099
	3000	0.0105	360.093	445.602	447.588
		0.0154	201.283	247.739	249.977
Ge	300	0.0094	724.503	899.939	902.032
		0.0133	440.499	545.828	548.138
	3000	0.0094	724.481	899.912	902.005
		0.0123	436.897	541.338	543.648

При $V/V_0 < (V/V_0)_{\min}$ межатомное расстояние становится сравнимым с амплитудой колебаний атомов, что приводит к туннельному переносу атомов по объему кристалла, и к слабой зависимости активационных параметров от температуры. Показано, что величина $(V/V_0)_{\min}$ коррелирует с параметром де Бурга: $\Lambda_B = \hbar/[r_0(2mD)^{1/2}]$, что также доказывает, что этот эффект обусловлен квантовыми свойствами вещества.

Список литературы:

1. Магомедов М.Н. // Физика Металлов и Металловедение. 2013. Т. 114. № 3. С. 227–236. DOI: 10.1134/S0031918X13030113
2. Магомедов М.Н. // Журнал Технической Физики. 2013. Т. 83. № 12. С. 87–96. DOI: 10.1134/S1063784213120153
3. Магомедов М.Н. // Журнал Технической Физики. 2013. Т. 83. № 9. С. 56–62. DOI: 10.1134/S106378421309020X
4. Магомедов М.Н. // Теплофизика Высоких Температур. 2006. Т. 44. № 4. С. 518–533. DOI: 10.1007/s10740-006-0064-5

О НЕПРИМЕНИМОСТИ КРИТЕРИЯ ЛИНДЕМАНА К ПЛАВЛЕНИЮ КВАНТОВЫХ КРИСТАЛЛОВ

Магомедов М.Н.

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал
объединенного института высоких температур РАН, Махачкала
e-mail: mahmag4@mail.ru

В связи с тем, что теории плавления пока нет, то для расчета свойств кристалла при плавлении используются различные феноменологические критерии, причем наиболее используемым является критерий плавления Линдемана, который утверждает [1]: среднеквадратичное отклонение атома $\langle u^2 \rangle^{1/2}$ в кристалле отнесенное к расстоянию между центрами ближайших атомов (c) при температуре плавления (T_m) однокомпонентного кристалла есть величина постоянная. Для металлов с гранецентрированной кубической (ГЦК, fcc), гексагональной плотноупакованной (ГПУ, hcp), и объёмно-центрированной кубической (ОЦК, bcc) структурой это отношение равно [2]:

$$L = \left[\frac{\langle u^2 \rangle^{1/2}}{c} \right]_{T_m} = 0.11 \text{ (fcc)}, 0.09 \text{ (hcp)}, 0.13 \text{ (bcc)}. \quad (1)$$

Критерий (1) был первоначально введен в [1] для классических кристаллов, т.е. у которых $T_m > \Theta$ – температура Дебая. Именно для таких кристаллов критерий (1) показал хорошие результаты и при различных давлениях (P), и для макро-, и для нанокристаллов. Но для плавления квантовых кристаллов (где $T_m < \Theta$), критерий (1) оказался не применим [3, 4].

Нами в [5] для классических кристаллов был предложен делокализационный критерий ФП К-Ж, согласно которому ФП К-Ж начинается, когда доля делокализованных атомов (N_d) достигнет определенной величины от общего числа атомов в системе N :

$$x_d(s-l) = \frac{N_d(s-l)}{N} \cong 10^{-2}. \quad (2)$$

Для зависимости функции x_d от температуры (T) и удельного объема ($v = V/N$) было получено выражение [5, 6]:

$$x_d(v, T) = \frac{N_d(v, T)}{N} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{E_d/(k_B T)}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) dt \quad (3)$$

где k_B – постоянная Больцмана, E_d – это энергия необходимая для перехода атома из локализованного в делокализованное состояние [6]:

$$E_d = \left(\frac{3}{8\pi^2} \right) m \left(\frac{3ck_B\Theta}{4\hbar k_p^{1/3}} \right)^2 f_y(y_w), \quad f_y(y_w) = \frac{2 [1 - \exp(-y_w)]}{y_w [1 + \exp(-y_w)]}, \quad y_w = \frac{3\Theta}{4T}. \quad (4)$$

Здесь \hbar – постоянная Планка, m – масса атома, $c = (6k_p v / \pi)^{1/3}$ – расстояние между центрами ближайших ячеек, k_p – коэффициент упаковки.

Из (2)–(4) следует, что при плавлении классического кристалла выполняется: $E_d/(k_B T_m) = 5.672$. Отсюда следует соотношение, которое согласуется с зависимостью, получаемой из критерия Линдемана:

$$T_m = \left(\frac{3}{8\pi^2} \right) \frac{k_B m}{5.672} \left(\frac{3c \Theta}{4\hbar k_p^{1/3}} \right)^2 = L_E^2 \cdot k_B \cdot m \cdot \left(\frac{3c \Theta}{4\hbar} \right)^2. \quad (5)$$

Из (5) видно, что согласно (2) для классического кристалла (у которого $f_y(T_m/\Theta > 1.5) \cong 1$) отношение Линдемманна равно:

$$L_E(T_m > 1.5\Theta) = \left(\frac{3}{8\pi^2 5.672} \right)^{1/2} \frac{1}{k_p^{1/3}} = \frac{0.08185}{k_p^{1/3}}. \quad (6)$$

То есть для таких кристаллов значение L_E определяется только структурой.

Обобщение формулы (6) на случай произвольного T_m/Θ имеет вид:

$$L_E(T_m) = \frac{0.08185}{k_p^{1/3} [f_y(y_w)]^{1/2}}, \quad (7)$$

которое при $T_m < 0.4\Theta$ и $f_y(T_m/\Theta < 0.4) \cong 8T_m/(3\Theta)$ можно упростить к виду:

$$L_E(T_m < 0.4\Theta) \cong \frac{0.082}{k_p^{1/3}} \left(\frac{3\Theta}{8T_m} \right)^{1/2} = \frac{0.05}{k_p^{1/3}} \left(\frac{\Theta}{T_m} \right)^{1/2}. \quad (8)$$

Из (8) видно, что для квантовых кристаллов величина $L_E(T_m < 0.4\Theta)$ возрастает при уменьшении T_m/Θ , и определяется как структурой кристалла, но и зависит от P и от размера нанокристалла (N). Это согласуется с результатами из [3, 4]. Так как функция T_m/Θ уменьшается при изобарном уменьшении N тем больше, чем заметнее форма нанокристалла отклонена от энергетически оптимальной формы [7]. Поэтому величина L_E для квантовых кристаллов возрастает при уменьшении N тем больше, чем заметнее форма нанокристалла отклонена от энергетически оптимальной формы. Поэтому для квантового кристалла функция T_m будет иметь функциональную зависимость отличную от формулы Линдемманна (6):

$$T_m = \left[\left(\frac{3}{8\pi^2} \right) \frac{m}{5.672} \left(\frac{3c \Theta}{4\hbar k_p^{1/3}} \right)^2 \frac{3k_B \Theta}{8} \right]^{1/2} = 0.0376 \frac{c \Theta}{\hbar k_p^{1/3}} (m k_B \Theta)^{1/2}.$$

Список литературы:

1. Lindemann F.A. // Physikalische Zeitschrift. 1910. V. **11**. № 14. P. 609–612.
2. Gilvarry J.J. // Physical Review. 1956. V. **103**. № 6. P. 1700–1704.
3. Domb C. // Nuovo Cimento. 1958. V. **9**. P. 9–26. DOI: 10.1007/BF02824224
4. Guardiola R., Navarro J. // The Journal of Physical Chemistry A. 2011. V. **115**. № 25. P. 6843–6850. DOI: 10.1021/jp1111313
5. Магомедов М.Н. // Физика Металлов и Металловедение. 2008. Т. **105**. № 2. С. 127–136. DOI: 10.1134/S0031918X08020038
6. Магомедов М.Н. // Физика Металлов и Металловедение. 1992. № 10. С. 13–16.
7. Магомедов М.Н. // Кристаллография. 2017. Т. **62**. № 3. С. 487–504. DOI: 10.1134/S1063774517030142

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ ИНУЛИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕРНОГО МАГНИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Манаенков О.В., Кислица О.В., Матвеева В.Г., Косивцов Ю.Ю., Сульман М.Г.

Тверской государственной технической университет, Тверь

e-mail: ovman@yandex.ru

Инулин – природный полисахарид $(C_6H_{10}O_5)_n$, в значительных количествах содержащийся в клубнях некоторых растений, что позволяет расценивать его как перспективный возобновляемый источник сырья для производства химикатов, например, маннита[1]. Маннит – важное сырьё в производстве смол, смазочных материалов, покрытий, ПАВ, взрывчатых веществ, косметики и лекарств [2]. Маннит может быть получен гидролитическим гидрированием инулина [3]. Обзор литературы показывает, что Ru-содержащие катализаторы являются наиболее эффективными в данной реакции. В представленной работе приводятся результаты исследования кинетики реакции гидролитического гидрирования инулина в присутствии Ru-содержащего магнитного катализатора на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола (СПС) – 3 % Ru-Fe₃O₄/СПС MN270.

Реакцию гидролитического гидрирования инулина проводили в следующих условиях: 0,1167 ммоль Ru на 1 г инулина; 30 мл H₂O; 150 °С; P(H₂) 60 бар, 45 мин. Ряд проведённых экспериментов показал, что лимитирующей стадией всего процесса гидролитического гидрирования инулина является стадия каталитической трансформации фруктозы с образованием маннита (преимущественно), сорбита и ряда побочных продуктов. В этой связи из рассмотренной ниже схемы реакций исключена стадия гидролиза инулина (рисунок 1). Результаты экспериментов показали, что зависимость времени полупревращения фруктозы ($\tau_{0,5}$) от нагрузки на катализатор ($q = C_0/C_{кат.}$) имеет линейный характер, как и зависимость $\ln(\tau_{0,5}) - \ln(q)$. В этом случае, для дальнейшего построения кинетических моделей можно использовать параметр θ (приведённое время), равный отношению τ/q , предположив при этом первый порядок реакции по субстрату.

Для обобщения экспериментальных данных, полученных при различных значениях нагрузки на катализатор (q), был совершён переход к безразмерным концентрациям субстрата и продукта: $X_i = C_i/C_0$. Приведенные к такому виду экспериментальные данные были представлены в виде семейства кривых в координатах $X \sim \theta$. Обратная задача была решена явным интегральным методом с использованием пакета программ новосибирского Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Расчётные данные сравнивались с экспериментально полученными данными (рисунок 2).

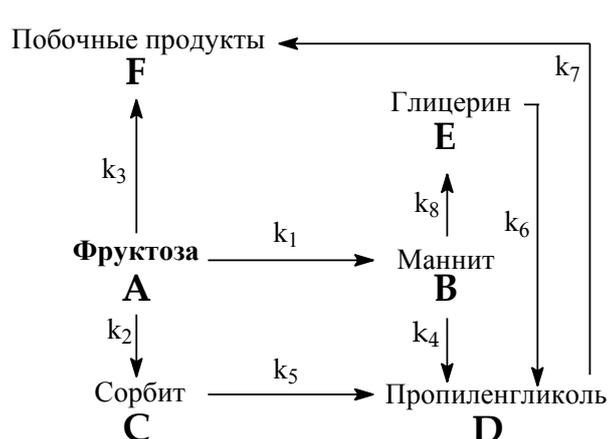


Рис. 1. Схема трансформации фруктозы в присутствии 3 % Ru-Fe₃O₄/СПС MN270.

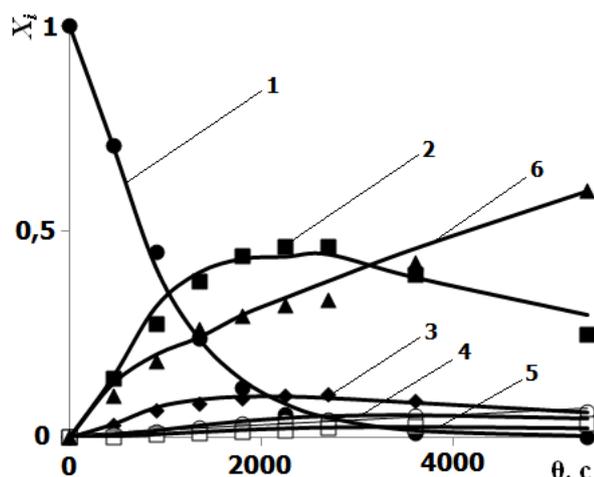


Рис. 2 Зависимость $X_i \sim \theta$ (сплошная линия – теория, точка – эксперимент: 1 – фруктоза, 2 – маннит, 3 – сорбит, 4 – пропиленгликоль, 5 – глицерин, 6 – побочные продукты).

По значению среднеквадратичного отклонения (СКО) из нескольких возможных вариантов систем дифференциальных уравнений была выбрана математическая модель, наиболее адекватно описывающая экспериментально полученные данные.

Предложенная математическая модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные и является, по сути, формальным описанием кинетики гидролитического гидрирования инулина на катализаторе 3 % Ru-Fe₃O₄/СПС MN270. Данная модель предполагает отсутствие адсорбционных (или координационных) взаимодействий в исследуемой системе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-79-00009).

Список литературы:

1. Johansson, E.; Prade, T.; Angelidaki, I.; Svensson, S.-E.; Newson, W.R.; Gunnarsson, I.B.; Hovmalm, H.P. *Int. J. Mol. Sci.* 2015, 16, P. 8997-9016.
2. Ohrem, H.L.; Schornick, E.; Kalivoda, A.; Ognibene, R. *Pharmaceut Dev Technol.* 2014, 19, P. 257-262.
3. Heinen, A.W.; Peters, J.A.; van Bekkum H. *Carbohydr Res.* 2001, 330, P. 381-390.

МАСС-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ $\text{In}(\text{OH})(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_2$

Малкерова И.П.¹, Каюмова Д.Б.¹, Шмелев М.А.¹, Алиханян А.С.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва
e-mail: imalkerova@gmail.com

Допированные фтором оксидные пленки индия являются альтернативой широко применяемым пленкам оксида индия-олова. Фторированные карбоксилаты металлов могут стать перспективными прекурсорами для получения таких пленок, поскольку одновременно содержат и ион металла, и атомы фтора.

Гидроксокомплекс пентафторбензоата индия $\text{In}(\text{OH})(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})_2$ был исследован эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы. Полученный масс-спектр приведен в таблице 1, из которой видно, что процесс парообразования комплекса протекает в три последовательные стадии: на первом этапе происходит внутримолекулярный гидролиз (1) и частичное разложение комплекса (1a), после чего пентафторбензоат сублимирует с образованием три-перфторфенил индия (2), и на последнем этапе в газовую фазу переходит образовавшийся ранее фторид индия (3).

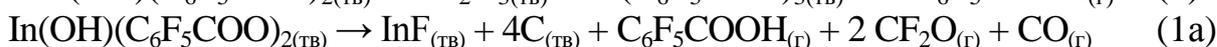


Таблица 1.

Масс-спектры газовой фазы над комплексом на разных стадиях парообразования ($U_{\text{иониз}} = 70\text{В}$).

m/z	ион	I, отн.ед.
T= 420 K		
117	C_5F_3^+	70
167	C_6F_5^+	50
192	$\text{C}_6\text{F}_4\text{COO}^+$	100
211	$\text{C}_6\text{F}_5\text{COO}^+$	88
T= 530 K		
115	In^+	100
301	$\text{InF}(\text{C}_6\text{F}_5)^+$	30
449	$\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_2^+$	35
493	$\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}_6\text{F}_5\text{COO})^+$	6
T= 690 K		
115	In^+	100
134	InF^+	95

Наибольший интерес представляет вторая стадия, связанная с переходом в газовую фазу индий-органического соединения. Эксперимент по полному испарению известной навески соединения позволил рассчитать абсолютное значение парциального давления трипентафторфенил индия, которое составило $p = 7.5 \cdot 10^{-2} \text{Па}$ при температуре 530К. Исследованием

температурных зависимостей интенсивностей основных ионных токов была определена стандартная энтальпия реакции (2) $\Delta_r H^\circ_T(2) = 793 \pm 14$ кДж/моль.

Табл. 2.

Значения энтальпии реакции (2), определенные по разным ионам в интервале температур $T = 425-535$ К.

In^+	In^+	In^+	$\text{InF}(\text{C}_6\text{F}_5)^+$	$\text{InF}(\text{C}_6\text{F}_5)^+$	$\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_2^+$
803.3 ± 2.8	797.7 ± 5.0	791.3 ± 2.7	805.5 ± 4.1	767.4 ± 3.3	794.2 ± 3.7

Рассмотрев возможность протекания реакции (4), по найденному методом экстраполированных разностей потенциалу появления (AP) иона индия и стандартной энтальпии образования радикала пентафторфенила оценили стандартную энтальпию образования трипентафторфенила индия в газовой фазе $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3, \text{г.}) \leq -2135 \pm 20$ кДж/моль.



По результатам проведенного исследования изученный комплекс можно рекомендовать в качестве возможного прекурсора в методе CVD для получения допированных фтором оксидных пленок.

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00086).

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ И КРЕМНИЯ

Мариничева К.А., Иванова А.И., Егорова К.А., Иванов А.М.,
Чичельницкий Н.В., Каплунов И.А.

Тверской государственный университет, Тверь
e-mail: Marinicheva.KA@tversu.ru

В последнее время проявляется повышенный интерес к исследованию воздействия магнитных полей на «немагнитные» кристаллические и аморфные материалы. Импульсное магнитное поле действует на полупроводниковые кристаллы, изменяя физико-химические свойства его поверхностных слоев, вызывая долговременные изменения структуры и свойств кристаллов [1-3].

В настоящей работе проведены исследования оптического пропускания монокристаллов германия (Ge) и кремния (Si), подвергнутых воздействию импульсного магнитного поля с максимальной индукцией в центре соленоида 1,4 Тл. Оптическое пропускание кристаллов было исследовано на ИК-Фурье спектрометре в диапазоне 1,2-20 мкм. Известно, что оптические свойства кристаллов германия и кремния зависят от легирующей примеси, качества поверхности и дефектной структуры. Исследуемые кристаллы n-типа проводимости получены методом Чохральского, поверхность образцов была подготовлена по оптической технологии. На рисунках 1-2 представлены спектры пропускания излучения монокристаллами германия и кремния до воздействия магнитным полем и после, а также значения коэффициента оптического пропускания T .

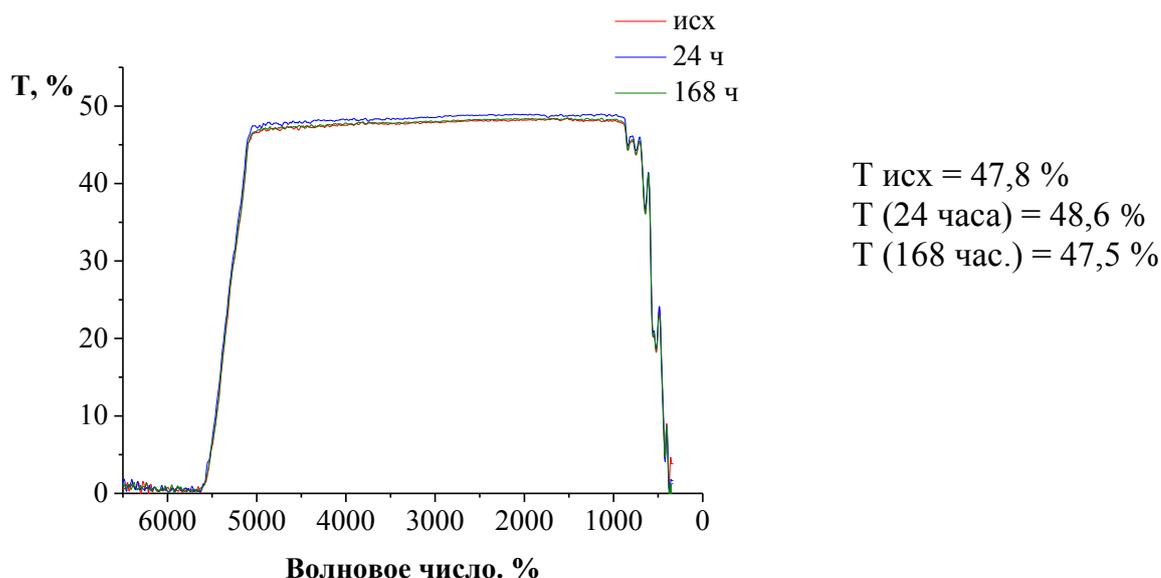


Рис.1. Спектры пропускания кристалла Ge.

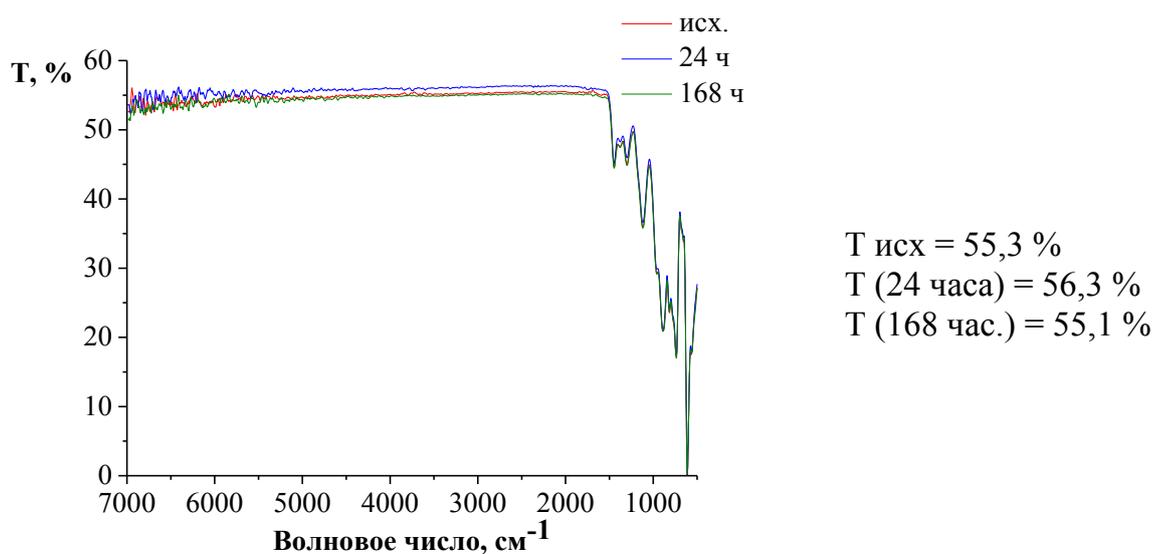


Рис. 2. Спектры пропускания кристалла Si.

Установлено, что в результате действия импульсного магнитного поля происходят немонотонные изменения параметров шероховатости поверхности, обусловленные возникновением дефектно-примесных кластеров с аномально низкой энергией образования. Проведенные оптические измерения монокристаллов германия и кремния продемонстрировали колебательный характер изменения коэффициента оптического пропускания, который связан с реконструкцией топологии поверхности и перестройкой дефектной структуры кристаллов, стимулированных магнитным полем.

Работа выполнена в рамках государственного задания по научной деятельности № 0817-2023-0006 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета

Список литературы:

1. Татаринцев А.В. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук «Воздействие ионизирующих излучений и импульсных магнитных полей на поверхностные свойства полупроводников». 2006 г.
2. Давыдов В. Н., Лоскутова Е. А., Найден Е. П. // Физика и техника полупроводников. 1989. Т. 23. № 1. С.1596-1600.
3. Макара В. А., Васильев М. А., Стебленко Л. П. и др. // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. №. 9. С. 1061-1064.

РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗООБРАЗНЫХ АЛКАНОВ В N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ

Матвиенко В.Г.

ФГБОУ ВО «Донецкий национальный технический университет»

e-mail matvienko-1945@mail.ru

N-метилпирролидон (N-MP) является прекрасным физическим абсорбентом для очистки природных и технологических газов от нежелательных компонентов (сероводорода, диоксида углерода, меркаптанов и паров воды) и выделения целевого продукта – ацетилен из газов пиролиза метана. Он представляет собой маловязкую жидкость с температурой кристаллизации -24°C и нормальной температурой кипения $+206^{\circ}\text{C}$. Растворимость кислых компонентов природного газа в этом абсорбенте значительно выше, чем других, например, алканов. Тем не менее при высоких парциальных давлениях растворимость индивидуальных компонентов природного газа в насыщенном абсорбенте может быть существенной, что обуславливает особенности регенерации абсорбента и дальнейшей переработки десорбированных газов. Для проектирования технологических схем очистки природного газа с использованием N-MP и выбора режимов работы аппаратов необходима информация о растворимости компонентов природного газа в этом растворителе. Нами была экспериментально изучена растворимость метана, этана, пропана и н-бутана в N-MP при стандартном давлении (101325 Па) в температурном интервале $-21,2 - +40^{\circ}\text{C}$. Растворимость исследовалась весовым методом с использованием ячейки с пористой перегородкой.

Сущность весового метода заключается в том, что газообразный углеводород пропускается через N-MP до насыщения и по разности масс чистого растворителя и полученного раствора алкана в нем определяется количество растворившегося газа. Положительными сторонами метода являются простота аппаратного оформления, небольшая длительность эксперимента, небольшой расход реактивов. В таблицах 1 – 4 приведены полученные экспериментальные данные по растворимости метана, этана, пропана и н-бутана в N-MP при различных температурах. В последних столбцах помещены величины констант Генри.

Таблица 1.

Растворимость метана в N-MP при различных температурах

№пп	Температура		Растворимость метана		$K_r \cdot 10^{-5}$, Па/м.д.
	$^{\circ}\text{C}$	К	N, масс. %	x, мол. %	
1	-21,2	252,0	0,163	1,00	101
2	0,0	273,2	0,0805	0,494	205
3	20,0	293,2	0,0456	0,280	362
4	30,0	303,2	0,0331	0,203	500

Таблица 2.

Растворимость этана в N-MP при различных температурах

№пп	Температура		Растворимость этана		$K_r \cdot 10^{-5}$, Па/м.д.
	$^{\circ}\text{C}$	К	N, масс. %	x, мол. %	
1	-21,2	252,0	0,691	2,24	45,2
2	0,0	273,2	0,433	1,41	71,8
3	20,0	293,2	0,294	0,956	106
4	30,0	303,2	0,248	0,806	126

Таблица 3.

Растворимость пропана в N-MP при различных температурах

№пп	Температура		Растворимость пропана		$K_r \cdot 10^{-5}$, Па/м.д.
	$^{\circ}\text{C}$	К	N, масс. %	x, мол. %	
1	-21,2	252,0	2,93	6,35	16,0
2	0,0	273,2	1,77	3,89	26,0
3	25,0	298,2	1,01	2,24	45,2
4	30,0	303,2	0,920	2,04	49,6

Поскольку нормальная температура кипения н-бутана – $0,5^{\circ}\text{C}$, растворимость последнего в N-MP определяли при 10. 20. 25. 30 и 40°C .

Таблица 4.

Растворимость н-бутана в N-MP при различных температурах

№пп	Температура		Растворимость пропана		$K_r \cdot 10^{-5}$, Па/м.д.
	$^{\circ}\text{C}$	К	N, масс. %	x, мол. %	
1	10,0	283,2	6,32	10,3	9,84
2	20,0	293,2	4,29	7,10	14,3
3	25,0	298,2	3,48	5,79	17,5
4	30,0	303,2	2,91	4,86	20,9
5	40,0	313,2	2,04	3,43	29,5

Как следует из приводимых данных, растворимость газообразных алканов в N-MP при стандартном давлении увеличивается с увеличением молярной массы углеводорода и понижении температуры. Рассчитанные величины констант Генри закономерно уменьшаются в ряду метан – этан – пропан – н-бутан, что свидетельствует об увеличении растворимости в этом ряду. В координатах $\ln K_r - 1/T$ полученные экспериментальные данные хорошо укладываются на прямые линии. Это дает возможность рассчитать теплоту растворения соответствующего предельного углеводорода в N-MP и проводить уверенную интерполяцию и экстраполяцию.

Рассчитанные теплоты растворения (кДж/моль): метана -21,1, этана -15,6, пропана -17,4, н-бутана -32,8.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЛЮИДНЫХ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Матвиенко В.Г.

ФГБОУ ВО «Донецкий национальный технический университет
e-mail matvienko-1945@mail.ru

Целью экспериментального исследования равновесий между флюидными фазами (жидкость и газ) является получение надежных значений равновесных параметров (температуры, давления, объема, концентраций компонентов в фазах и т.д.). Как правило, такие исследования, особенно в области повышенных давлений, являются достаточно сложными и трудоемкими.

В настоящее время все большее распространение получают синтетические методы изучения фазовых равновесий, которые просты, надежны и более оперативны по сравнению с аналитическими методами.

В синтетических методах в ячейке равновесия готовится смесь точно известного состава и определяются составы равновесных фаз без их анализа при установившихся равновесных параметрах (температуре и давлении). Существуют две разновидности синтетических методов: с фазовым переходом и без фазового перехода, однако во всех случаях основным моментом является приготовление (синтез) смеси компонентов точно известного состава. В синтетических методах с фазовым переходом определяют температуру и давление, при которых система переходит в однофазное состояние.

В синтетических методах без фазового перехода измеряются равновесные значения температуры, давления, объемов и плотностей фаз и на основании материального баланса рассчитываются их составы.

Среди синтетических методов изучения фазовых равновесий особенно привлекательными являются полумикрометоды, которые наряду с надежностью получаемых результатов требуют небольшого расхода реактивов. При этом рабочий объем ячеек равновесия и аппаратуры оказывается небольшим. Это, в свою очередь, ведет к миниатюризации термостатирующих устройств и средств измерений. Экспериментальные методики, относящиеся к полумикрометодам, характеризуются, как правило, малым временем установления равновесия, что позволяет за сравнительно короткое время получить большой объем экспериментальных данных.

Так, например, в разработанной нами методике исследования равновесия жидкость – пар используется ячейка равновесия объемом 4 – 8 см³, которая снабжена мембранным нуль-манометром. Корпус ячейки изготовлен из прозрачного кварцевого стекла, что позволяет измерять с помощью катетометра высоты столбов газовой и жидкой фаз. Массы компонентов в ячейке определяются путем взвешивания ячейки на аналитических весах и составляют от нескольких десятых долей грамма до нескольких граммов. С помощью описываемой методики было исследовано

равновесие жидкость – пар во всем диапазоне составов жидкой фазы в системах диэтиленгликоль – сероводород, N-метилпирролидон – сероводород, N-метилпирролидон – диэтиленгликоль – сероводород, N-метилпирролидон – диоксид углерода и многих других при температурах 0 – 50 °С и давлениях до 80 бар. Расход реактивов составлял, например, для системы диэтиленгликоль – сероводород около 5 г сероводорода и столько же диэтиленгликоля. Равновесие в исследованных системах, даже в условиях высокой вязкости при пониженных температурах устанавливалось в течение нескольких минут при интенсивном перемешивании. Критерием установления фазового равновесия являлось постоянство давления при установленной температуре и интенсивном перемешивании содержимого ячейки равновесия, а также совпадение экспериментальных данных, полученных как в процессе повышения, так и в процессе понижения температуры.

Еще более информативной является методика с использованием ячейки равновесия, объем которой можно изменять с помощью «ртутного поршня». Полный объем такой ячейки составляет около 3 см³. Цилиндрический корпус ячейки, изготовленный из прозрачного кварцевого стекла, с помощью затвердевшей эпоксидной смолы герметично соединен с малогабаритных вентилем. Соединение металл – кварцевое стекло сохраняет свою герметичность при проведении эксперимента, поскольку все время находится при комнатной температуре. Это достигается тем, что загруженная ячейка равновесия вставляется на резиновой пробке снизу в водяной термостат, изготовленный из плексигласа. Содержимое ячейки равновесия перемешивается с помощью внутренней ферромагнитной (никелевой) мешалки, которая перемещается вдоль оси ячейки при движении наружного магнита. С помощью описанной ячейки равновесия переменного объема было изучено равновесие жидкость – пар в системах диоксид углерода – этиленгликоль, диоксид углерода – этиленгликоль, диоксид углерода – диэтиленгликоль, диоксид углерода – триэтиленгликоль, диоксид углерода – γ -бутиролактон и многих других в широком температурном интервале температур и давлений. При этом расход реактивов крайне мал. К примеру, при исследовании системы диоксид углерода – триэтиленгликоль с ограниченной растворимостью компонентов в температурном интервале 0 – 50 °С и давлениях до 80 бар было израсходовано всего 0,25 г диоксида углерода и 1,2 г триэтиленгликоля. Было получено 170 точек на изотермах фазовых равновесий жидкость – пар. Кроме того, в данной ячейке можно проводить исследование объемного поведения жидкой фазы, а также изучение поведения фаз в околочритических областях параметров.

Таким образом, описанные методики исследования равновесия жидкость – пар при повышенных давлениях позволяют за короткое время получить надежные экспериментальные данные при небольшом расходе реактивов.

ТЕОРИЯ ВАКАНСИЙ В РАМКАХ НЕРАВНОВЕСНОЙ ЭВОЛЮЦИОННОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Метлов Л.С.

ГБУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», Донецк,
ДНР, РФ

e-mail: lsmet@donfti.ru

Включенность точечных дефектов в процессы тепловой релаксации определяется постулатом Больцмана, устанавливающим эквивалентность базовой характеристики теплового движения (конфигурационной) энтропии и структурной характеристики материала количества вакансий

$$S_c = \ln \frac{N!}{(N-n)!n!}, \quad (1)$$

где N – общее число узлов кристаллической решетки, n – число вакансий. Отметим, что при таком определении конфигурационная энтропия является однозначной функцией количества вакансий. Это позволяет использовать в определяющих соотношениях вместо нее плотность структурных дефектов, как некоторый аналог энтропии. Отметим, что определение конфигурационной энтропии согласно (1) не зависит явно от температуры. Теорема Нерста выполняется только при условии $n = 0$. Это возможно только, если предположить, что именно это количество вакансий будет устанавливаться при абсолютном нуле.

По сути, процесс генерации вакансий является неравновесным с самого начала, а “равновесное” состояние является, по сути, стационарным состоянием. Для описания таких процессов ранее был предложен метод неравновесной эволюционной термодинамики (НЭТ) для сильнонеравновесных процессов при большой пластической деформации. Здесь источником для энергии структурных дефектов при их генерации является внешняя работа пластического течения, а условием стационарности максимум неравновесного термодинамического потенциала в форме эффективной внутренней энергии [1, 2].

По сути дела, процесс генерации вакансий в отсутствии пластического течения ничем принципиально не отличается от рассмотренного выше за тем исключением, что энергия вакансий черпается из теплового движения. Флуктуации генерируют вакансии, как объекты с повышенной энергией, на что уходит некоторое количество тепловой энергии, которая восполняется ее притоком из внешнего термостата. При наличии пластического течения происходит то же самое, но только гораздо с большей интенсивностью и скоростью за счет работы внешних сил.

Внутренняя энергия в квадратичном приближении имеет вид

$$U = U_0 + u_0 n - \frac{1}{2} u_1 n^2 + \dots, \quad (2)$$

а энергия вакансии

$$u \equiv \frac{\partial U}{\partial n} = u_0 - u_1 n + \dots \quad (3)$$

Соответствующее эволюционное уравнение для количества вакансий

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \gamma \left(\frac{\partial U}{\partial n} - u_{st} \right) \quad (4)$$

Отсюда стационарная точка соответствующая экстремуму (максимуму) эффективной внутренней энергии [1]

$$U_{ef} = U + u_{st} n \quad (5)$$

дает условие для нахождения стационарного (“равновесного”) количества вакансий

$$n_{st} = \frac{u_0 - u_{st}}{u_1} > 0, \quad (6)$$

поскольку $u_0 > u_{st}$, то есть, энергия изолированной вакансии выше энергии стационарного значения.

Если процесс генерации вакансий реализуется только за счет энергии теплового движения, то найденное стационарное значение количества вакансий (6) будет равно числу вакансий, которое традиционно считалось равновесным. Если же вклад вносит также механизмы генерации вакансий, связанные с пластическим движением, то константы теории будут зависеть от характеристик этого движения, в частности от действующих напряжений,

Отметим, что сами по себе вакансии нечувствительны к действующим напряжениям, поэтому их не следует рассматривать в отрыве от других типов дефектов большего масштаба, таких, как дислокации, границы зерен, дисклинации и т.д. через взаимодействие с которыми они и будут генерироваться в больших количествах (как сопровождающее явление). Наоборот, дефекты большего масштаба не могут быть сгенерированы за счет теплового движения в результате флуктуаций, и для них единственным механизмом генерации будет большое пластическое движение.

1. L.S. Metlov. Phys. Rev. Lett. **106**, 165506 (2011).
2. L.S. Metlov. Phys. Rev. **E 90**, 022124 (2014).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЭТ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ОТЖИГА Cu-Ag

Метлов Л.С.^{1,2}, Гордей М.М.^{1,2}

¹ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»,
Донецк

²ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», Донецк
e-mail: lsmet@donfti.ru

Согласно задаче, поставленной в работе [1], в предыдущих работах авторов [2,3] была разработана и протестирована модель для отжига двухкомпонентного сплава с ограниченной растворимостью компонентов.

Однако, при описании процессов установления равновесия при отжиге, авторами использовался смешанный подход классической теории точечных дефектов и неравновесной эволюционной термодинамики (НЭТ). Так как считалось, что изменения происходят спонтанно без внешнего воздействия, то в качестве термодинамического потенциала использовалась свободная энергия. При этом равновесное значение количества дефектов отыскивалось как минимум свободной энергии по количеству дефектов, а не по собственной независимой переменной свободной энергии - температуре. Поэтому в данных тезисах моделирование процесса отжига осуществлено строго в рамках НЭТ [4].

Для сплавов металлов с ограниченной растворимостью, предел растворимости компонентов в твёрдом растворе связан с искажением кристаллической решётки в силу различия атомных радиусов компонентов, что приводит к накоплению в решётке упругой энергии. Когда это искажение достигает определённой величины, кристаллическая решётка становится неустойчивой, наступает предел растворимости и выделение фазы растворённого вещества. Оценим значения концентрации для данных состояний при различных температурах.

Будем рассматривать примесные атомы серебра в твёрдом растворе меди (α -фаза) в качестве точечных дефектов. Применяя подход НЭТ [1] можем представить внутреннюю энергию в виде разложения по степеням плотности дефектов:

$$u(h_L) = u_0 + \varphi_0 h_L - \frac{1}{2} \varphi_1 h_L^2, \quad (1)$$

где u_0 является внутренней энергией бездефектной фазы, φ_0 отвечает за увеличение энергии решётки вследствие добавления одного примесного атома, φ_1 отвечает за уменьшение внутренней энергии из-за взаимодействия примесных атомов.

В качестве кинетического уравнения, описывающего эволюцию стационарного значения дефектов с течением времени, будем использовать стандартное для НЭТ уравнение типа Ландау-Халатникова

$$\frac{\partial h_L}{\partial t} = +\gamma \frac{\partial u}{\partial h_L}, \quad (2)$$

где γ – некоторый кинетический коэффициент.

Знак «+» означает, что внутренняя энергия в равновесном состоянии достигает своего максимума.

Подставляя выражение для внутренней энергии, получим искомое кинетическое уравнение

$$\frac{\partial h_L}{\partial t} = \gamma(\varphi_0 - \varphi_1 h_L). \quad (3)$$

Аналитическое решение для данного уравнения можно найти в виде

$$h_L(t) = \frac{\varphi_0}{\varphi_1} + (h_0 - \frac{\varphi_0}{\varphi_1})e^{-\gamma\varphi_1 t}, \quad (4)$$

где h_0 – плотность примесных атомов в α -твёрдом растворе до отжига.

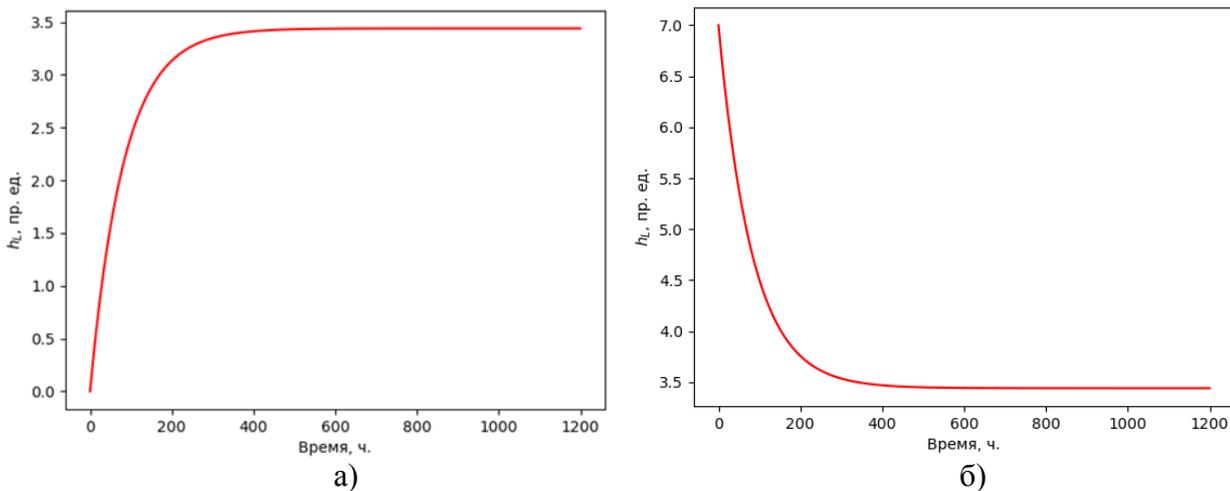


Рисунок 1. Эволюция плотности примесных атомов ($T=600^\circ\text{C}$): а) начальная плотность меньше стационарного значения, б) начальная плотность больше стационарного значения

Как видно на рис. 1, плотность примесных атомов в твёрдом растворе выходит на некоторое равновесное состояние, зависящее от температуры отжига. Данное равновесное значение соответствует пределу растворимости в твёрдом растворе и будет отличаться для различных температур отжига.

Список литературы:

1. Метлов Л.С., Гордей М.М., Петренко А.Г. // Физика и техника высоких давлений. 2022. Т. 32. № 1. С. 37-47.
2. Метлов Л.С., Гордей М.М. // Донецкие чтения 2023: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности: Материалы VIII Международной научной конференции (Донецк, 25–27 октября 2023 г). 2023. Т.2. С. 135-137.
3. Гордей М.М., Метлов Л.С. // Вестник Новгородского государственного университета. 2024. № 1. В печати
4. Метлов Л.С. // Вестник Новгородского государственного университета. 2024. № 1. В печати

КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОВОГО ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНОГО ФЕРРИТА ЦИНКА

Мещерякова А.А.,¹ Титов С.А.,¹ Томина Е.В.^{1,2}

¹ Воронежский государственный университет, Воронеж

² Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф.
Морозова, Воронеж

e-mail: anna-meshcheryakova@internet.ru

Ферриты-шпинели используются в ряде технологий очистки воды. Каталитическая активность наноразмерных ферритов значительно усиливается вследствие высокой площади удельной поверхности и возможности активации УФ-излучением. Каталитические и магнитные свойства $ZnFe_2O_4$ являются комплексной причиной эффективного удаления загрязнителей из водной среды [1].

Синтез феррита $ZnFe_2O_4$ был выполнен методом цитратного горения, осуществляли согласно статье [2].

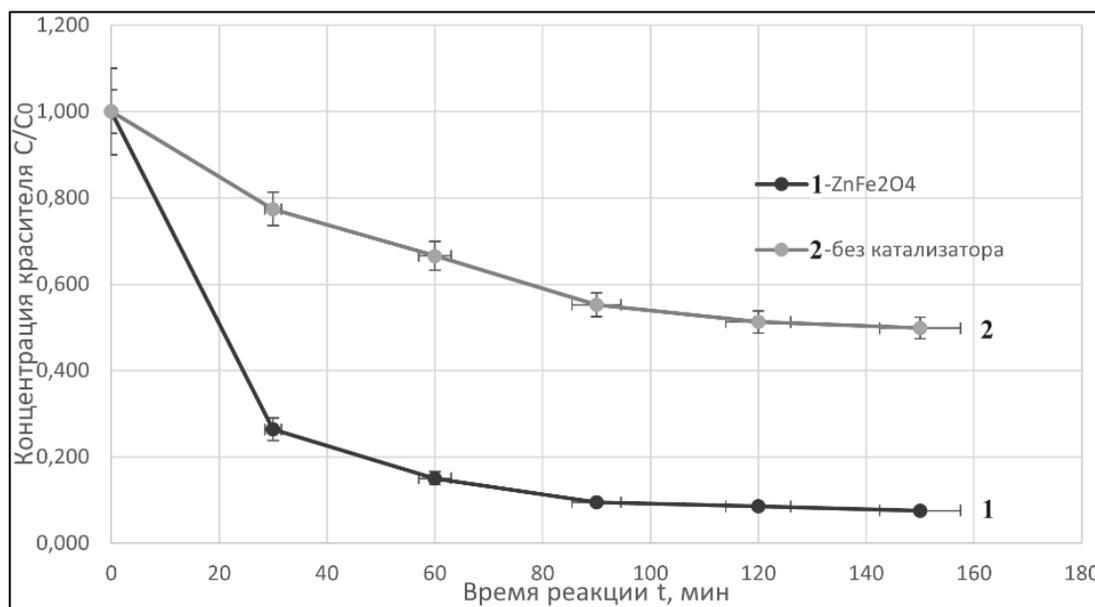


Рис. 1. Изменение концентрации метилового оранжевого: с катализатором $ZnFe_2O_4$ при воздействии УФ-облучения (1), без катализатора при видимом свете (2).

Концентрация метилового оранжевого при каталитическом окислении через 2,5 часа после начала реакции под воздействием УФ-излучения в присутствии катализатора $ZnFe_2O_4$ уменьшается в 13 раз, без катализатора и УФ-излучения концентрация красителя уменьшается всего в 2 раза.

Степень деструкции метилового оранжевого без катализатора под воздействием видимого света через 2,5 часа реакции составила 50 %. Тогда как, при введении в систему, наноразмерного катализатора разложения пероксида водорода $ZnFe_2O_4$ и УФ-облучения увеличивает степень деструкции красителя до 92 % за те же 2,5 часа протекания реакции.

Было обнаружено, что кинетика реакции соответствует модели псевдопервого порядка удаления красителя с использованием наночастиц феррита цинка. Оценка константы скорости проводилась путем линеаризации кинетических зависимостей в логарифмических координатах. Константа скорости реакции окислительной деструкции метилового оранжевого в присутствии $ZnFe_2O_4$ при УФ облучении составила $0,0159 \text{ мин}^{-1}$, в отсутствие катализатора при видимом свете составила $0,0044 \text{ мин}^{-1}$. Расчет константы скорости подтверждает увеличение скорости реакции окисления красителя.

Феррит цинка является эффективным катализатором окислительной деструкции органического красителя в водном растворе. $ZnFe_2O_4$ можно рассматривать как потенциального кандидата для удаления поллютантов из загрязненных сточных вод.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00122, <https://rscf.ru/project/23-23-00122/>

Список литературы:

1. Shoomaila L., Liaqatb A., Imranb M., Javaidb A. // Development of zinc ferrite nanoparticles with enhanced photocatalytic performance for remediation of environmentally toxic pharmaceutical waste diclofenac sodium from wastewater. Environmental Research. 2023. Vol. 216. P. 114500.
2. Meshcheryakova A. A., Tomina E. V., Titov S. A. Study of the Sorption and Catalytic Properties of Nickel Ferrite with Respect to 2,4-Dinitrophenol. High Energy Chemistry. 2023. Vol. 57. P. 342-345.

ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ-ПАР В СМЕСЯХ УГЛЕВОДОРОДОВ СО СПИРТАМИ С ПОМОЩЬЮ КЛАСТЕРНОЙ МОДЕЛИ

Митрофанов М.С.¹, Ананьева Е.А.², Сергиевский В.В.²

¹МГТУ им Н.Э. Баумана, Москва

²НИЯУ МИФИ, Москва

e-mail: mitrofanov.ms@bmstu.ru

Развитие содержательных моделей, описывающих зависимости термодинамических параметров растворов, сохраняет свою актуальность. В ходе систематических исследований, проводимых на кафедре «Общая химия» НИЯУ МИФИ, были выведены и обоснованы уравнения модели, основанной на кластерных представлениях [1]. Областью применимости модели являются бинарные растворы неэлектролитов, проявляющие положительные отклонения от закона Рауля, основной вклад в неидеальность которых вносит ассоциация одного из компонентов.

В уравнениях кластерной модели давление пара над раствором связано с составом жидкой фазы. Параметрами уравнения модели являются математическое ожидание распределения ассоциатов в стандартном состоянии и дисперсия ассоциатов. Для коэффициентов активности компонентов раствора справедливы следующие соотношения:

$$\ln f_s = A_1 x^{r_1+1}$$

для растворителя (f_s) и

$$\ln f = \frac{A_1}{r_1} (1 - x^{r_1} (1 + r_1 x_s))$$

для ассоциированного компонента (f), где x – мольная доля ассоциированного компонента, x_s – мольная доля неассоциированного компонента, $D_l = D(x=1)$ и $A_l = A(x=1)$ – дисперсия и математическое ожидание распределения ассоциатов (число ассоциации) в присутствии бесконечно малого количества вещества неассоциированного компонента, $r_l = D_l/A_l$.

Отклонения от идеальности в системах углеводород + спирт преимущественно связаны с ассоциацией спиртов, что делает их интересным объектом для апробации кластерной модели. Мы сопоставили погрешности моделирования давления пара уравнениями кластерной модели с распространёнными в настоящее время содержательными моделями, такими, как NRTL и модель Вильсона. Так, например, в [2] приведены экспериментальные данные по давлению пара и среднеквадратичные отклонения при моделировании для бинарных смесей гептана с различными спиртами. В таблице 1 показаны оценки параметров уравнения кластерной модели, а также значения среднеквадратичного отклонения, сопоставленные с погрешностями NRTL и Вильсона. Оценка параметров уравнения модели сводилась к задаче минимизации среднеквадратичного отклонения σ .

Таблица 1

Результаты моделирования давления пара в смесях гексана со спиртом в рамках кластерной модели в температурном диапазоне с учетом ассоциации спирта. Приведены значения среднеквадратичного отклонения σ для кластерной модели и для модели NRTL (σ_{NRTL}) и Вильсона ($\sigma_{\text{Вильсон}}$).

T, К	A ₁	D ₁	r ₁	σ , кПа	σ_{NRTL} , кПа	$\sigma_{\text{Вильсон}}$, кПа
Гексан + 2-бутанол						
313,15	1,52	0,91	0,58	0,501	0,452	0,644
323,15	1,49	0,91	0,64	1,079	0,524	1,086
333,15	1,33	1,10	0,54	0,719	0,491	0,641
Гексан + 2-метил-2-пропанол						
313,15	1,10	0,53	0,48	0,383	0,340	0,528
323,15	1,00	0,61	0,61	1,046	0,426	0,879
333,15	0,91	0,44	0,48	1,271	0,468	1,144
338,15	0,86	0,39	0,45	1,441	0,447	0,992
Гексан + 2-пентанол						
313,15	1,24	0,53	0,43	0,458	0,468	0,631
323,15	1,19	0,54	0,45	0,793	0,497	1,262
333,15	1,11	0,48	0,43	0,819	0,466	0,752
338,15	1,05	0,40	0,38	0,926	0,752	0,939

В рассмотренных системах гексан + спирт качество описания равновесия жидкость-пар уравнениями кластерной модели сопоставимо с NRTL и примерно соответствует уравнению Вильсона. Для всех трех систем число ассоциации снижается с ростом температуры, что характерно для систем, склонных к образованию водородных связей.

Список литературы:

1. Рудаков А.М., Сергиевский В.В. “Описание термодинамических свойств растворов на основе кластерной модели самоорганизации” // В кн.: Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз. М.: URSS. 2008. стр. 341- 411.
2. Gierycz P., Kosowski A., Swietlik R. Vapor– Liquid Equilibria in Binary Systems Formed by n-Hexane with Alcohols //Journal of Chemical & Engineering Data. – 2010. – Т. 55. – №. 2. – С. 937-940.

ЭФФЕКТЫ СИНЕРГИЗМА В БИНАРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ ПЕНТАДИГАЛЛОИЛГЛЮКОЗЫ С ФЕНОЛКАРБОНОВЫМИ И ГИДРОКСИКОРИЧНЫМИ КИСЛОТАМИ

Михайлова Н.В., Белая Н.И., Белый А.В.

Донецкий государственный университет, химический факультет,
Донецк, Россия

e-mail: natasha.mikhaylova.2001@mail.ru

Механизмы, ответственные за синергическую антирадикальную активность разных групп природных фенольных соединений, пока не установлены из-за сложного состава растительного сырья. Эффекты синергизма, возникающие в смесях веществ растительного происхождения, лежат в основе комбинированной лекарственной терапии, их необходимо учитывать при проектировании и производстве функциональных продуктов питания, диетических добавок, лекарственных фитопрепаратов.

Целью данной работы является исследование антирадикальной и синергической активности пентадигаллоилглюкозы (Ar_nOH) и мономерных (Ar_1OH) форм растительных фенолов в индивидуальном виде и в составе бинарных композиций в реакции с модельным N-центрированным радикалом 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом ($DPRH^\bullet$).

Величину синергического эффекта (SE) оценивали методом фотоколориметрии по усилению антирадикального действия смеси по сравнению с аддитивным действием фенолов (Рисунок 1):

$$SE = ((v_{0(\text{смесь})} - v_{\text{адд.}}) / v_{\text{адд.}}) \cdot 100\% = (\Delta v / v_{\text{адд.}}) \cdot 100\%,$$

где $v_{0(\text{смесь})}$ – начальная скорость реакции $DPRH^\bullet$ со смесью Ar_nOH и Ar_1OH , моль·л⁻¹·с⁻¹; $v_{\text{адд.}}$ – величина начальной скорости в предположении, что действие смеси аддитивно, моль·л⁻¹·с⁻¹; $v_{0(Ar_nOH)}$, $v_{0(Ar_1OH)}$ – начальные скорости реакций $DPRH^\bullet$ с Ar_nOH и Ar_1OH , соответственно, при молярных концентрациях, взятых в смеси, моль·л⁻¹·с⁻¹.

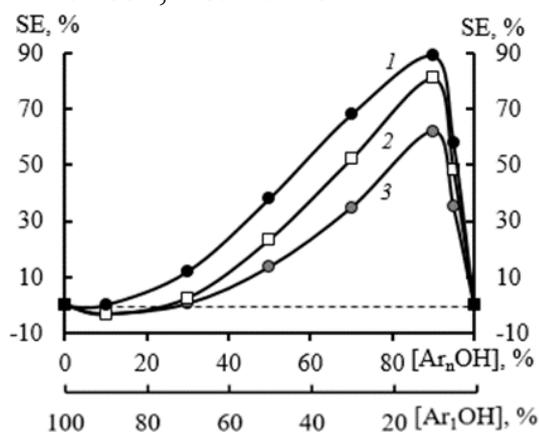


Рисунок 1. Зависимость величины синергического эффекта (SE) в реакции с $DPRH^\bullet$ от состава смеси Ar_nOH с Ar_1OH : 1 – сиреновой кислотой в бензоле; 2 – галловой кислотой в ДМСО; 3 – галловой кислотой в бензоле

Установлено, что бинарные композиции полимерной и мономерных форм растительных фенолов проявляют выраженную антирадикальную синергическую активность в реакции с DPPH• в бензоле. Максимальный синергический эффект $SE_{\text{макс}}$ (более 140%) характерен для смесей $Ar_n\text{OH}$ с протокатеховой и ванилиновой кислотами при соотношении 90:10 об.% соответственно (Таблица 1). С ростом полярности растворителя наблюдается увеличение $SE_{\text{макс}}$ в среднем на 15–20% (Рисунок 1).

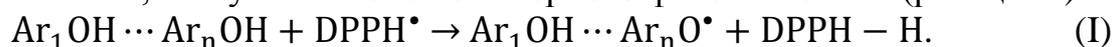
Таблица 1. Эффекты синергизма композиций $Ar_n\text{OH}$ с $Ar_1\text{OH}$ в соотношении 90:10 об.% (при суммарной концентрации в смеси $8.2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в реакции с DPPH• в бензоле

$Ar_1\text{OH}$	$\nu_{0(\text{смесь})}, \text{МОЛЬ} \cdot \text{Л}^{-1} \cdot \text{С}^{-1}$	$SE_{\text{макс}}, \%$	S^a
3-пирогаллолкарбоновая	$2.49 \cdot 10^{-6}$	58.0 ± 1.9	1.43
галловая	$1.71 \cdot 10^{-6}$	62.2 ± 1.9	1.0
сиреневая	$1.87 \cdot 10^{-6}$	89 ± 3	1.09
гентизиновая	$2.85 \cdot 10^{-6}$	84 ± 3	1.66
протокатеховая	$2.45 \cdot 10^{-6}$	142 ± 5	1.43
ванилиновая	$3.84 \cdot 10^{-6}$	151 ± 5	2.24
салициловая	$1.47 \cdot 10^{-6}$	49.2 ± 1.5	0.86
кофейная	$3.43 \cdot 10^{-6}$	120 ± 4	2
феруловая	$3.65 \cdot 10^{-6}$	137 ± 4	2.13
п-кумаровая	$2.2 \cdot 10^{-6}$	45.2 ± 1.5	1.68
вератровая ^b	$1.89 \cdot 10^{-6}$	114 ± 4	1.1

^a величина $S = \nu_{0(\text{смесь})} / \nu_{0(Ar_1\text{OH}(100))}$ рассчитана при $\nu_{(0)Ar_n\text{OH}(100)} = 1.72 \cdot 10^{-6}$

^b моль \cdot л⁻¹ \cdot с⁻¹ в бензоле; ^b величины $SE_{\text{макс}}$ и S определены при соотношении 95:5 об.% (с суммарной концентрацией фенолов в смеси $8.2 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л⁻¹).

Механизм синергического действия композиции заключается в образовании межмолекулярного водородного комплекса ($Ar_1\text{OH} \cdots Ar_n\text{OH}$) $Ar_n\text{OH}$ с мономерной формой фенолокислоты с восстановительными свойствами выше, чем у активного полимерного фенола в смеси (реакция I).



С использованием метода УФ-спектроскопии по изменению оптической плотности раствора судили об образовании комплекса при условии фиксированной концентрации $Ar_n\text{OH}$ и переменной концентрации $Ar_1\text{OH}$. Установлено, что при увеличении концентрации фенольной кислоты полоса поглощения пентадигаллоилглюкозы при 276 нм смещается в батохромную область, и наблюдается повышение интенсивности ее оптической плотности.

На примере вератровой кислоты показано, что перспективными синергическими композициями с высокой антирадикальной активностью являются смеси пентадигаллоилглюкозы с метоксилированными формами растительных фенолов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ИЗБЫТОЧНОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ

Небывалова К.К., Талызин И.В., Васильев С.А., Самсонов В.М.

Тверской государственной университет, г. Тверь, Россия

e-mail: nebuvalova.kristina@mail.ru

На конференции прошлого года и позапрошлого года были представлены результаты теоретических оценок удельной поверхностной энергии ε икосаэдрических (ИК) магических металлических нанокластеров, линейной избыточной энергии их ребер и избыточной энергии вершин. Эти оценки были сделаны с использованием метода поверхностных избытков Гиббса, распространенного на наноразмерные объекты, и локально-координатного приближения. Было установлено, что ε уменьшается с уменьшением размера наночастиц, а с ростом размера асимптотически приближается к значению ε_∞ , отвечающему объемной фазе соответствующего металла. В данной работе было уточнено положение эквимолекулярной разделяющей поверхности и уточнены значения указанных выше характеристик ИК нанокластеров. В результате сделан вывод, что размерная зависимость ε является гораздо менее выраженной, чем мы полагали ранее [1].

В [1] термодинамическое рассмотрение было дополнено методом Гиббса в сочетании с МД экспериментом. Такая методология была реализована при нахождении удельной поверхностной энергии металлических наночастиц ε на примере наночастиц Pt. В данной работе оценки были проведены для наночастиц Ag, содержащих от 300 до 8000 атомов. Мы исходили из определяющего соотношения метода Гиббса

$$\varepsilon = (u - u^{(\infty)})N/\omega = \tilde{\rho}^{(\infty)}(u - u^{(\infty)})r_e/3, \quad (1)$$

где $u = U/N$ и $u^{(\infty)} = U^{(\infty)}/N$ – удельные (в расчете на атом) внутренние энергии (потенциальные вклады в нее) для наночастицы и фазы сравнения, соответственно, $\tilde{\rho}^{(\infty)} = N/V^{(\infty)}$ – плотность объемной фазы сравнения, r_e – радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности, определяемый из соотношения $N = \tilde{\rho}^{(\infty)}(4/3)\pi r_e^3$ ($\tilde{\rho}^{(\infty)}$ – плотность числа атомов).

Для выбранных нами температур 600, 750 и 900 К фаза сравнения отвечает твердому состоянию Ag, поскольку температура плавления объемной фазы равна $T_m^{(\infty)} = 1235$ К, а для температуры 1300 К – заведомо жидкому состоянию. В соответствии с формулой

$$u = u^{(\infty)} + AN^{-1/3}, \quad (2)$$

следующей из соотношения (1), удельную поверхностную энергию ε можно найти из коэффициента наклона $A = 4,83 \tilde{\rho}^{-2/3} \varepsilon$ зависимости u от $N^{-1/3}$. Если ε не зависит от размера наночастиц, то формуле (2) будет отвечать

прямая в координатах u и $N^{-1/3}$. В указанном выше интервале значений N все зависимости $u(N^{-1/3})$ действительно являются близкими к линейной, что согласуется с теоретическими предсказаниями [2]. Расчетные значения удельной поверхностной энергии ε наночастиц Ag представлены в таблице.

Таблица

Оценка удельной поверхностной энергии ε для наночастиц Ag по зависимости $u(N^{-1/3})$.

T, K	Состояние	$A, 10^{-19}$ Дж	$\varepsilon, \text{мДж/м}^2$	$\varepsilon_{\infty}, \text{мДж/м}^2$ [3]
600	s	1,68	835	1649
750	s	1,84	902	
900	s	1,93	940	
1300	l	1,24	690	1074

Из таблицы видно, что найденные значения ε меньше по величине, чем макроскопические экспериментальные значения ε_{∞} , но согласуются с ними по порядку величины. Вполне естественно, что удельная избыточная поверхностная энергия наночастиц (при $T = 1235$ К) ниже, чем для твердых наночастиц. Однако, неожиданным оказалось, что поверхностная энергия твердых наночастиц возрастает с ростом температуры. Это касается также результатов, полученных нами ранее для наночастиц Pt [2] и наночастиц Au [4].

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

Список литературы:

1. Самсонов В.М., Васильев С.А., Талызин И.В., Небывалова К.К., Пуйтов В.В. // Журнал Физической Химии. 2023. Т. 97. № 8. С. 1167.
2. Samsonov V.M., Vasilyev S.A., Nebyvalova K.K. et al. // Journal of Nanoparticle Research. 2020. V. 22. I. 6. Art. no. 247.
3. Alchagirov A.B., Alchagirov B.B., Taova T.M., Khokonov Kh.B. // Transactions of JWRI (Joining and Welding Research Institute). 2001. V. 30. Special Issue. P. 287.
4. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Puytov V.V. et al. // J. Chem. Phys. 2022. V. 156. I. 21. art.no. 214302.

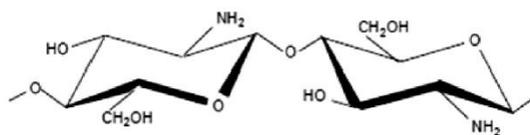
ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ Cu(II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ХИТОЗАНОМ

Никифорова Т.Е.¹, Михайлова Е.Л.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново
e-mail: tatianaenik@mail.ru

Разработка новых сорбционных материалов для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод является актуальной задачей. В настоящее время большой интерес вызывают биосорбенты на основе хитозана в связи с его доступностью, отсутствием токсичности, биоразлагаемостью, а также хорошими сорбционными свойствами, обусловленными наличием amino- и гидроксильных групп в структуре полисахарида, выступающими в качестве активных сорбционных центров. Хитозан – линейный полукристаллический полисахарид, получаемый в результате деацетилирования хитина, представляет собой неразветвленную цепь, состоящую из β - (1 \rightarrow 4) -2-амино-2-дезоксид-*D*-глюкановых остатков.

Недостатком хитозана является низкая устойчивость при pH < 6. Поэтому большое число работ посвящено созданию сорбентов на его



хитозан

основе с повышенной стойкостью в кислых средах, что достигается за счет сшивания глутаровым альдегидом, эпихлоргидрином и др. Повысить эффективность хитозана как сорбента можно за счет прививки сорбционно-активных групп, а также путем нанесения полисахарида на носители с развитой поверхностью [1-3].

Целью работы явилась разработка эффективного сорбента на основе хитозана для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов.

Экспериментальная часть. Композиционный сорбент был получен путем смешения геля хитозана в уксусной кислоте, сшитого эпихлоргидрином, с гелем желатина, экстрактом чая и порошком активированного угля. Приготовленную смесь по каплям вводят в раствор гидроксида натрия концентрацией 1 М при постоянном перемешивании. Образовавшиеся композитные микросферы выдерживают в этом растворе в течение 4 часов и промывают дистиллированной водой до нейтрального pH. Аналогично были получены гранулы чистого хитозана из геля хитозана, сшитого эпихлоргидрином. Для определения сорбционных характеристик гранул хитозана и композита на его основе исследовали кинетику и равновесие сорбции ионов Cu(II) в гетерофазной системе «водный раствор сульфата меди – сорбент». Концентрацию ионов Cu(II) в растворе CuSO₄ до и после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе 210VGP.

Результаты и их обсуждение. На основании данных кинетического эксперимента было установлено, что кинетика сорбции ионов меди

исследуемыми сорбентами наиболее точно описывается моделью кинетики псевдо-второго порядка. Изотермы сорбции ионов Cu(II) хорошо описываются в рамках модели Ленгмюра. В результате обработки экспериментальных изотерм в линейной форме уравнения Ленгмюра были определены максимальные сорбционные емкости гранул чистого хитозана и композита на его основе, которые составили 1,9 и 17,8 моль/кг, соответственно. Резкий рост сорбционной емкости полученного композиционного сорбента можно объяснить появлением в его структуре новых функциональных групп и увеличением площади удельной поверхности за счет включения в состав композита активированного угля. Содержащаяся в экстракте чая дубильная кислота легко окисляется на воздухе с образованием фенол-хиноновой структуры. Между хиноновыми группами окисленной дубильной кислоты и аминогруппами хитозана и желатина происходит реакция образования основания Шиффа, что можно представить в виде схемы, отражающей связи в полученном композите (рис. 1).

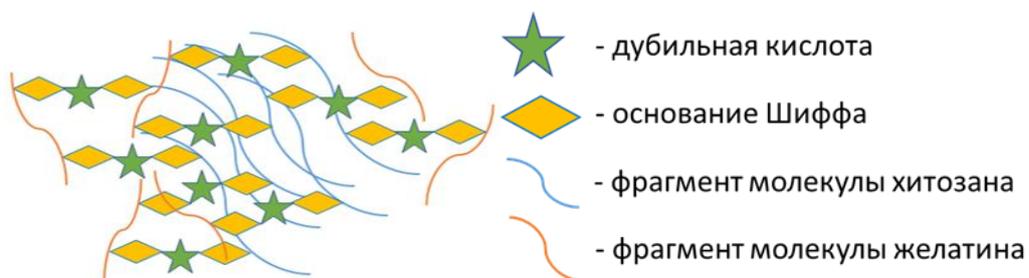


Рис. 1. Схема связей в полученном композите на основе хитозана

Вывод. В данной работе разработан композиционный сорбент на основе хитозана для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов, содержащий в своем составе желатин, экстракт чая и активированный уголь и превосходящий по сорбционной емкости гранулы чистого хитозана почти на порядок. Полученный результат объясняется появлением в структуре сорбента новых функциональных групп и увеличением площади удельной поверхности.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)

Список литературы:

1. Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Islyaikin M.K. // Canadian Journal of Chemistry. 2019. V. 97. P. 621–628.
2. Фуфаева В.А. Никифорова Т.Е., Разговоров П.Б., Игнатъев А.А. // Экология и промышленность России. 2022. Т. 26. № 12. С. 22–27.
3. Никифорова Т.Е., Габрин В.А., Разговоров П.Б. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59. № 3. С. 231–243.

КОНКУРЕНЦИЯ РАЗЛИЧНЫХ МЕХАНИЗМОВ ПЕРВИЧНОГО АКТА ГАЗОФАЗНОГО МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ТЕРМОРАЗЛАДА ДИНИТРОАНИЛИНОВ*

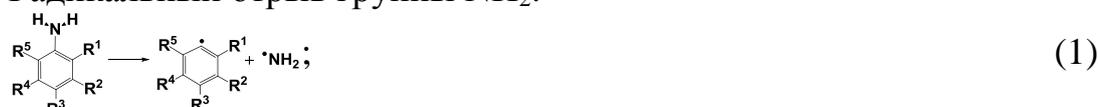
Николаева Е.В., Чачков Д.В., Храповский Г.М.

Казанский национальный исследовательский технологический университет

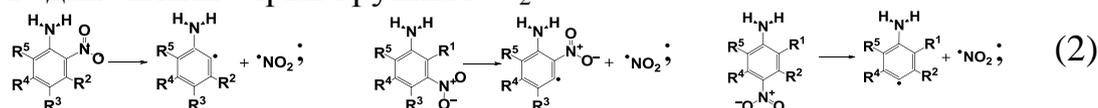
e-mail: nikol_ek@mail.ru

С использованием квантово-химического метода функционала плотности B3LYP/6-31+G(2df,p) изучены различные альтернативные механизмы первичного акта газофазной мономолекулярной термодеструкции 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- и 3,5-динитроанилинов (активационные параметры реакций приведены в табл. 1):

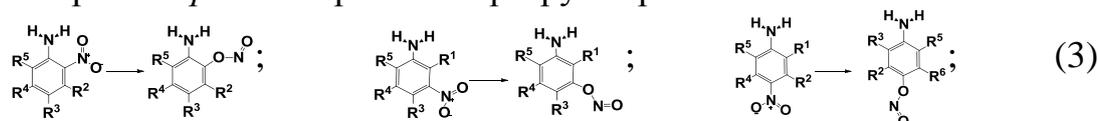
1. Радикальный отрыв группы NH₂:



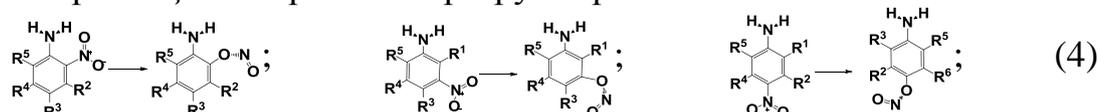
2. Радикальный отрыв группы NO₂:



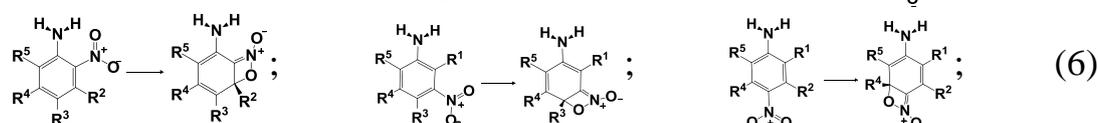
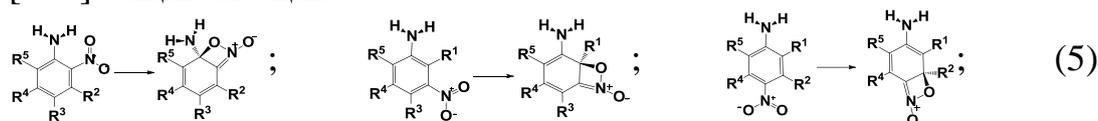
3. Нитро → *транс*-нитритная перегруппировка:



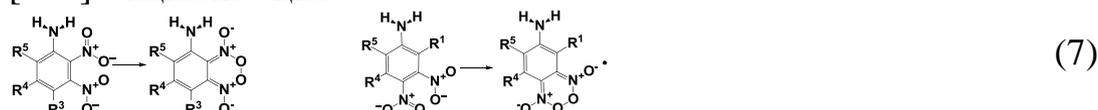
4. Нитро → *цис*-нитритная перегруппировка:



5. [6+4]-бициклизации:



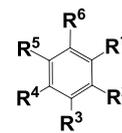
6. [6+5]-бициклизация:



Для динитроанилинов, у которых амино и нитрогруппы имеют *орто*-расположение (2,3-, 2,4-, 2,5- и 2,6-динитроанилины) возможна реализация механизма сигматропного сдвига атома водорода от водородсодержащего заместителя к кислороду нитрогруппы с образованием их *аци*-форм:



Таблица 1 – Активационные параметры (АП) – энтальпии активации (ΔH^\ddagger , кДж/моль), предэкспоненциальные множители (lgA, л.е.) альтернативных реакций первичного акта газофазного мономолекулярного термораспада 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4 и 3,5-динитроанилинов (B3LYP/6-31+G(2df,p))^{a)}



Соединение	R ⁿ		N	АП	Проц. (1)	N	АП	Процесс									
	NH ₂	NO ₂						(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)			
2,3-динитроанилин (R ³ = R ⁴ = R ⁵ = H)	R ⁶	R ¹ , R ²	R ⁶	ΔH^\ddagger	439.3	R ¹	ΔH^\ddagger	251.1	237.1	-	222.7	215.3	299.6	169.1			
				lgA	-	R ²	ΔH^\ddagger	234.2	222.3	-	240.1	232.2					
							lgA	-	R ²	ΔH^\ddagger	287.0	259.6	285.4	251.8	232.1		177.3
							lgA	-	R ³	ΔH^\ddagger	289.9	273.5	-	222.7	253.2		
2,4-динитроанилин (R ² = R ⁴ = R ⁵ = H)	R ⁶	R ¹ , R ³	R ⁶	ΔH^\ddagger	454.2	R ¹	ΔH^\ddagger	287.0	259.6	285.4	251.8	232.1		177.3			
				lgA	-	R ³	ΔH^\ddagger	289.9	273.5	-	222.7	253.2					
							lgA	-	R ³	ΔH^\ddagger	286.4	250.3	285.3	259.9	252.2		172.3
							lgA	-	R ⁴	ΔH^\ddagger	271.7	243.4	272.2	253.1	294.2		
2,5-динитроанилин (R ² = R ³ = R ⁵ = H)	R ⁶	R ¹ , R ⁴	R ⁶	ΔH^\ddagger	444.5	R ¹	ΔH^\ddagger	286.4	250.3	285.3	259.9	252.2		172.3			
				lgA	-	R ⁴	ΔH^\ddagger	271.7	243.4	272.2	253.1	294.2					
							lgA	-	R ⁴	ΔH^\ddagger	281.6	252.1	280.2	248.2	216.2		185.1
							lgA	-	R ¹	ΔH^\ddagger	239.3	222.5	-	236.1	249.6	303.3	
2,6-динитроанилин (R ² = R ³ = R ⁴ = H)	R ⁶	R ¹ , R ⁵	R ⁶	ΔH^\ddagger	458.9	R ¹	ΔH^\ddagger	281.6	252.1	280.2	248.2	216.2		185.1			
				lgA	-	R ¹	ΔH^\ddagger	239.3	222.5	-	236.1	249.6	303.3				
							lgA	-	R ³	ΔH^\ddagger	255.5	241.5	-	213.4	224.8		
							lgA	-	R ³	ΔH^\ddagger	274.2	256.0	274.6	246.7	259.6		
3,4-динитроанилин (R ¹ = R ⁴ = R ⁵ = H)	R ⁶	R ² , R ³	R ⁶	ΔH^\ddagger	434.8	R ²	ΔH^\ddagger	239.3	222.5	-	236.1	249.6	303.3				
				lgA	-	R ³	ΔH^\ddagger	255.5	241.5	-	213.4	224.8					
							lgA	-	R ³	ΔH^\ddagger	274.2	256.0	274.6	246.7	259.6		
							lgA	-	R ²	ΔH^\ddagger	274.2	256.0	274.6	246.7	259.6		
3,5-динитроанилин (R ¹ = R ³ = R ⁵ = H)	R ⁶	R ² , R ⁴	R ⁶	ΔH^\ddagger	427.1	R ²	ΔH^\ddagger	274.2	256.0	274.6	246.7	259.6					
				lgA	-	R ²	ΔH^\ddagger	274.2	256.0	274.6	246.7	259.6					
							lgA	-	R ²	ΔH^\ddagger	274.2	256.0	274.6	246.7	259.6		
							lgA	-	R ²	ΔH^\ddagger	274.2	256.0	274.6	246.7	259.6		

^{a)} n – нумерация функциональных групп R; N – функциональная группа Rⁿ, по которой протекает реакция.

В результате исследования подтверждено, что наиболее вероятным первичным актом газофазного термического разложения *орто*-замещенных динитроанилинов (2,3, 2,4, 2,5 и 2,6) является их изомеризация в *аци*-формы (8): расчетные значения энтальпии активации для этих реакций имеют наименьшую величину среди альтернативных процессов первичного акта (табл. 1). Заметим, что по данным расчета сигматропный сдвиг атома водорода от атома азота группы NH₂ к атому кислорода группы NO₂ и поворот вновь образующейся связи HO в группе =N(O)OH для 2,3-, 2,4-, 2,5- и 2,6-динитроанилинов протекают в одну стадию (8).

При относительно высоких температурах при термодеструкции динитроанилинов, не имеющих в *орто*-расположении нитрогруппы (3,4- и 3,5-динитроанилины) будут конкурировать два процесса – радикальный распад (2) и нитро-*цис*-нитритная перегруппировка (4), имеющие близкие значения аррениусовских параметров. Увеличение аррениусовских параметров для процесса (4) вероятно связано с тем, что в переходном состоянии этой реакции значительно вытянута связь CN (более, чем 300 пм). При относительно низких температурах для 3,4- и 3,5-динитроанилинов наиболее энергетически выгодным первичным актом является [6+4]-бициклизация (5) для группы NO₂, расположенной в *пара*-положении к аминогруппе (табл 1.).

*Публикация посвящена памяти Шамова Александра Георгиевича (1951-2020).

**ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗ В
КРИСТАЛЛЕ ОЛИВИНА МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АТОМНО-
ЭМИССИОННОЙ МНОГОКАНАЛЬНОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ**
*Орехова Н.А.¹, Пухтеев А.О.¹, Харитончик Р.А.¹, Петрукевич П.В.¹,
Зажогин А.П.²*

¹Средняя школа №64, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, Минск, РБ

e-mail: zajogin_an@mail.ru

Оливин - широко распространенный минерал в ультраосновных и промежуточных вулканических и магматических породах (например, от базальта до андезита, шошонита, коматиита, бонинита, перидотита или габбро), представляющий различные тектонические условия. Например, в примитивном базальте океанских островов оливин является единственной кристаллизующейся фазой и, следовательно, основным индикатором ряда данных магматических процессов (фракционирование, перемешивание магмы, дегазация магмы, перенос магмы). Оливин также распространен во внеземных породах, например, на Луне. Фактически, ранняя история лунных пород выводится из кинетики затвердевания “океана магмы”, где оливин был первой фазой кристаллизации. Оливин также является первичной фазой в марсианском базальте, и его состав дает ключевую информацию об эволюции вулканизма на Марсе.

Кинетика кристаллизации оливина может предоставить количественную информацию о временных масштабах накопления и дифференциации магмы. Знание скоростей роста также имеет решающее значение для характеристики конкуренции между кинетикой роста и диффузии при переменных температурных условиях магмы. Повышение точности моделей скорости роста и морфологического развития оливина также может предоставить ценную информацию о скорости захвата расплавных включений, содержащих другие минералы, и их точности в сохранении исходного состава расплава. Если рост происходит быстро по сравнению с диффузионным восстановлением равновесия элементов в окружающем расплаве, могут образовываться пограничные слои, что ставит под угрозу интерпретацию состава включений в расплаве. Временные рамки формирования пограничных слоев также требуют надежных оценок темпов роста.

Вопрос о генезисе и составе родоначальных магм расслоенных интрузий до сих пор дискуссионен. Метод экспериментального исследования микровключений в минералах является перспективным подходом к решению этой проблемы. Оливин содержит многочисленные включения различного типа, включая расплавные. Однако только единичные из них могут быть отнесены к первичным [2].

Целью настоящей работы являлось изучение химического состава образца кристалла оливина. Оценку локального пространственного и

объемного распределения элементов проводили методом лазерной многоканальной спектрометрии, используя лазерный атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр LSS-1. Плавление вещества и возбуждение плазмы в спектрометре осуществляется излучением двухимпульсного лазера на АИГ+Nd³⁺ (модель LS2131 DM). Длительность импульсов ≈ 15 нс. Лазерное излучение фокусируется на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм. Энергия импульсов 35 мДж.

На рис. 1а приведена фотография кристалла оливина. Места воздействия серий сдвоенных лазерных импульсов на рис. 1б. На белой части есть видно небольшое вкрапление, имеющее черный цвет (точки 16-21)..



Рис. 1. а – снимок кристалла оливина, б – исследованная часть кристалла

На рис. 1б и 1в приведено послойное распределение Mg, Ca и Fe в указанных точках.

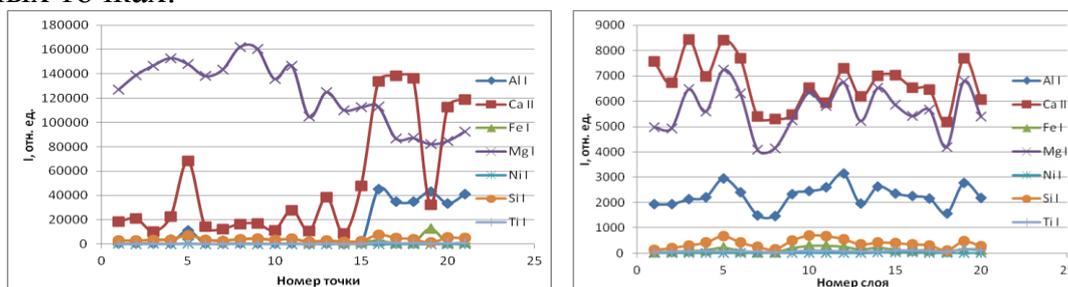


Рис. 2. Распределение элементов: а - в точках в исследованной части образца; б – послойное распределение элементов в 16 точке

При сравнении графиков на рис. 2а видно существенное отличие по распределению ряда элементов в исследованных областях кристалла. Химический состав вкрапления (точки 16-21) существенно отличается от большинства точек в белой области кристалла. В белой области можно отметить и точку 5. Наличие элементов в ней несколько напоминает аналогичное в точках 16-21. Можно сделать предположение, что в черной части присутствует вкрапление нового минерала. По-видимому, минерал относится к разновидности Са-содержащих оливинов [1].

1. Иванов А. В., Ярошевский А. А., Иванова М. А. Минералы метеоритов – новый каталог // Геохимия, 2019, Т. 64, № 8. С. 869–932.
2. Соловова И.П., Юдовская М.А., Борисовский С.Е., Зиновьева Н.Г. Термометрическое изучение микровключений в оливине массива уиткомст, трансвааль. // Конференция ВЕСЭМПГ-2017 – 112

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ НИТРИЛОВ И ИЗОНИТРИЛОВ

Орлов М.Ю.¹, Чернова Е.М.¹, Орлов Ю.Д.¹, Мирошниченко Е.А.²

¹Тверской государственной университет, г.Тверь

²ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

e-mail: Chernova.EM@tversu.ru

Изучение внутреннего строения химических соединений требует выделения в общей структуре молекулы отдельных элементов: атомов, групп атомов, фрагментов. Это возможно в рамках квантовой теории атомов в молекуле (QTAIM) [1], которая не только определяет границы атомов, но и позволяет вычислить для них некоторые параметры. В настоящей работе исследовано электронное строение гомологических рядов *n*-нитрилов и *n*-изонитрилов в рамках QTAIM и проведено сравнение влияния групп $-C\equiv N$ и $-N\equiv C$ на углеводородную цепь.

Оптимизация геометрии выбранных гомологов была проведена с помощью пакета Gaussian 03 [2] методом DFT с гибридным функционалом B3LYP в базисе 6-311++G(3df,3pd). Электронные интегральные характеристики атомов (Ω): заряд ($q(\Omega)$), объем ($V(\Omega)$), были рассчитаны посредством программы AIMALL [3]. Данные параметры отдельных «топологических» атомов были суммированы в соответствующие атомные группы CH_3 , CH_2 , $C\equiv N$ и $N\equiv C$. В таблице представлены параметры заряда групп и объема для соединений $CH_3(CH_2)_9C\equiv N$ и $CH_3(CH_2)_9N\equiv C$.

Таблица.

Заряды и объемы атомных групп $q(R)$ и $V(R)$ в соединениях $CH_3(CH_2)_9X$, $X=-C\equiv N$ и $-N\equiv C$

	$q(R)$, а.е.										
	CH_3	CH_2	X								
$C\equiv N$	-0,013	0,016	0,002	0,002	0,005	0,005	0,012	0,012	0,066	0,214	-0,319
$N\equiv C$	-0,013	0,015	0,002	0,002	0,004	0,004	0,014	0,010	0,067	0,524	-0,630
	$V(R)$, Å ³										
	$C\equiv N$	33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	23,1	22,7
$N\equiv C$	33,1	23,7	23,5	23,5	23,5	23,5	23,4	23,4	23,0	21,7	38,1

Индуктивный эффект в нитрилах и изонитрилах затрагивает ближайшие 4 группы CH_2 . Отметим, что группа $-N\equiv C$ оказывает больше влияние на ближайшую метиленовую группу, чем $-C\equiv N$. При этом заряд остальных возмущенных CH_2 , что в ряду нитро и изонитро практически (в рамках расчетной погрешности) совпадают.

Нитро- и изонитро-группы воздействуя на углеводородную цепь приводят к существенному изменению объемов двух ближайших CH_2 групп и незначительному изменению объемов последующих двух CH_2 . Отметим, что параметры групп CH_3 и CH_2 не подверженных влиянию нитро и изонитро групп совпадают с параметрами групп углеводородных цепей.

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

DFT РАСЧЕТ НАТРИЕВОЙ СОЛИ ЦЕФОТАКСИМА

Павлов А.В., Кузнецова А.А., Алексеев В.Г.

Тверской государственной университет, Тверь

e-mail: sanya.pavlov.01@mail.ru

Цефотаксим – лекарственное средство, полусинтетический антибиотик группы цефалоспоринов III поколения, широкого спектра действия, для парентерального введения, используемый для лечения ряда бактериальных инфекций. Молекула цефотаксима интересна тем, что содержит карбонильные группы (рис. 1,2), которые дают несколько близко расположенных интенсивных полос поглощения в ИК спектре. При этом отнесение каждой полосы к определённой группе достаточно затруднительно. Ранее было показано, что решение этой задачи может быть найдено с помощью квантово-химического расчёта структуры исследуемой молекулы и её ИК спектра методом DFT [1].

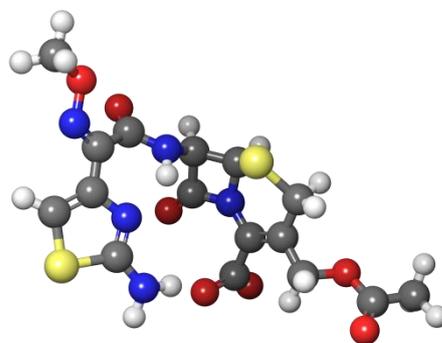
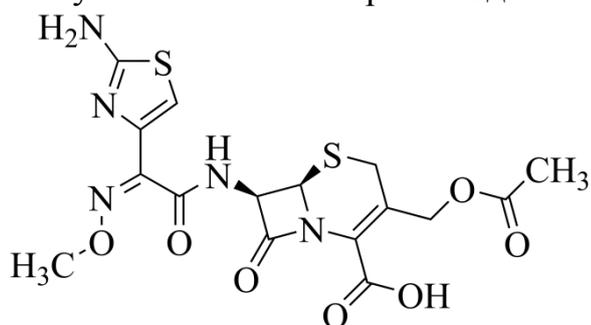


Рис. 1. Структурная формула цефотаксима. Рис. 2. Модель аниона цефотаксима.

Экспериментальный спектр натриевой соли цефотаксима (рис. 3) был записан с помощью прибора Vertex 70 для образца в виде таблетки с KBr.

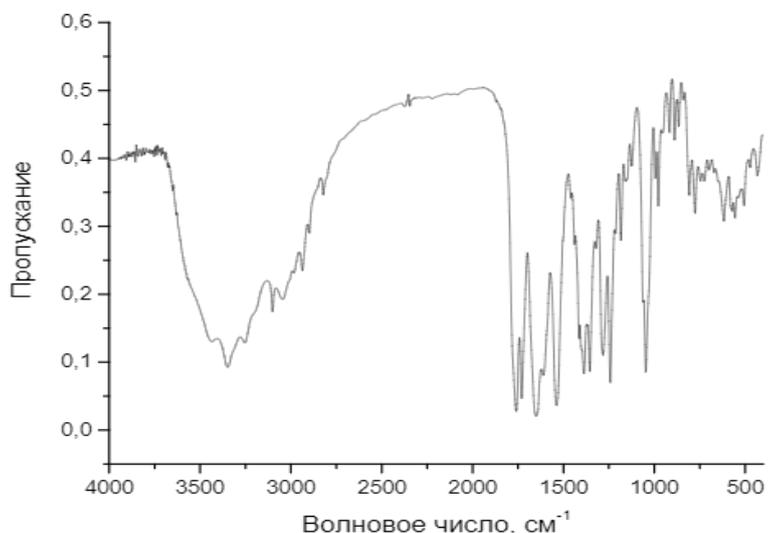


Рис. 3. Экспериментальный спектр натриевой соли цефотаксима.

Полученные значения волновых чисел, представленные в таблице, хорошо согласуются с литературными данными [2].

Расчёт геометрии аниона цефотаксима и его ИК спектра был проведён методом DFT / BLYP-D3 / 6-31G**++ с использованием программы Jaguar. Квантово-химический ИК спектр (рис. 4) а также результаты соотнесения представлены ниже.

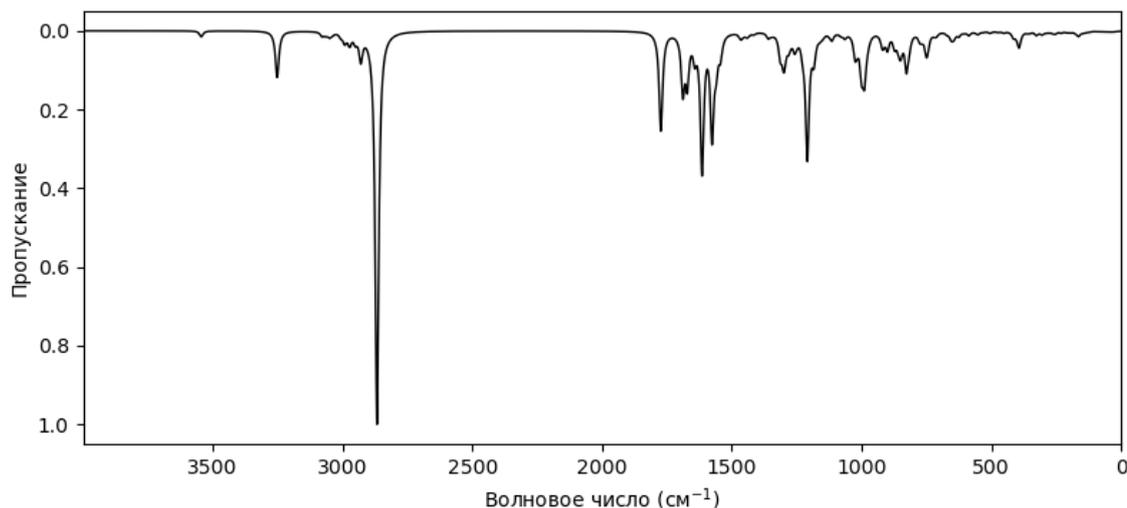


Рис. 4. ИК спектр аниона цефотаксима, полученный в результате квантово-химического расчёта.

Таблица. Волновые числа полос поглощения в ИК спектре натриевой соли цефотаксима.

Колебание	Волновое число, см ⁻¹		
	Экспериментальные данные	Литературные данные	DFT расчёт
$\nu(\text{C}=\text{O})$ β -лактам	1759	1759	1773
$\nu(\text{C}=\text{O})$ сложный эфир	1730	1730	1688
$\nu(\text{C}=\text{O})$ амид	1649	1647	1671
$\nu(\text{C}(\text{O})\text{O})_{\text{as}}$	1610	1608	1614

Список литературы:

1. ИК спектр натриевой соли цефуроксима: экспериментальные данные и DFT расчёт – Кузнецова А.А., Алексеев В.Г. // «Современная химическая физика» XXXIII Симпозиум. Сборник тезисов. Туапсе, 24 сентября - 4 октября 2021 года. С. 256.
2. Green Method for Quantification of Sodium Cefotaxime in Lyophilized Powder by Infrared Spectroscopy – L.P. Consortti, H.R.N. Salgado // Journal of Pharmaceutical Sciences & Emerging Drugs. – 2017. – V. 5. – №1. – P. 6.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СТАЛИ Р91 МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

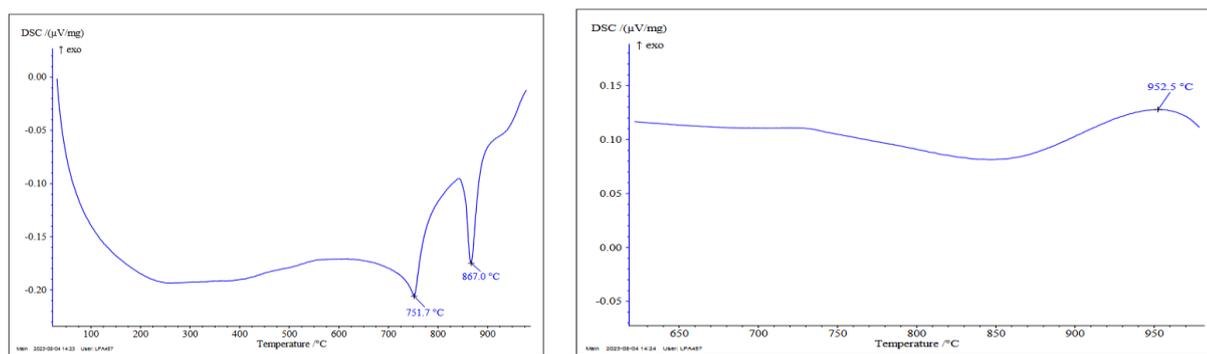
Пантелеенко Ф.И., Миньков А.Л.

Белорусский национальный технический университет, г. Минск,
Беларусь

e-mail: panteleyenkofi@tut.by

Сталь Р91 относится к классу мартенсито-ферритных сталей с высокой теплостойкостью при температурах 600-650°C. На данный момент нет точных данных по температурам фазовых превращений от 1000°C до 25 °С. Целью данного исследования было определение температур Ас1, А2, Ас3, Ar1, Ar3 в зависимости от скорости нагрева и охлаждения, а также определение тепловых эффектов при фазовых превращениях.

Исследования проводились методом *дифференциальной сканирующей калориметрии* (ДСК) в интервале температур 20–1000 °С в инертной среде на приборе DSC 404 F3 Regasus фирмы Netzsch (Германия). Погрешность измерения составляла $\pm 0,1$ °С при скорости нагрева и охлаждения от 1 до 100°C в минуту.



а)

б)

Рисунок 1. ДСК кривые при скорости нагрева а) и охлаждения б) 40°C в минуту

Результаты исследования методом ДСК показали:

- 1) Скорость нагрева, как и скорость охлаждения незначительно влияют на А2 (точка Кюри), т.к. это фазовое превращение 2-го рода.

Таблица 1. Зависимость точки Кюри и теплового эффекта фазового превращения от скорости нагрева и охлаждения:

Нагрев/охлаждение	Точка Кюри, °С	Тепловой эффект, Дж/г
Нагрев 1°C/мин	745,3	-1,04
Охлаждение 1°C/мин	742,3	2,32
Нагрев 5°C/мин	747,4	-15,5
Охлаждение 5°C/мин	740	16,56
Нагрев 20°C/мин	746,4	-5,8
Охлаждение 20°C/мин	736,2	1,14
Нагрев 40°C/мин	751,7	-50,7
Охлаждение 40°C/мин	732	8,28

Нагрев 60°C/мин	753,1	-65,6
Охлаждение 60°C/мин	729,2	14,8
Нагрев 100°C/мин	754,4	-78,4
Охлаждение 100°C/мин	726,6	23,4

2) Определены температуры Ac1, Ac3, Ar1, Ar3 и тепловые эффекты при различных скоростях нагрева и охлаждения.

Таблица 2. Зависимость температур Ac1, Ac3, Ar1, Ar3 и тепловых эффектов от скорости нагрева и охлаждения:

Нагрев/охлаждение	Точка Ac1, °C	Точка Ac3, °C	Точка Ar1, °C	Точка Ar3, °C	Тепловой эффект при нагреве, Дж/г	Тепловой эффект при охлажд., Дж/г
Нагрев, Охлаждение 1°C/мин	832	853	Не обнаружена	Не обнаружена	-5,8	-
Нагрев, Охлаждение 5°C/мин	837,7	869	Не обнаружена	Не обнаружена	-21,42	-
Нагрев, Охлаждение 20°C/мин	845	885	Не обнаружена	Не обнаружена	-20,7	-
Нагрев, Охлаждение 40°C/мин	847	889	828	883	-103,7	-20,7
Нагрев, Охлаждение 60°C/мин	848,8	892	822	875	-160,2	-28,5
Нагрев, Охлаждение 100°C/мин	842	895	816	868	-180,4	-30,6

3) Обнаружено, что при охлаждении, в интервале температур от 980-950°C происходит экзотермическая реакция с различным тепловым эффектом. При том, что тепловой экзотермический эффект тем выше, чем больше скорость охлаждения. По нашему мнению, вероятно, образуется термодинамически устойчивое соединение карбонитрида ванадия или ниобия.

РОЛЬ КАТАЛИЗАТОРА В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДИГИДРОПИРИМИДИНОВ

Петров М.Р.

Тверской государственной университет, Тверь

e-mail: europemaxim@gmail.com

На данный момент разработано множество методик для получения гетероциклических соединений по реакции Биджинелли. В них изменяются исходные реагенты и их соотношения, варьируются катализаторы и растворители. Авторы предлагают различные растворители, условия, способствующие высокому выходу продукта взаимодействия. В качестве катализаторов применяют как классические кислоты, так и инновационные ионные жидкости. Важнейшее направление модификации, отвечающее современным тенденциям в науке — использование «зелёных» реагентов при проведении синтеза.

Одни из таких «зелёных» реагентов — ионные жидкости, представляющие собой низкотемпературные ($T_{пл} < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) расплавы солей. Ионные жидкости привлекают внимание научного сообщества, благодаря своим уникальным свойствам, таким как нелетучесть, малотоксичность, термическая и химическая устойчивость.

Ионные жидкости могут применяться в качестве катализаторов. В данной работе были проведены исследования влияния *N*-метил-2-пирролидон гидросульфата и *N*-метил-2-пирролидон перхлората на время синтеза и выход продукта реакции. В отличие от классической реакции Биджинелли, катализируемой кислотами Льюиса или Брэнстеда, время синтеза в которой составляло 15–20 часов, применяемая методика позволила снизить время синтеза до 1 часа и увеличить выходы с 20–50 % до 81–94%. При этом в реакции не использовались растворители, нагрев осуществлялся до 75–80 °С.

Таблица

Влияние катализатора на выход продукта реакции

Катализатор	Реагенты	Выход, %
<i>N</i> -метил-2-пирролидон гидросульфат	ацетилацетон, мочеви́на, бензальдегид	94
	ацетоуксусный эфир, мочеви́на, бензальдегид	85
<i>N</i> -метил-2-пирролидон перхлорат	ацетилацетон, мочеви́на, бензальдегид	89
	ацетоуксусный эфир, мочеви́на, бензальдегид	81

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СФЕРОЛИТОВЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

*Пронин И.П.¹, Сергеева О.Н.², Старицын М.В.³, Сенкевич С.В.¹,
Каптелов Е.Ю.¹, Пронин В.П.⁴*

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, С.-Петербург

²Тверской государственный университет, Тверь

³ЦНИИ Конструкционных материалов «Прометей» им. И.В. Горынина,
Курчатовский институт, С.-Петербург

⁴Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
С.-Петербург

e-mail: Petrovich@mail.ioffe.ru

Поликристаллические соединения со сферолитовой микроструктурой широко распространены в природе [1]. Синтезированные квазидвумерные соединения, характеризующиеся сферолитовой микроструктурой практически круглой формы, представлены максимально широко как среди органических, так и неорганических соединений [2]. Одной из разновидностей сферолитов являются тонкопленочные радиально-лучистые структуры, которые, в частности, образуются при твердотельной кристаллизации фазы перовскита из аморфной фазы в тонких сегнетоэлектрических пленках цирконата-титаната свинца (ЦТС) [3-4]. Целью настоящей работы являлось изучение особенностей микроструктуры и физических свойств таких пленок, которые до настоящего времени практически не исследовались.

В работе представлены результаты исследования тонких пленок ЦТС, сформированных двухступенчатым методом ВЧ магнетронного распыления на платинированной кремниевой подложке при варьировании размеров сферолитовых блоков в диапазоне от 10–15 до 35–45 мкм. В качестве

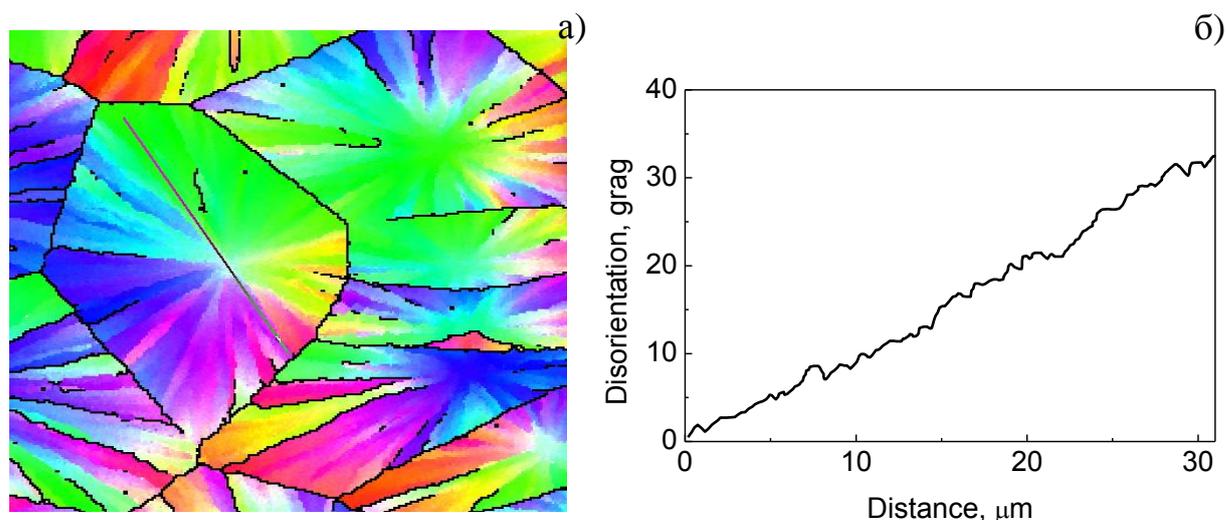


Рис. 1. Карта кристаллографических ориентаций ростовых осей относительно нормали к поверхности (а) и угол поворота ростовой оси вдоль сплошной линии (б). Цветовая гамма соответствует выходам различных ростовых осей.

методов исследования использовались рентгеноструктурный фазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика (СМП), методы измерения диэлектрических параметров.

Исследования показали, что с увеличением размера сферолитовых блоков наблюдается:

- скачок параметра псевдокубической решетки;
- в пределах отдельных лучиков линейный поворот ростовой оси при радиальном росте (рис. 1);
- увеличение скорости поворота ростовых осей;
- появление новых незамкнутых большеугловых границ в блоках;
- радиально ориентированная латеральная поляризация (рис. 2);
- нелинейная зависимость самополяризации;
- нелинейная зависимость остаточной поляризации, полученной при переключении пленки в сильных полях.

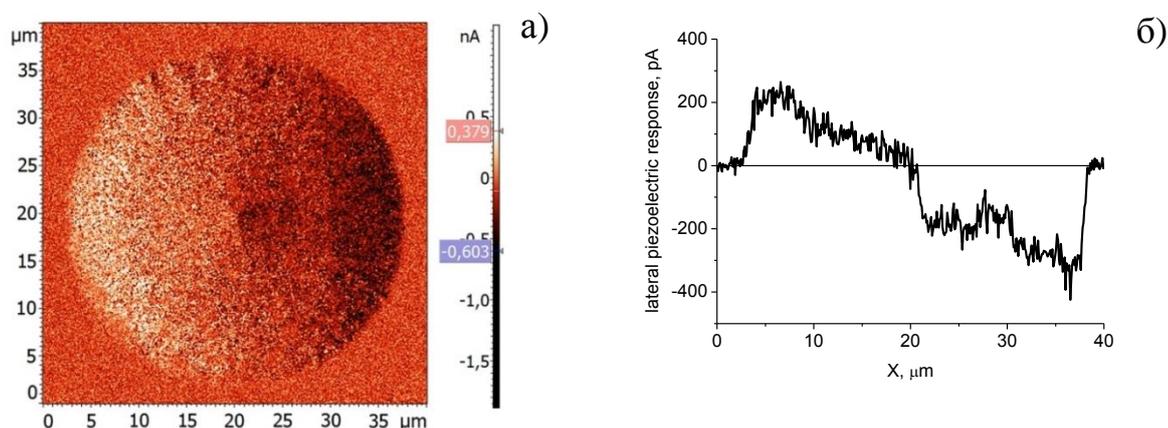


Рис. 2. СМП изображение латерального пьезоотклика сферолитового островка в окружающей матрице низкотемпературной пирохлорной фазы (а) и диаметральное распределение сигнала (б).

Анализ полученных результатов показал, что они коррелируют с данными, полученными ранее при исследовании сферолитовых тонких пленок ЦТС методом генерации второй гармоники [5]. Причины наблюдаемых эффектов вызваны действием радиальных механических напряжений, обусловленных кристаллизацией фазы перовскита.

Работа поддержана внутренним грантом РГПУ им. А.И. Герцена, № 25 ВН.

Список литературы:

1. Кантор Б.З.. Беседы о минералах. М. Астрель, 1997. 216 с.
2. Shtukenberg A.G., Punin Y.O., Gunn E., Kahr B. // Chemical Review. 2012. V. 112. № 3. 1805
3. Alkoy E.M., Alkoy S., Shiosaki T. // Ceram. Intern. 2007. V. 33. 1455.
4. Pronin V.P., Dolgintsev D.M., Osipov V.V., Pronin I.P., Senkevich S.V., Kaptelev E.Yu. . // Conf. Ser.: Mater. Sci. @ Engin. 2018. V. 387. 012063.
5. Елшин А.С., Пронин И.П., Сенкевич С.В., Мишина Е.Д. // Письма в ЖТФ. 2020. Т.46. № 8. С.32-35.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ ПАТТЕРНЫ БИФУРКАЦИЙ ПРИ СПЕКАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

*Пуйтов В.В., Романов А.А., Талызин И.В., Самсонов В.М. **

Тверской государственной университет (г. Тверь, Россия)

e-mail: samsonoff@inbox.ru

Обычно применительно к наночастицам термины «коалесценция» и «спекание» используются как синонимы. В [1] нами было предложено различать эти явления, поскольку они характеризуются различными механизмами. Однако вблизи температуры плавления наночастиц дифференцировать коалесценцию и спекание действительно затруднительно. В некотором диапазоне температур, лежащим ниже температуры плавления исходных наночастиц, нами было обнаружено явление бифуркации [1]: при одном и том же исходном макросостоянии возможно как полное слияние наночастиц (коалесценция), так и сценарий, который следует интерпретировать как спекание [2]. При этом вероятность коалесценции линейно возрастает с ростом температуры от 0% в начале указанного диапазона температур до 100% в конце этого диапазона. Величина этого бифуркационного диапазона температур, по всей видимости, зависит от размера исходных наночастиц и от числа компонентов, входящих в состав наночастиц. На первом этапе, были проведены МД эксперименты с использованием рекурсивного метода поэтапной детализации, суть которого изложена в [2].

При исследовании процессов спекания/коалесценции наночастиц разных металлов Ni – Pd и Ni – Pt с малым количеством атомов – 561 атом на каждую наночастицу - было выявлено два диапазона критических температур: 1) нижний диапазон от температуры несколько ниже температуры плавления самого легкоплавкого компонента Ni до температуры, при которой легкоплавкий компонент полностью расплавлен, а более тугоплавкий Pd или Pt ещё сохраняет кристаллическую структуру; 2) верхний диапазон расположен несколько выше, для выявления границ которого потребовался анализ кристаллической структуры системы спекаемых наночастиц, выполненный с помощью программы Ovito. Диапазоны накладываются друг на друга, образуя объединённый диапазон.

Таким образом, с ростом количества компонентов системы увеличивается число возможных состояний. Для двухкомпонентной системы возможны три состояния: 1) кристалл + кристалл; 2) жидкость + кристалл; 3) жидкость + жидкость. В данной работе решалась задача дифференциации между указанными состояниями.

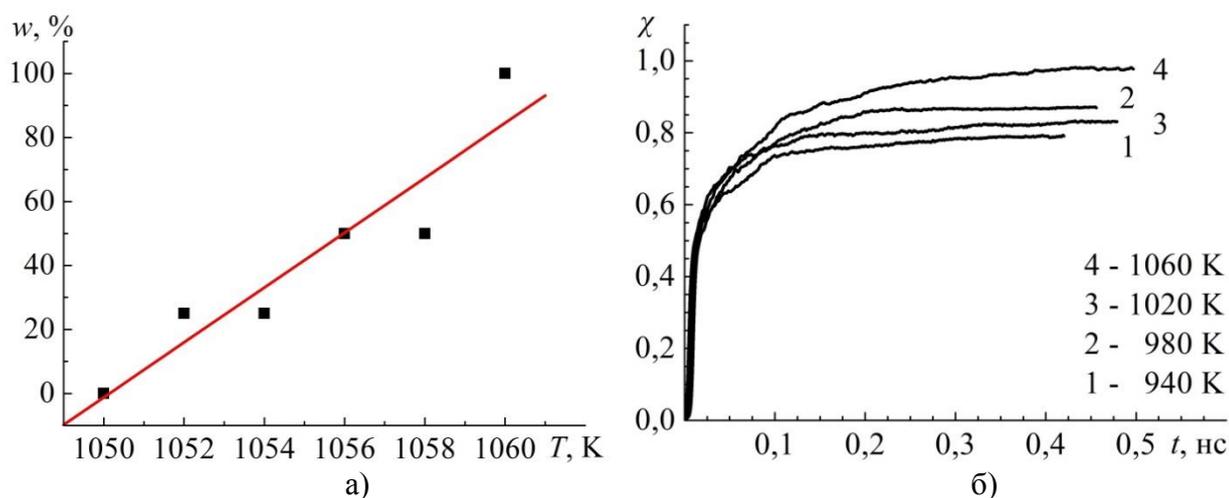


Рис. 1. Зависимость вероятности коалесценции одинаковых сферических наночастиц золота Au₃₀₀₉₃ от температуры T с точностью $\pm 12,5\%$ (а) и зависимости коэффициента усадки χ от времени t для разных температур спекаемых наночастиц: систем икосаэдр Ni₅₆₁ – кубооктаэдр Pd₅₆₁ и икосаэдр Ni₅₆₁ – кубооктаэдр Pt₅₆₁ (б).

Коэффициент усадки определялся по формуле $\chi = 1 - L/L_0$, где L – расстояние между центрами масс спекаемых наночастиц, а L_0 – то же, но для момента времени, отвечающего соприкосновению исходных наночастиц.

Таблица 1. Сводная таблица для бифуркационного диапазона температур и температуры плавления систем из двух спекаемых частиц.

Вид системы	T_{\min} , К	T_{\max} , К	T_m , К
Сфера Au ₃₀₀₉₃ – сфера Au ₃₀₀₉₃	1050	1060	1064
Икосаэдр Ni ₅₆₁ – кубооктаэдр Pd ₅₆₁	1000	1200	1260
Икосаэдр Ni ₅₆₁ – кубооктаэдр Pt ₅₆₁	900	1100	1150

В таблице T_{\min} – нижняя граница диапазона, T_{\max} – верхняя граница, T_m – температура плавления результирующего агломерата.

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

Список литературы:

1. Samsonov V. M., Talyzin I. V., Puytov V. V. et al. // Journ. Chem. Phys.. 2022. №156. P. 214302.
2. Пуйтов В.В., Романов А.А., Талызин И.В., Самсонов В.М. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. №4. С.686-693.

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Рихмайер А.М.¹, Чернова Е.М.², Рихмайер М.А.³

¹Тверской государственный университет, Тверь

e-mail: amrihmayer@yandex.ru

В современной схемотехнике всё большую популярность приобретают полупроводники на основе органических соединений. Благодаря их особенностям, которые включают в себя широкий спектр свойств, органические полупроводники представляют собой перспективную альтернативу классическим полупроводникам на основе кремния.

Самыми простыми органическими полупроводниками являются сопряжённые полимеры, например – полиацетилен $[CH = CH]_n$, в котором чередуются одинарные и двойные углерод-углеродные связи (Рис. 1).

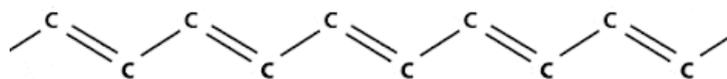


Рисунок 1. Чередующиеся двойные и одинарные связи в цепи полиацетилена

Теоретическое исследование электронного строения в рамках теории функционала плотности полимеров, в которых $n > 10000$, осложнено большим количеством входящих в него атомов. Поэтому было принято решение рассмотреть первичные мономеры цепи полиацетилена.

Проводилось огромное количество экспериментальных исследований для полимеров данного вида. Анализ литературы показывает, что ширина запрещённой зоны нейтрального транс-полиацетилена зависит от метода получения и находится в интервале 2.0 – 1.4 эВ[3]. Стоит отметить, что такой широкий спектр экспериментальных значений возникает из-за нахождения в полиацетилене молекул или их фрагментов с различной E_g . Это обусловлено кристаллической структурой и морфологией данного полимера, а так же содержанием конформационных и химических дефектов. Однако для первичных мономеров будет наблюдаться ярко выраженная зависимость от длины цепи.

В нашем исследовании был рассмотрен ряд первичных цепей полимера $[CH = CH]_n$: C_2H_4 , C_4H_6 , C_6H_8 , C_8H_{10} , $C_{10}H_{12}$, $C_{12}H_{14}$, $C_{14}H_{16}$, $C_{16}H_{18}$, $C_{18}H_{20}$, $C_{20}H_{22}$, $C_{22}H_{24}$. Оптимизация геометрии молекул была проведена с помощью пакета программ Gaussian 03[1] методом теории функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP в базисе 6-311++G(3df,3pd).

Значение ширины запрещённой зоны рассчитывалось на основании энергетического зазора между двумя основными состояниями молекулярных орбиталей – НОМО (высшая занятая молекулярная орбиталь) и LUMO (низшая незанятая молекулярная орбиталь)[2]:

$$E_g = E_{LUMO} - E_{НОМО}$$

Посредством пакета программ OriginPro 9.1 визуализирована зависимость значения ширины запрещённой зоны от количества звеньев цепи полиацетилена (Рисунок 1).

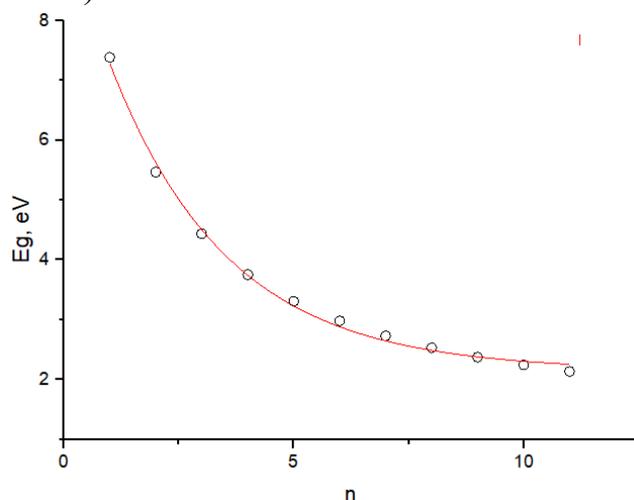


Рисунок 1. Зависимость ширины запрещённой зоны от количества первичных звеньев цепи полиацетилена

Используя встроенные математические функции анализа диаграмм OriginPro 9.1, смоделирована линия тренда, которая представляет собой геометрическое отображение средних значений теоретически полученных данных (Рисунок 1). Полученная диаграмма имеет вид экспоненты, описываемой формулой

$$E_g = E_{g0} + Ae^{Bn},$$

где $E_{g0} = 2,151$ эВ – асимптота полученной зависимости, отражающая минимальное значение ширины запрещённой зоны, n – количество звеньев цепи полиацетилена, $A = 7,589$, $B = -0,390$ – параметры функции.

Стоит отметить, что минимально полученное значение ширины запрещённой зоны первичных мономеров исследуемого соединения согласуется с экспериментальными данными. Это позволяет прогнозировать дальнейшее изменение E_g для полимеров с $n > 10000$.

Список литературы:

1. Frisch M.J. et al. Gaussian 09 Revision C.01 – Gaussian, Inc. WallingfordCT. – 2010.
2. Маманд Д. М., Расул Х. Х., Омер П. Х., Квадр Х. М. Теоретическое и экспериментальное исследование антрадифенина в различных растворах. Конденсированные среды и межфазные границы. 2022;24(2): 227–242.
3. Кобрянский В.М. Получение, структура и свойства низкодефектного полиацетилена. Высокомолекулярные соединения, серия Б, 1994, том 36, № 5, с. 881-894.

ОБЗОР МЕТОДОВ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ И ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРЕТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Родин С.В., Родина М.В., Орлов Ю.Д., Макаров В.В.

Тверской государственный университет, Тверь

e-mail: 68msta@mail.ru

В последние годы широко изучается технология сбора энергии с автономным питанием, которая может обеспечить дополнительное питание для беспроводных сенсорных сетей с низким энергопотреблением. Сборщик энергии может сократить использование традиционных источников питания от батарей и даже устранить проблему замены батарей в крупномасштабных сетях.

Одной из важнейших проблем в электростатических вибрационных сборщиках энергии (т.н. e-VEH системах) является необходимость внешнего смещения, в то время как электретный материал с квазипостоянным электрическим зарядом может использоваться для создания смещения поверхностного напряжения. Смещающее электрическое поле между неподвижной пластиной и подвижной контрольной массой обычно создается предварительно заряженным электретным слоем. Следовательно, стабильность заряда электретных материалов имеет решающее значение для общих характеристик e-VEH систем на основе электретов. Обычно выходная мощность e-VEH систем пропорциональна квадрату плотности поверхностного заряда электрета [1]. Водяной пар во влажной или высокотемпературной среде [2] вызывает серьезное снижение поверхностной плотности заряда.

Электретные материалы обычно делятся на два типа: неорганические (например, на основе SiO_2 или Si_3N_4) и органические (например, на основе полимеров). Неорганические материалы, такие как SiO_2 , обычно используются в качестве электретов, а защитные слои Si_3N_4 часто наносятся методом химического осаждения из паровой фазы для повышения стабильности заряда в среде с высокой влажностью [3]. Отжиг пакетированного электрета $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ при температуре около 650К может заметно улучшить стабильность удержания заряда [4]. Тонкопленочный электрет химического осаждения из заряженного парилена, имеет поверхностную плотность заряда высокого значения 3,69 мКл/м² [5].

Поверхностный потенциал можно улучшить с помощью добавок трисамидов бензол-1,3,5-трикарбоновой кислоты в электретах изотактического полипропилена (i-PP) за счет образования изолированных наноагрегатов, которые служат ловушками заряда. Стабильность заряда улучшилась за счет контроля степени кристалличности электрета путем смешивания полукристаллического i-PP и аморфного атактического полипропилена (a-PP) в подходящем соотношении [6]. Пористая пленка из поли(тетрафторэтилена) (ПТФЭ), имеющая гетерогенную структуру, может обеспечить улучшенную термическую стабильность имплантированных зарядов. Аморфный перфторированный полимер с концевой амидосилильной

группой (СУТОР STL-M) дает поверхностную плотность заряда $1,3 \text{ мКл/м}^2$. Легирование СУТОР STL-A анимосилановыми добавками приводит к образованию нанокластеров внутри электретных материалов, которые также обеспечивают области для захвата заряда. Следовательно, термическая стабильность и поверхностная плотность заряда электрета, усиленного добавками, заметно улучшаются. Новый электретный материал, с добавлением трис(2-аминоэтил)амин в СУТОР СТХ-А, дает стабильную плотность поверхностного заряда 4 мКл/м^2 в течение 400 часов. Эти передовые методы перспективны для разработки новых электретов на основе СУТОР с улучшенными зарядными характеристиками.

Дополнительно могут быть использованы простые подходы к обработке поверхности, такие как нанесение покрытия распылением, которые доказали свою эффективность для повышения стабильности заряда.

Список литературы:

1. Y. Suzuki, "Recent progress in MEMS electret generator for energy harvesting," IEEJ Trans. Electr. Electron. Eng., vol. 6, no. 2, pp. 101–111, 957 Mar. 2011.
2. H. Asanuma, H. Oguchi, M. Hara, R. Yoshida, and H. Kuwano, "Ferroelectric dipole electrets for output power enhancement in electrostatic vibration energy harvesters," Appl. Phys. Lett., vol. 103, no. 16, Oct. 2013, Art. no. 162901.
3. Z. Chen, Z. Lv, and J. Zhang, "PECVD SiO₂/Si₃N₄ double layers electrets on glass substrate," IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., vol. 15, no. 4, pp. 915–919, Aug. 2008.
4. Y. Naito and K. Uenishi, "Electrostatic MEMS vibration energy harvesters inside of tire treads," Sensors, vol. 19, no. 4, p. 890, Feb. 2019.
5. H.-W. Lo and Y.-C. Tai, "Parylene-based electret power generators," J. Micromech. Microeng., vol. 18, no. 10, Oct. 2008, Art. no. 104006.
6. N. Mohmeyer et al., "Additives to improve the electret properties of isotactic polypropylene," Polymer, vol. 48, no. 6, pp. 1612–1619, Mar. 2007.

**ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ И СТРУКТУРНЫЕ
ТРАНСФОРМАЦИИ В БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
НАНОЧАСТИЦАХ И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМАХ**

*Романов А.А., Самсонов В.М., Талызин И.В., Луцай А.В., Жигунов Д.В.,
Пуйтов В.В.*

Тверской государственный университет (г. Тверь, Россия)

e-mail: samsonoff@inbox.ru

Сегрегацией называют пространственное разделение компонентов бинарного или многокомпонентного сплава. Обычно имеется в виду поверхностная сегрегация одного из компонентов на поверхности объемного сплава или же в поверхностном слое микро- или наночастицы. Поверхностная сегрегация в наночастицах может выступать в качестве как желательного, так и нежелательного явления. В частности, предельным случаем выраженной поверхностной сегрегации является формирование наноструктур ядро-оболочка $A@B$. Поверхностная сегрегация выступает и в качестве фактора стабильности таких наночастиц. Например, спонтанная поверхностная сегрегация Au в бинарных наночастицах Au-Co способствует стабильности наноструктур ядро-оболочка $Co@Au$ [1,2], а поверхностная сегрегация Pd – фактором стабильности наноструктур $Pt@Pd$. В качестве противоположного примера негативной роли поверхностной сегрегации можно отметить, что, согласно [3], даже небольшая примесь Cr существенно изменяет свойства наночастиц Ni. В частности, примесь Cr позволяет понизить температуру Кюри магнитных наночастиц Ni-Cr до комнатной. Но сегрегация Cr к поверхности наночастиц препятствует проявлению этого эффекта.

К настоящему времени имеются противоречивые мнения, связанные с поверхностной сегрегацией в бинарных металлических наночастицах, включая наночастицы Pt-Pd. В частности, это касается противоречивых данных о размерной и температурной зависимостям сегрегации. Мы исследовали закономерности и механизмы поверхностную сегрегацию в наночастицах Au-Co [1], Ni-Cu [2], Au-Ag, Pt-Pd [4], Ni-Cr и др., сочетая атомистическое (молекулярно-динамическое) и термодинамическое моделирование. Для молекулярно-динамических экспериментов использовали известную программу LAMMPS и метод погруженного атома. Термодинамическое моделирование было основано на решении уравнения Батлера с использованием нескольких последовательных приближений и уравнения Ленгмюра-Маклина. а также с имеющимися экспериментальными данными. Оба метода моделирования (атомистический и термодинамический) предсказывают, что поверхностная сегрегация уменьшается с уменьшением размера наночастиц и повышением температуры. В качестве примера на рис. 1 представлены результаты атомистического и термодинамического моделирования поверхностной

сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd. Все эти результаты предсказывают поверхностную сегрегацию Pd.

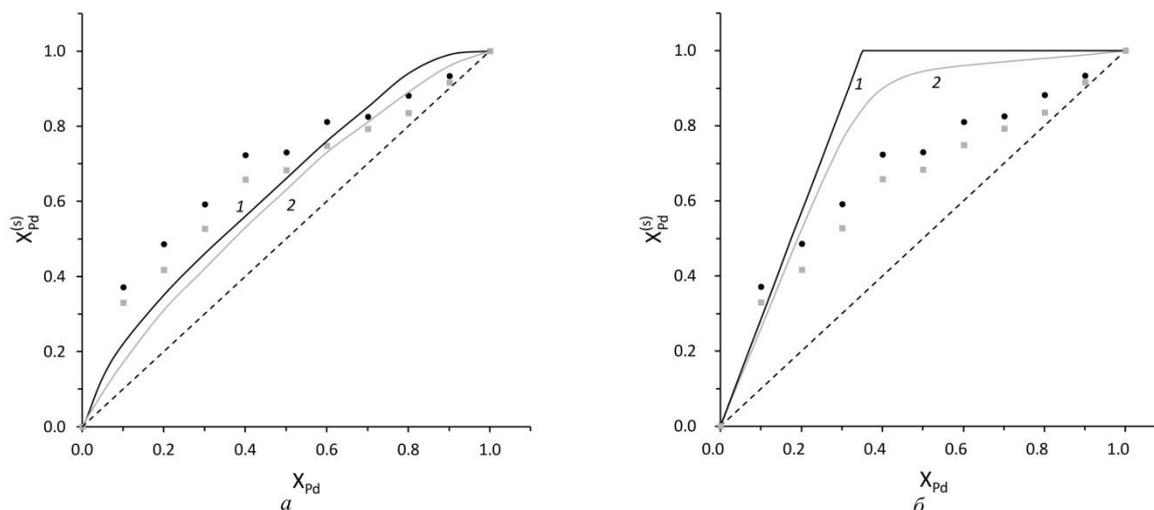


Рис. 1. Зависимости $x_{Pd}^{(s)}(x_{Pd})$, найденные для наночастиц Pt-Pd радиуса $r_0 = 1,0$ нм ($N = 500$) решением уравнения Батлера (а) и уравнения Ленгмюра-Маклина (б). Точки отвечают результатам МД моделирования: ● – температуре $T = 300$ К, ■ – температуре $T = 1000$ К.

Нами также установлено, что поверхностная сегрегация может играть важную роль не только в отдельных наночастицах, но и в наносистемах. Например, при высокотемпературном спекании наночастиц, представленных различными металлами А и В, проявляется тенденция к «обволакиванию» частицы А оболочкой из атомов сорта В, если этот компонент сегрегирует к поверхности в бинарных наночастицах А-В [5].

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

Список литературы:

1. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu. et al. // Appl. Nanosci. 2019. V. 9. No. 1. P. 119.
2. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu. et al. // Comp. Mat. Sci. 2021. V. 199. P. 110710.
3. Bohra M., Alman V., Showry A. et al. // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 32883.
4. Samsonov V.M., Romanov A.A., Talyzin I.V. et al. // Metals. 2023. V. 13. No. 7. P. 1269.
5. Samsonov V.M., Sdobnyakova N.Yu., Kolosov A.Yu. et al. // Colloid Journal. 2024. V. 86. No. 1. P. 109–119.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ГЦК ФАЗЫ В АГ НАНОЧАСТИЦАХ

Рыжкова Д.А.

Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова, Абакан
e-mail: bashkova.daria@yandex.ru

Исследование стабильности ГЦК фазы в наночастицах (НЧ) серебра проводилось при помощи компьютерного моделирования методом молекулярной динамики (МД) с использованием модифицированного потенциала сильной связи TB-SMA [1]. Размер НЧ Ag варьировался от 2.0 до 10.0 нм. Первичные Ag НЧ были получены путем вырезания из идеальной ГЦК решетки. Далее они подвергались ступенчатому нагреву до полного разрушения дальнего порядка в них, а затем – резкому охлаждению до температуры 20 К с целью «замораживания» разупорядоченной фазы. Дополнительно была произведена выборка для исключения остаточных зародышей кристаллической фазы в частицах. После процесса формирования массива Ag НЧ с первичным аморфным строением они подверглись повторной процедуре ступенчатого нагрева до 1000 К.

Результаты моделирования позволяют выделить две группы Ag НЧ в зависимости от размера. Первая группа ($D \approx 2.0\text{--}4.0$ нм) характеризуется конкурированием между икосаэдрической (Ih) и декаэдрической (Dh) структурами, вторая – преобладанием смешенной ГЦК/ГПУ фазы, с полным переходом к ней при диаметре частиц более 8.0 нм. Для Ag НЧ диаметром 10.0 нм появление пятичастичной симметрии уже не фиксировалось, даже при условии начальной аморфной фазы.

Полученные результаты сравнивались с имеющимися экспериментальными данными по исследованию НЧ Ag, полученных методом вакуумно-термического испарения на поверхности тонкой пленки аморфного углерода [2]. Размеры НЧ в данной работе находились в диапазоне от 2.0 до 10.0 нм, а форма и структура варьировались. Наночастицы размером от 2.0 до 3.5 нм имели практически идеальное ГЦК строение и ярко выраженную фасетную форму, что полностью согласуется с проведенными нами МД опытами (рис. 1). При размере более 3.5 нм НЧ частично теряли идеальную форму, пытаясь образовать сферу для минимизации поверхностной энергии. Однако в диапазоне фиксируемых размеров имелся большой процент НЧ с пятичастичной симметрией.

Рассогласованность экспериментальных данных, классической теорией кристаллического строения и данных моделирования, можно объяснить несколькими аспектами. Во-первых, кристаллография и МД моделирование рассматривают объекты, обладающие идеальным ГЦК строением. Перевести такую частицу в Ih или Dh политипную модификацию путем отжига крайне трудно. Но если наночастица находится в аморфном состоянии, то ситуация меняется. Во-вторых, такое расхождение может быть связано с тем, что

наночастицы Ag в [2] имеют пониженную высоту h , по отношению к диаметру D площади соединения с подложкой.

В качестве подтверждения данного предположения можно привести работу [3], в которой были синтезированы Ag наночастицы $D \approx 2.0\text{--}3.0$ нм с Пн строением, не наблюдаемым в [2]. Сборка наночастиц здесь происходила химическими методами в жидкой среде, что позволило создать 3D форму, соответствующую минимуму поверхностной энергии.

Кроме того, доказательством полученного нами результата о том, что размер Ag НЧ примерно в $8.0\text{--}10.0$ нм может считаться тем барьером, выше которого в обычных условиях физическими методиками синтеза уже сложно получить пятичастичное внутреннее строение, могут служить данные работы [4], в которой для изготовления ансамбля Ag НЧ с хорошо контролируруемыми размерами был использован метод магнетронного распыления. Данные ТЕМ [4] показали, что наночастицы ($D = 12.5 \pm 1.1$ и 24.0 ± 2.0 нм) имели монокристаллическую структуру с ГЦК решеткой аналогичной объемному серебру. НЧ Ag данных размеров были нанесены, в так называемом, режиме мягкой посадки, гарантирующем, что кинетическая энергия кластера будет намного меньше, чем энергия когезии атомов. Это позволяет минимизировать искажения формы кластера, приблизив ее к сферической.

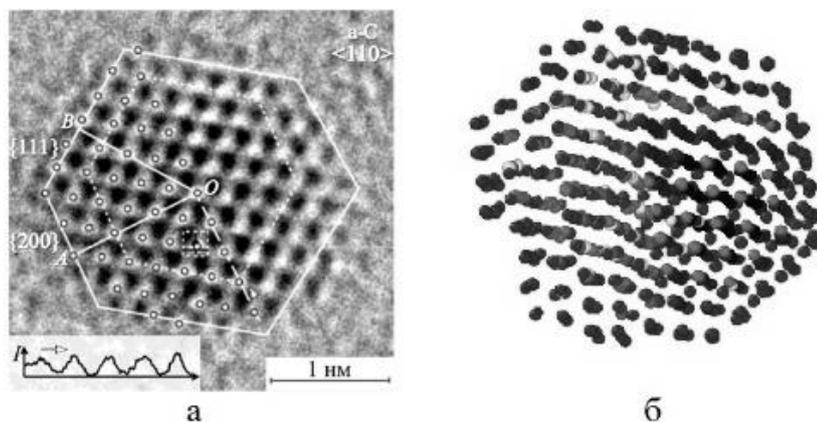


Рис. 1. ВРЭМ-изображение Ag НЧ диаметром 3.0 нм (а) [2]; НЧ Ag диаметром 3.0 нм, полученный при МД моделировании отжига аморфной структуры (б).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №23-29-10011, <https://rscf.ru/project/23-29-10011/> при паритетной финансовой поддержке Правительства Республики Хакасия.

Список литературы:

1. Cleri F., Rosato V. // Physical Review B. 1993. V. 48. I. 1. P. 22-33.
2. Grishina Ya.S., Borgardt N.I., Volkov R.L., Gromov D.G., Savitskiy A.I. // Semiconductors. 2019. V. 53. I. 15. P. 1986-1991.
3. Gardea-Torresdey J.L., Gomez E., Peralta-Videa J.R., Parsons J.G., Troiani H., et. al. // Langmuir. 2003. V. 19. P. 1357-1361.
4. Novikov S.M., Popok V.N., Evlyukhin A.B., Hanif M., Morgen P., et. al. // Langmuir. 2017. V. 33. I. 24. P. 6062-6070.

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА
ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СИСТЕМЕ Ni–Al**

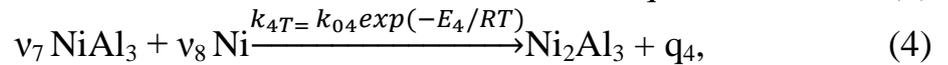
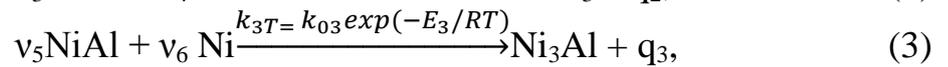
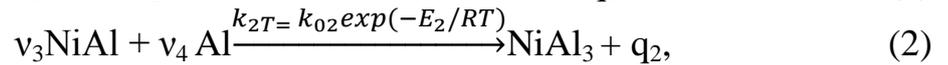
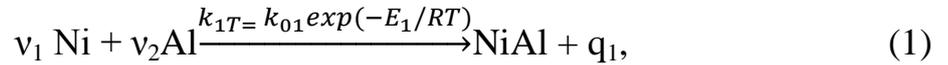
Садовая И.В., Шаповалов В.В., Алехов Ю.А., Афанасьев В.В.

НИИ «Реактивэлектрон», Донецк

e-mail: sadovaya@bk.ru

Многие интерметаллиды, в частности алюминид никеля, являются ценными конструкционными материалами вследствие высокой термической и химической устойчивости [1]. Рядом исследований, в том числе методом динамической рентгенографии [2], установлен сложный механизм формирования фаз в системе Ni–Al. Вместе с тем, модели процесса образования интерметаллидов Ni_xAl_y , позволяющие прогнозировать взаимодействие в системе Ni–Al, не предложены.

Предлагается математическая модель, описывающая процессы неизотермического взаимодействия между Ni и Al, учитывающая образование известных интерметаллидов Ni_xAl_y :



где $v_1 = M_{Ni}/M_{NiAl}$, $v_2 = M_{Al}/M_{NiAl}$, $v_3 = M_{NiAl}/M_{NiAl_3}$,
 $v_4 = 2M_{Al}/M_{NiAl_3}$, $v_5 = M_{NiAl}/M_{Ni_3Al}$, $v_6 = 2M_{Ni}/M_{Ni_3Al}$,
 $v_7 = M_{NiAl_3}/M_{Ni}$, $v_8 = M_{Ni_2Al_3}/M_{Ni}$,

q_i – удельные тепловые эффекты реакций, отнесенные к единице массы реагирующего или образующегося вещества.

В первом приближении можно считать, что скорость реакции пропорциональна произведению массовых долей компонентов. Для схемы (1–4) система уравнений неизотермической кинетики будет иметь вид:

$$\left. \begin{aligned} \text{для NiAl: } \frac{dm_{NiAl}}{d\tau} &= k_{1T} \cdot m_{Al} \frac{(m_{Ni})}{D_{Ni}} - k_{2T} \cdot m_{NiAl} \cdot m_{Al} \cdot v_3 - k_{3T} \cdot m_{NiAl} \cdot m_{Ni} \cdot v_5, \\ \text{для Al: } \frac{dm_{Al}}{d\tau} &= -k_{1T} \cdot m_{Al} \frac{(m_{Ni})}{D_{Ni}} \cdot v_2 - k_{3T} \cdot m_{Ni} \cdot m_{NiAl} \cdot v_4, \\ \text{для Ni: } \frac{dm_{Al}}{d\tau} &= -k_{1T} \cdot m_{Al} \frac{(m_{Ni})}{D_{Ni}} \cdot v_1 - k_{3T} \cdot \frac{(m_{Ni})}{D_{Ni}} \cdot m_{NiAl} \cdot v_6 - k_{4T} \cdot \frac{(m_{Ni})}{D_{Ni}} \cdot m_{NiAl_3} v_8, \\ \text{для NiAl}_3: \frac{dm_{NiAl_3}}{d\tau} &= k_{2T} \cdot m_{Al} \cdot m_{NiAl} - k_{4T} \cdot \frac{(m_{Ni})}{D_{Ni}} \cdot m_{NiAl_3} \cdot v_7, \\ \text{для Ni}_3\text{Al: } \frac{dm_{Ni_3Al}}{d\tau} &= k_{3T} \cdot \frac{(m_{Ni})}{D_{Ni}} \cdot m_{NiAl}, \\ \text{для Ni}_2\text{Al}_3: \frac{dm_{Ni_2Al_3}}{d\tau} &= k_{4T} \cdot \frac{(m_{Ni})}{D_{Ni}} \cdot m_{NiAl_3}, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

где m_i – текущие массовые доли веществ.

Уравнение теплового баланса нагрева системы Ni–Al со скоростью b и с учетом протекания реакций (1 – 4) будет иметь вид:

$$\frac{dT}{d\tau} = b + \frac{h}{c} \cdot \sum_{i=1}^4 q_i \frac{dm_i}{d\tau} - \frac{2}{c\rho R} [\beta(T - T_{\text{п}}) + \sigma_o \varepsilon(T^4 - T_{\text{п}}^4)]. \quad (6)$$

Блок-схема программы для расчета системы уравнений (5) и (6) в условиях теплового взрыва или дифференциально-термического анализа представлена на рисунке.

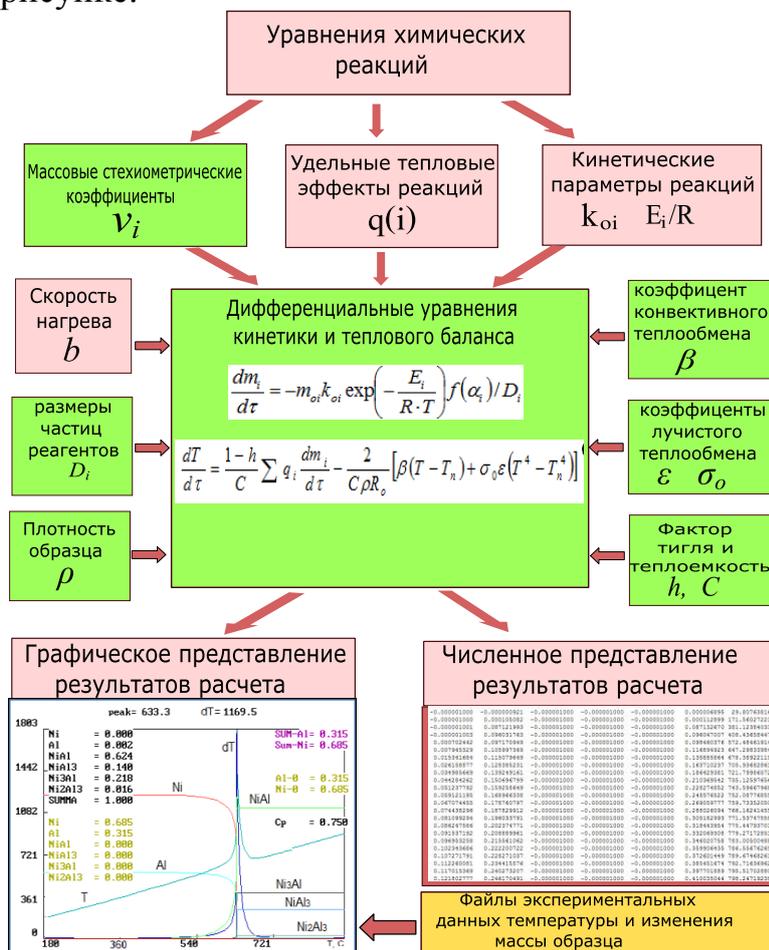


Рисунок. Блок-схема программы расчета процесса взаимодействия в системе Ni- Al по разработанной математической модели.

Предложенная математическая модель позволяет прогнозировать поведение системы Ni–Al в режиме динамического нагрева с учетом комплексного влияния на процесс теплофизических, кинетических, термодинамических параметров, а также соотношения компонентов, и выбирать направления синтеза интерметаллидов Ni–Al.

Список литературы:

1. Ковтунов, А. И., Мямин С.В. Интерметаллидные сплавы: электронное учебное пособие. Тольятти: Изд-во ТГУ, 2018.
2. Ковалев, И. Д. Рентгенография процессов формирования фаз переменного состава в условиях СВС: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.17.-Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, 2014. – 127 с.

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ НА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Самедов З.С., Джафаров М.Б.

Азербайджанский Технологический Университет, Гянджа

e-mail: cmentiq@mail.ru

Как известно из теории, комбинационное рассеяние является типичным примером некогерентного рассеяния.

Рассеяние в неоднородных средах газов и жидкостей изучалось различными авторами. Хотя это явление частично изучалось для твердых тел, оно не изучалось для текстиля [1]. Прежде всего, мы провели теоретический анализ ряда явлений рассеяния, наблюдаемых в текстильных материалах и некоторых их видах, и попытались дать научное объяснение теоретической основе их наблюдения. Предполагаемое теоретическое и экспериментальное исследование наблюдалось в различных текстильных материалах. В комбинационном рассеянии свою роль должна играть и дифракция отраженных лучей в зависимости от типа текстильного полотна. Мы прежде всего постарались дать научное объяснение ряду явлений рассеивания и дифракции света, наблюдаемых в различных текстильных материалах. Следует отметить, что на наблюдаемой дифракционной картине, если дифракция наблюдается от N щелей, амплитуда основных максимумов будет больше в N раз, а интенсивность - в N^2 раза [1]. Таким образом, мы рассматриваем лицевую сторону текстильного полотна как дифракционную решетку. В результате анализа и наблюдений был сделан следующий вывод. Часть световых лучей, попадающих на текстильную ткань, поглощается тканью. Часть его рассеивается, а отраженные световые лучи частично поляризуются, создавая дифракционную картину. В результате такого рассеяния и дифракции наблюдается яркая картина, того что последовательность цветов обратно пропорциональна четвертой степени длины волны согласно закону Рэлея. Если наблюдения производятся не при белом, а при монохроматическом свете, то разнообразие цвета не наблюдается, одноцветный свет и темнота располагаются в ряд, стороны которого ослабляют интенсивность со стороны взгляда. Когда отражается белый и монохромный свет, снимки становятся ярче при использовании атласных тканей. Это связано с тем, что в атласных тканях свет отражается более интенсивно. Таким образом, установлено, что комбинационное рассеяние в атласных тканях подчиняется закону Рэлея. Падение света, отраженного от атласной ткани, на наши глаза приводит к последовательной смене цветов с небольшими наклонами, что создает свечение [2]. Если текстильный материал относительно редко соткан, явление дифракции и закон Рэлея не соблюдаются. В этом случае интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна квадрату длины волны. При этом рассеяние в направлении

падения луча больше, чем рассеяние в противоположном направлении падения луча.

При проведенных наблюдениях и экспериментах были выявлены следующие закономерности рассеяния комбинации текстильных материалов.

1) Каждая линия спектра падающего света сопровождается комбинационными линиями рассеяния [2].

2) Разница между вновь наблюдаемыми частотами и частотой падения характерна для текстильных материалов, где наблюдается рассеяние.

3) Вновь наблюдаемые комбинационные линии расположены симметрично относительно частоты падающего света [3].

4) Интенсивность «красной» составляющей существенно больше, чем «фиолетовой». Именно поэтому на картинке красно-оранжевая часть выглядит ярче, чем фиолетовая [3].

Экспериментально изучена также зависимость комбинационного рассеяния от температуры. Замечено, что согласно теории, интенсивность «красного» цвета уменьшается с повышением температуры (т. е. летом), увеличивается интенсивность «фиолетового» цвета. При понижении температуры (т.е. зимой) конфигурация меняется. То есть зимой отражение от ткани увеличивает яркость комбинаторного рассеяния. В наших текстильных материалах изучались комбинационное рассеяния, который изучались, имеет полутеоретическое и полужэкспериментальное значение. Эксперименты с более точными исследовательскими устройствами могут привести к более точным реальным результатам, поэтому в этом направлении мы продолжаем экспериментальное и научное исследование.

Список литературы:

1. Савельев И.В. Курс общей физики, III том, Москва: Наука, 1993
2. Гаджиев Д.А. Технология и расчет полурегулярных изделий, Баку, 2016
3. Гаджиев Д.А. Проектирование технологических параметров трикотажных материалов, Баку, 2010

**О КЛАССИФИКАЦИЯХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В
МАКРОСКОПИЧЕСКИХ И НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ
(К 90-ЛЕТИЮ КЛАССИФИКАЦИИ ЭРЕНФЕСТА)**

Самсонов В.М.

Тверской государственной университет (г. Тверь, Россия)

e-mail: samsonoff@inbox.ru

В прошлом году исполнилось 90 лет предложенной П. Эренфестом, классификации фазовых переходов. Позднее были предложены и другие классификации, включая классификацию Семенченко. Однако по своей значимости и эвристическому потенциалу классификация Эренфеста безусловно является основной, хотя до сих пор не прекращаются дискуссии и критика в адрес этой классификации как в серьезных научных изданиях, так и на научных форумах. В соответствии с классификацией Эренфеста, к фазовым переходам 1-го рода относятся переходы, при которых разрывы (сингулярности) испытывают первые производные от энергии Гиббса G , т. е. энтропия S и объем V ; к фазовым переходам 2-го рода – переходы, при которых S и V изменяются непрерывно, а разрывы испытывают вторые производные от G . Однако, уже начиная с этого определения, возникает некоторая путаница, связанная с фигурирующим в нем понятием разрыва (discontinuity), который часто заменяют терминами “скачок” и “резкое изменение”, хотя и они не вполне эквивалентны и однозначны. Действительно, Г. Йегер [1] обращает внимание на то, что экспериментальные результаты Кезома и Клузиуса по температурной зависимости теплоемкости жидкого гелия в окрестности лямбда-точки $T_\lambda = 2,19$ К, допускают три различных графических интерпретации, отвечающие отсутствию разрыва, разрывам 2-го и 3-го рода. Интерпретация лямбда-переходов как сингулярностей (логарифмических разрывов, т.е. разрывов 3-го рода) отвечает точке зрения Л. Тиссы.

На первый взгляд, рассмотрение фазовых переходов Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшицем [2] полностью соответствует классификации Эренфеста, дополняя ее и вскрывая природу фазовых переходов 2-го рода. Однако автор работы [1] полагает, что Л.Д. Ландау предложил собственную классификацию, альтернативную классификации Эренфеста. Очевидно, одним из оснований для этого вывода является использование в англоязычном варианте курса теоретической физики не терминов “фазовые переходы 1-го и 2-го рода” (“1st - and 2nd - order phase transitions”), а восходящих к Л. Тиссе терминов “фазовые переходы 1-го и 2-го типов” (“1st - and 2nd - kind phase transitions”). В соответствии с [2], к фазовым переходам 1-го рода относятся переходы, при которых состояние материала изменяется скачком, а к фазовым переходам 2-го рода – переходы, при которых состояние вещества изменяется непрерывно, а симметрия фазы, характеризующаяся параметром порядка, изменяется скачком.

Соответственно, начиная с Л.Д. Ландау, фазовые переходы 2-го рода стали называть непрерывными фазовыми переходами.

В связи с достаточно широким использованием термина «непрерывные фазовые переходы» как эквивалента термина «фазовые переходы 2-го рода» необходимо сделать некоторые замечания. Во-первых, мы полагаем, что состояние вещества следует характеризовать всем набором параметров этого состояния, включая электрические и магнитные характеристики, и нашу точку зрения разделял, в частности, М.Х. Карапетянц. Тремя параметрами состояния p , V и T характеризуется состояние только простой термодинамической системы, т.е. p , V , T - системы. Во-вторых, в зарубежной научной литературе в термин «непрерывные фазовые переходы» может вкладываться совершенно иной смысл. Прежде всего, имеется в виду, что в реальных телах конечного размера имеет место поверхностное плавление (предплавление), которое еще более выражено и значимо в наноразмерных объектах.

Следует также отметить, что разграничение между фазовыми переходами 1-го и 2-го рода далеко не всегда является тривиальным. Так, в [2] сегнетоэлектрический переход в титанате бария BaTiO_3 приводится как пример фазового перехода 2-го рода. Однако в настоящее время известно, что при всех фазовых переходах в BaTiO_3 изменяются значения параметров решетки, т.е. имеет место скачок объема. Соответственно, рассматриваемый фазовый переход является одним из трех фазовых переходов 1-го рода, характерных для BaTiO_3 .

Разумеется, обычная интерпретация понятий термодинамической фазы и фазового перехода к наноразмерным объектам неприменима. Однако многочисленные экспериментальные данные, теоретические результаты и результаты атомистического моделирования свидетельствуют о том, что по структуре и свойствам уже наночастицы, содержащие от нескольких сотен атомов, вполне определенно можно интерпретировать как либо твердые (кристаллические или аморфные), либо жидкие, т.е. как некоторые нанофазы. Вместе с тем, в [3] нами было показано, что плавление наночастиц адекватнее рассматривать как непрерывный процесс, начинающийся с поверхностного предплавления. Интересно также, что плавление наночастиц можно интерпретировать и как лямбда-переход.

Наши исследования фазовых переходов в низкоразмерных системах выполнены при поддержке РФФ (грант № 23-22-00414).

Список литературы:

1. Jaeger G. // Archive for History of Exact Sciences. 1998. V. 53. P. 51-81.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. 616 с.
3. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Vasilyev S.A. et al // Journal of Nanoparticle Research. 2023. V. 25. I. 6. Art. № 105. 15 p.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМАХ**

Сдобняков Н.Ю.

Тверской государственный университет, Тверь
e-mail: nsdobnyakov@mail.ru

К настоящему времени большой интерес вызывают металлические наночастицы, поскольку в наноразмерном состоянии они демонстрируют свойства, не характерные для соответствующих объемных фаз [1, 2]. Целью данной работы являлась разработка комплексного подхода, сочетающего применение атомистического (методы Монте-Карло и молекулярной динамики) и термодинамического моделирования, для изучения структурных превращений в металлических наносистемах, и его реализация при последовательном переходе от изучения однокомпонентных металлических наночастиц как объектов исследования к более сложным (бинарным [3] и многокомпонентным металлическим наносплавам [4]). В [5] была высказана и подтверждена гипотеза о том, что, в отличие от бинарных и тернарных наночастиц, в четырех- и пятикомпонентных наночастицах можно идентифицировать три типа атомов с точки зрения их поведения в сегрегационных процессах: 1) атомы, проявляющие тенденцию к поверхностной сегрегации; 2) атомы, формирующие ядро наночастицы, а также ее периферийные области; 3) атомы, индифферентные к процессам сегрегации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения ГЗ в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

Список литературы:

1. 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.
2. Богданов С.С., Сдобняков Н.Ю. Закономерности структурообразования в бинарных наночастицах ГЦК металлов при термическом воздействии: атомистическое моделирование. Тверь: ТвГУ, 2023. 144 с.
3. Sdobnyakov N., Khort A. et al. Solution combustion synthesis and Monte Carlo simulation of the formation of CuNi integrated nanoparticles // Computational Materials Science. 2020. V. 184. Art. № 109936. 12 p.
4. Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S. et al. Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates // Materials Chemistry and Physics. 2019. V. 238. Art. № 121895. 9 p.
5. Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю. и др. Комплексный подход к моделированию плавления и кристаллизации в пятикомпонентных металлических наночастицах: молекулярная динамика и метод Монте-Карло // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2023. Вып. 15. С. 589-601.

ИЗУЧЕНИЕ СЕГРЕГАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ АТОМОВ В ТЕРНАРНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ С ЯНУС-СТРУКТУРОЙ

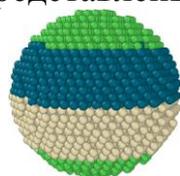
Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Непша Н.И., Савина К.Г., Григорьев Р.Е.,
Ершов П.М., Зорин Д.Р. Базулев А.Н.

Тверской государственной университет, Тверь

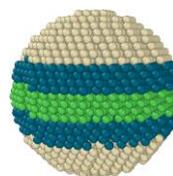
e-mail: nsdobnyakov@mail.ru

Несмотря на тот факт, что в последние годы наметился прогресс в изучении закономерностей и механизмов структурообразования в моно- и бинарных наночастицах [1, 2] переход к изучению тернарных и многокомпонентным наночастиц сопряжен с наличием ряда трудностей как в рамках экспериментальных исследований, так и атомистического моделирования. Во-первых, в разы увеличивается вариабельность составов исследуемых наночастиц. Во-вторых, даже использование относительно простых структур типа ядро-оболочка или Янус-структура показывает многообразие возможных конфигураций.

Целью данной работы является изучение сегрегационного поведения атомов в тернарных наночастицах Ni-Pd-Pt с Янус-структурой. Моделирование проводилось методом Монте-Карло (МК) с использованием авторского ПО [3]. Температурный диапазон составлял 300-2000 К, число МК-шагов 10^8 , в качестве потенциала взаимодействия используется потенциал сильной связи [4]. Начальные конфигурации тернарных наночастиц $Ni_{500}-Pt_{2000}-Pd_{2000}-Ni_{500}$ и $Pt_{1000}-Pd_{1000}-Ni_{1000}-Pd_{1000}-Ni_{1000}$ с Янус-структурой представлены на рис. 1.



$Ni_{500}-Pt_{2000}-Pd_{2000}-Ni_{500}$



$Pt_{1000}-Pd_{1000}-Ni_{1000}-Pd_{1000}-Ni_{1000}$

Рис. 1. Начальная конфигурация наночастиц Ni-Pd-Pt различного состава и конфигурации (здесь и далее атомы Ni показаны зеленым цветом, Pd – синим, Pt – серым).

Одной из наиболее важных характеристик позволяющих определить термодинамические величины для исследуемых тернарных наночастиц Ni-Pd-Pt являются калорические зависимости удельной потенциальной энергии. Для анализа особенностей поведения каждого сорта атомов в данной работе мы впервые строили калорические зависимости отвечающие не только наночастице в целом, но и каждому типу атомов (см. рис. 2). Необходимо отметить, что форма калорических кривых, отвечающих различным компонентам в тернарной наночастице отличаются друг от друга. Кроме того, возможно проследить температурный интервал, в котором происходит плавления каждого из компонент, а также определить для какого из сортов атомов характерен процесс кристаллизации, а для какого формирования кристаллических структур менее выражено.

На рис. 3 представлены конфигурации полученные в процессе нагревания и последующего охлаждения. Отметим, что форма наночастиц отличается от сферической, что, по-видимому, связана с наличием Янус-структуры у начальных конфигураций. Анализ показывает, что в обоих случаях наблюдается поперзностная сегрегация атомов Pd. При этом в случае, когда число слоев, отвечающих разным типам атомов, меньше наблюдается формирование наночастицы из двух ядер, состоящих из атомов Ni. При этом атомы Pt в обоих случаях формируют «буферную» зону между атомами Ni и Pd. В процессе кристаллизации в наночастице $Pt_{1000}-Pd_{1000}-Ni_{1000}-Pd_{1000}-Ni_{1000}$ структура, проявившаяся при нагревании, сохраняется. В то же время для наночастицы $Ni_{500}-Pt_{2000}-Pd_{2000}-Ni_{500}$ видно, что одно из ядер распадается, но атомы Ni не занимают положение в центре наночастицы. Фактически в центральной части наночастицы фиксируется наличие всех трех компонентов, но обогащена атомами Pd и Pt.

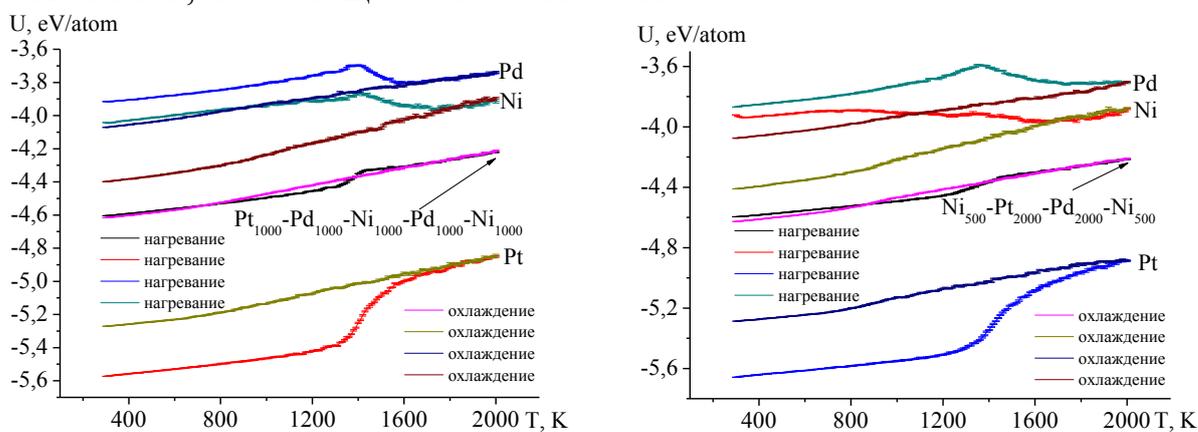


Рис. 2. Калорические зависимости удельной потенциальной энергии наночастиц Ni-Pd-Pt.

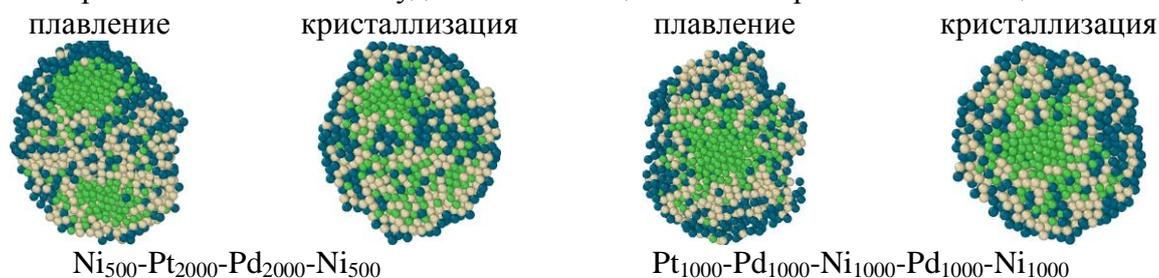


Рис. 3. Конечные конфигурация наночастиц Ni-Pd-Pt, отвечающие конечной температуре нагревания (верхний ряд) и конечной температуре охлаждения (нижний ряд).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения ГЗ в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

1. Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю., Богданов С.С. Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах. Монография. Тверь: ТвГУ, 2021. 168 с.
2. Богданов С.С., Сдобняков Н.Ю. Закономерности структурообразования в бинарных наночастицах ГЦК металлов при термическом воздействии: атомистическое моделирование. Тверь: ТвГУ, 2023. 144 с.
3. Свидетельство № 2019661915 РФ. Metropolis / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.М. Ершов, С.С. Богданов; заявитель и правообладатель ТвГУ. зарегистрировано 11.09.2019.
4. Cleri F., Rosato V. // Physical Review B. 1993. V. 48. I. 1. P. 22-33.

ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ОТЖИГА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ $Gd_{1-x}Sm_xCo_3Cu_2$

Севрюков В.Е., Карпенков А.Ю., Семенова Е.М.

Тверской государственной университет, Тверь

e-mail: dorofeevw25@gmail.com

В данной работе рассматривается влияние времени и температуры отжига на намагниченность и коэрцитивную силу многофазных высококоэрцитивных сплавов $Gd_{1-x}Sm_xCo_3Cu_2$ [1]. Для иллюстрации поведения отжига были выбраны два состава сплавов: $Gd_{0,4}Sm_{0,6}Co_3Cu_2$ и $Gd_{0,6}Sm_{0,4}Co_3Cu_2$. Полученные данные до и после отжига при температуре $1050^\circ C$ в течение 4 часов представлены на рисунке 1, данные для состава $Gd_{0,6}Sm_{0,4}Co_3Cu_2$ – на рисунке 2.

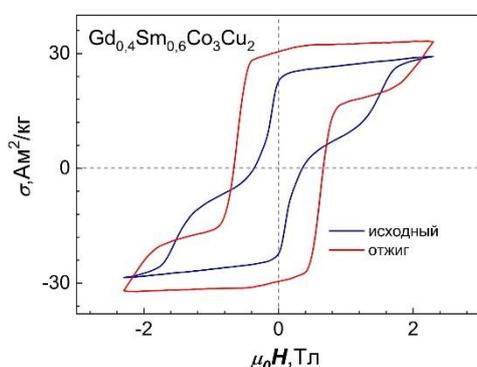


Рис. 1. Петли гистерезиса образцов $Gd_{0,4}Sm_{0,6}Co_3Cu_2$ до и после отжига при $1050^\circ C$ в течение 4 часов.

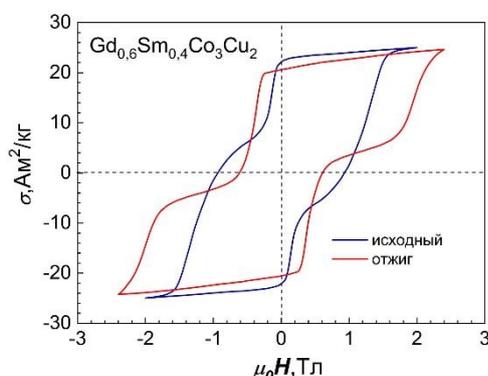


Рис. 2. Петли гистерезиса образцов $Gd_{0,6}Sm_{0,4}Co_3Cu_2$ до и после отжига при $1050^\circ C$ в течение 4 часов.

Исходные сплавы подверглись также высокотемпературному отжигу при $1100^\circ C$ в течение 5 часов. В качестве примера показаны составы с концентрацией Gd равном 0,4 и 0,6 на рис.3.

Изучение гистерезисных характеристик позволило сделать следующие выводы. При увеличении времени отжига до $1100^\circ C$ и продолжительности в 5 часов наблюдается увеличение коэрцитивной силы для данных сплавов. Это связано с процессом изменения внутренней структуры материала под воздействием высоких температур. Увеличение времени и температуры отжига приводит к более эффективному выравниванию магнитных доменов, что увеличивает коэрцитивную силу.

Кроме того, при исследовании было отмечено увеличение намагниченности образца с содержанием Gd равном 0,6. Это явление можно объяснить тем, что при высоких температурах происходит распад неправильно ориентированных магнитных доменов, что способствует увеличению намагниченности материала.

Было выявлено, что повышение времени отжига и температуры способно значительно улучшить магнитные характеристики сплавов, что

может быть важно в различных технологических и научных областях, где требуется использование материалов с высокой намагниченностью и устойчивой коэрцитивной силой. Это позволит облегчить исследования для более сложных и многофазных материалов.

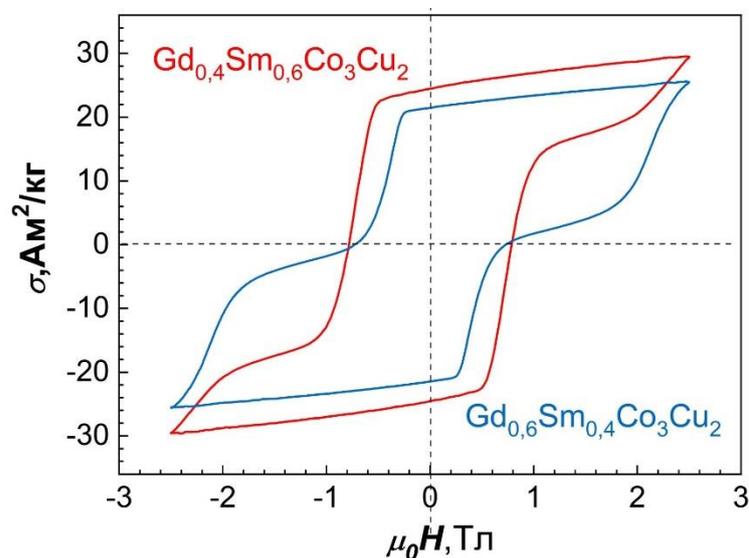


Рис. 3. Петли гистерезиса образцов $Gd_{0,4}Sm_{0,6}Co_3Cu_2$ и $Gd_{0,6}Sm_{0,4}Co_3Cu_2$ после длительного отжига при $1100^{\circ}C$ в течение 5 часов.

Список литературы:

1. Севрюков, В.Е. Магнитный гистерезис сплавов $Sm_{1-x}Gd_xCo_3Cu_2$ / В.Е. Севрюков, О.Б. Дегтева, А.Ю. Карпенков, А.И. Иванова, Е.М. Семенова // Вестник Московского Университета. Серия 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. – 2023. – Т. 78. – № 5. – Р. 2350501-1-2320501-4.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ КОМПЛЕКСОВ ГЕПАРИНА С ИОНАМИ ЛАНТАНОИДОВ

Скобин М.И., Феофанова М.А., Никольский В.М.

Тверской государственный университет, Тверь

e-mail: Skobin.MI@tversu.ru

В данной работе исследовались комплексы $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} - \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$; Hep^{3-} - трехосновное мономерное звено гепарина). Комплексы являются биологически активными соединениями, обладающими выраженной антикоагулянтной активностью.

Исследование было проведено методом синхронного термического анализа (ТГА и ДСК) на приборе Netzsch STA 449 F3 Jupiter в атмосфере воздуха при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Компонентный состав анализировался методом ИК-спектроскопии на приборе фирмы Bruker «Equinox 55» в диапазоне $450 - 4500 \text{ см}^{-1}$.

Так как в результате анализа были получены однотипные термограммы для исследуемых образцов, дальнейшие обсуждения будут вестись на примере дериватограммы комплекса $[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1).

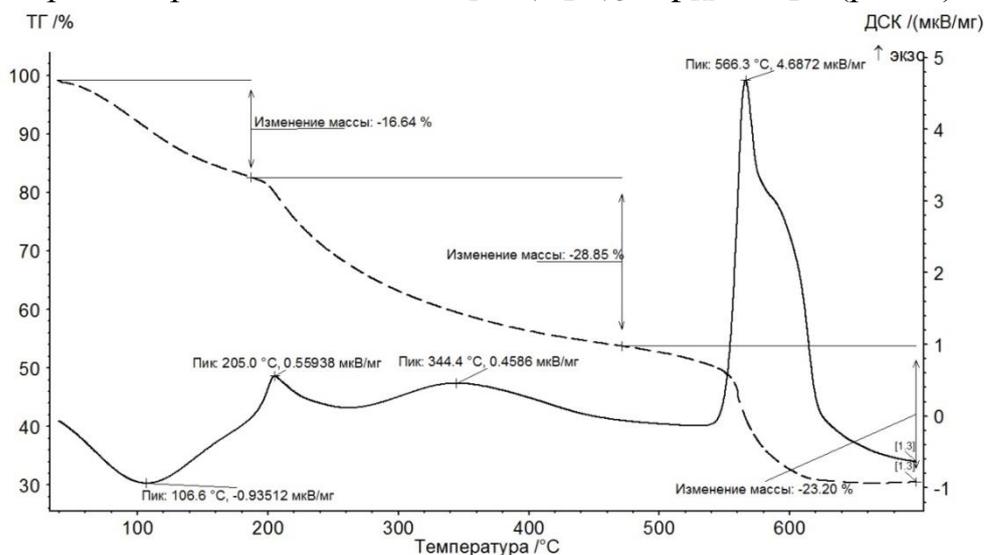


Рис. 1. Кривые термического анализа $[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Hep}]_n \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: ТГА (пунктир) и ДСК (сплошная линия)

Поскольку образцы обладают высокой гигроскопичностью, процессу окислительной термодеструкции предшествовал сложный многостадийный процесс дегидратации образцов. Было выяснено, что образцы содержат молекулы воды адсорбционного и внутрисферного типа.

После дегидратации при 190°C и вплоть до 420°C наблюдается значительная убыль массы, сопровождаемая экзотермическими пиками на кривой ДСК при 205.0°C и 344.4°C и связанная с разрушением гликозидной связи и углеродного скелета гепарина.

На ИК-спектрах образцов, нагретых до 250 и 380°C, обнаружено исчезновение полос 891 см^{-1} и 942 см^{-1} , характеризующих валентные колебания С-О-С в пиранозном кольце и гликозидных связях, что свидетельствует о распаде углеродного скелета молекулы гепарина. Одновременно происходит отщепление карбоксилатной, сульфатной и аминосульфатной групп, что подтверждается отсутствием их характеристических полос на спектре.

Часть образующихся летучих фракций удаляется, тогда как другая часть продуктов горения соединяется с лантаноидом, образуя $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$. На спектрах появляются полосы $1201, 1140, 1117, 1065$ и 997 см^{-1} валентных колебаний, принадлежащие образовавшимся при термодеструкции неорганическим сульфатам.

В ходе дальнейшего разложения (выше 600°C) деструкции подвергается и неорганический продукт $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, образовавшийся после разрушения углеродного скелета гепарина при 300°C . При такой высокой температуре сульфаты трансформируются именно в окисульфаты ($\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$), оксиды лантаноидов не образуются. На ИК-спектрах (рис. 2) были обнаружены три группы полос поглощения, относящихся к валентным и деформационным колебаниям сульфатного тетраэдра, который входит в структуру окисульфатов лантаноидов.

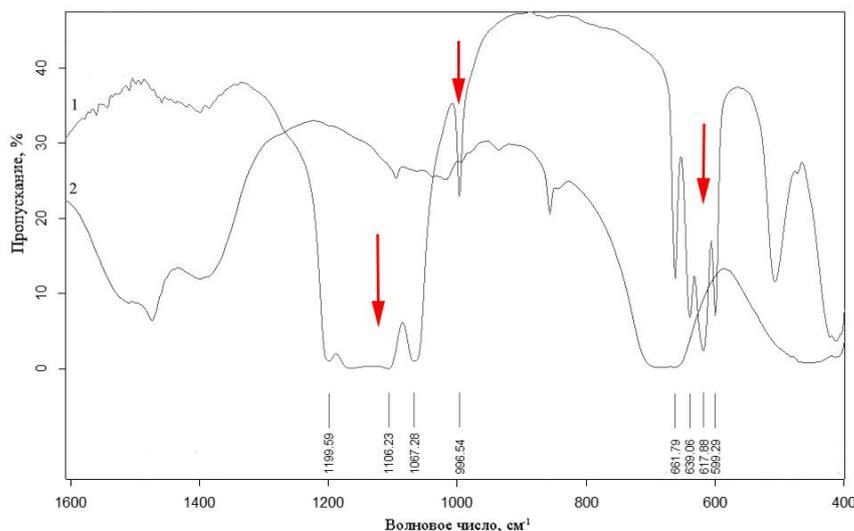


Рис. 2. ИК-спектр пропускания: 1 – $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$; 2 – Ln_2O_3

В конечном итоге после полного цикла термогравиметрирования исследуемых комплексов с гепарином осталось определенное количество несгоревшего образца $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, по массе которого было определено количественное содержание ионов лантаноидов в образце. Отклонение практически найденной массовой доли лантаноида в образце в среднем отличается на 1% от ожидаемого количества.

ТЕРМОДИНАМИКА ПАРООБРАЗОВАНИЯ КВАЗИ-БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ ZnO-Nb₂O₅

Смирнов А.С., Грибченкова Н.А., Сморчков К.Г., Алиханян А.С.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

e-mail: smirnovas@igic.ras.ru

Керамика на основе оксидов цинка и ниобия является перспективным материалом в СВЧ-электронике благодаря сочетанию высокой диэлектрической проницаемости и электрической добротности. Соединение Zn₃Nb₂O₈ представляет интерес для использования в качестве низковольтного катодолюминофора. Различные сочетания ZnO и Nb₂O₅ могут быть использованы в фотокатализе при разложении вредных органических веществ. Методы получения таких оксидных материалов зачастую связаны с высокими температурами, для осуществления контролируемого синтеза которых необходима информация о термодинамике парообразования системы ZnO-Nb₂O₅.

В квази-бинарной системе ZnO-Nb₂O₅ существуют два термодинамически стабильных сложных оксида ZnNb₂O₆ и Zn₃Nb₂O₈, которые плавятся конгруэнтно при температурах 1312°C и 1405°C, соответственно. Помимо этого, в системе существует высокотемпературное соединение - Zn₂Nb₃₄O₈₇, которое ниже 1085°C неустойчиво и плавится инконгруэнтно с температурой перитектики 1415°C. Образцы квази-бинарной системы были получены методом высокотемпературного синтеза в платиновых тиглях на воздухе при температуре 1173°C. Образец фазового состава [Zn₂Nb₃₄O₈₇ + Nb₂O₅] был получен непосредственно в ходе масс-спектрального эксперимента отжигом в эффузионной камере при T>1360K из образца фазового состава [ZnNb₂O₆ + Nb₂O₅] содержащего 11 мол. % ZnO.

Исследование [1] процессов парообразования системы ZnO-Nb₂O₅ выполнены эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы на высокотемпературном масс-спектрометре МС-1301. В работе использовались кварцевые эффузионные камеры с отношением площади эффузии к площади испарения равным 1:100. Установлено, что в диапазоне температур 1223-1465K в газовой фазе над гетерогенными низкотемпературными областями [ZnO + Zn₃Nb₂O₈], [Zn₃Nb₂O₈ + ZnNb₂O₆], [ZnNb₂O₆ + Nb₂O₅] и высокотемпературными областями [ZnNb₂O₆ + Zn₂Nb₃₄O₈₇] и [Zn₂Nb₃₄O₈₇ + Nb₂O₅] присутствуют только продукты сублимации ZnO. Это приводит к обеднению конденсированной фазы легколетучим компонентом ZnO и перемещению фигуративной точки в фазовом пространстве системы в сторону менее летучего компонента Nb₂O₅. Подобное поведение системы ZnO-Nb₂O₅ свойственно инконгруэнтному процессу парообразования.

Стандартные энтальпии гетерофазных реакций были рассчитаны по «II-ому и III-ему закону» термодинамики с использованием экспериментально найденных величин парциальных давлений компонентов газовой фазы.

Определены активности компонентов конденсированной фазы и рассчитаны стандартные энтальпии образования ниобатов цинка $Zn_3Nb_2O_8$, $ZnNb_2O_6$, $Zn_2Nb_3O_8$ из элементов и оксидов. Опираясь на экспериментальные данные, построено принципиальное p - x -сечение фазовой диаграммы системы ZnO - Nb_2O_5 при температурах 1353К и 1443К (Рис.1., Рис.2.).

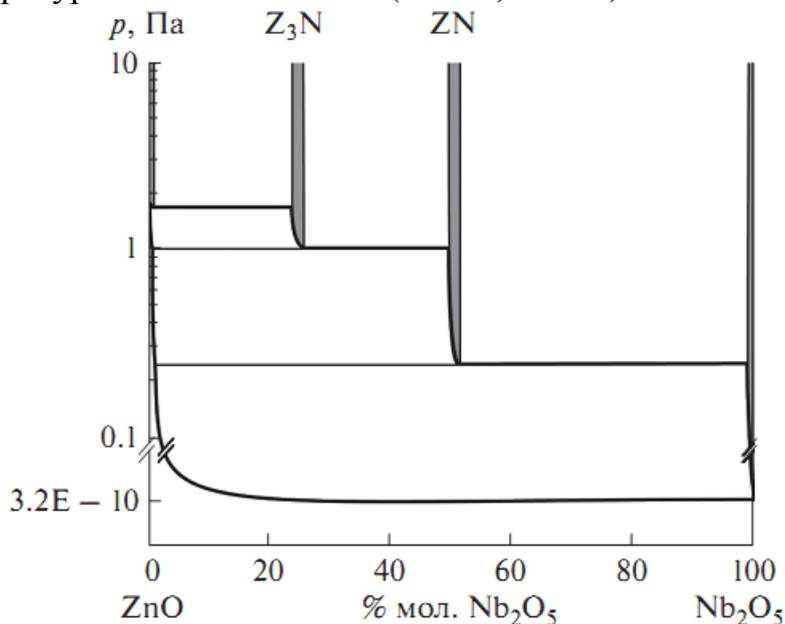


Рис. 2. p - x -сечение фазовой диаграммы системы ZnO - Nb_2O_5 при $T = 1353K$.

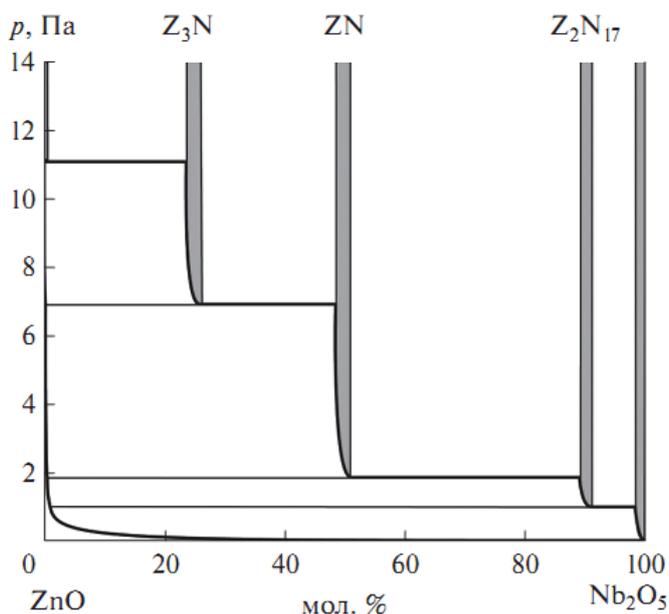


Рис. 2. p - x -сечение фазовой диаграммы системы ZnO - Nb_2O_5 при $T = 1443K$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №21-13-00086).

Список литературы:

1. Грибченкова Н.А., Смирнов А.С., Сморгчов К.Г., Белова Е.В., Алиханян А.С. // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 12. С. 1-8.

СИНТЕЗ МЕДЬ-ЦИНК-АЛЮМИНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ

Смирнова А.А., Румянцев Р.Н., Прозоров Д.А., Смирнов Д.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

Иваново

e-mail: 326813@bk.ru

Метанол является одним из основных крупнотоннажных продуктов химической промышленности и служит исходным сырьем для производства важнейших товарных продуктов, таких как формальдегид, уксусная кислота, метилметакрилат и др., а также может использоваться в качестве компонента моторного, котельного и газотурбинного топлива. Область применения метилового спирта постоянно расширяется, поэтому в перспективе он может стать универсальным базовым сырьем органического синтеза.

Современные низкотемпературные катализаторы для синтеза метанола основаны на композиции оксидных соединений меди, цинка и алюминия. В таких катализаторах медь играет роль активного центра, цинк служит структурным компонентом, алюминий является поддерживающим материалом, улучшающим эксплуатационные свойства катализатора. Медь-цинк-алюминиевые катализаторы могут быть получены различными методами. Самым распространенным и традиционным является метод соосаждения. Соосаждение позволяет получать мелкодисперсные осадки. Недостатками метода является большое количество сточных вод и возможность образования побочных продуктов реакции. Структура выделяющегося осадка (дисперсность, пористость, форма частиц) определяется температурой осаждения, рН среды, исходным составом раствора, его концентрацией, интенсивностью перемешивания, порядком слива растворов, условиями введения осадителя [1].

Целью работы является получить медь-цинк-алюминиевый катализатор синтеза метанола путем совместного осаждения рядом осадителей и определить их влияние на физико-химические свойства катализатора.

Синтез проводили из водных растворов нитратов меди и цинка и водных растворов соды, карбоната аммония и карбамида в стехиометрическом соотношении нитратные группы:осадитель 1:2, 1:2 и 1:3,5 соответственно.

Водные нитраты меди и цинка смешивались и осаждались совместно с водным раствором соды, карбоната аммония и карбамида на порошкообразный оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Процесс проводился при постоянной температуре и перемешивании. Полученный в результате осадок, промывали, подвергали фильтрации, затем просушивали при 120°C и прокаливали при 350°C.

В докладе будут представлены данные по влиянию осадителя на физико-химические свойства и активность полученных катализаторов. Для исследования текстурных и эксплуатационных характеристик использовали методы рентгенофазового, рентгеноструктурного и синхронного

термического анализа, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота по методу БЭТ, термопрограммированного восстановления и термопрограммированной десорбции CO_2 . Установлено, что удельная поверхность полученных осадков, осажденных содой, карбонатом аммония и карбамидом, составляет $72,6 \pm 0,7 \text{ м}^2/\text{г}$, $122,4 \pm 0,7 \text{ м}^2/\text{г}$ и $89,2 \pm 0,7 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Полученные данные будут иметь прикладное значение и могут использоваться при разработке новых видов катализаторов и усовершенствовании технологий их получения.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).

Список литературы:

Румянцев Р.Н., Курникова А.А., Ильин А.А., Афинеевский А.В., Борисова Т.Н., Севергина Е.С., Прозоров Д.А., Смирнов Н.Н. Исследование условий керамического и механохимического синтеза композитов $\text{CuO}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Стекло и керамика. 2023. Т. 96, № 9. С. 22 – 32. DOI: 10.14489/glc.2023.09.pp.022-032

ВЛИЯНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ ГЛИЦИН-СЕРЕБРЯНОГО РАСТВОРА

Смирнова К.А., Пахомов П.М., Хижняк С.Д.

Тверской государственной университет, Тверь

e-mail: shuhina.kseniya@yandex.ru

Самоорганизация лежит в основе получения большого количества динамических, многокомпонентных систем из простых молекул. В работах [1,2] синтезированы тиксотропные супрамолекулярные гели на основе L-цистеина и нитрата серебра, обладающие антибактериальными и фоточувствительными свойствами. Несколько позже были исследованы водные растворы на основе глицина и нитрата серебра (глицин-серебряный раствор – ГСР) [3]. ГСР обладал фоточувствительными свойствами, но, в отличие от цистеин-серебряного раствора (ЦСР), супрамолекулярный гель в нем не образовывался. Одним из наиболее эффективных методов исследования процессов самоорганизации в супрамолекулярных системах оказался метод УФ спектроскопии. Данный метод позволяет идентифицировать наличие комплексов с переносом заряда (КПЗ) в различных структурах, образование наночастиц металлов, в частности наночастиц серебра (НЧС) по полосе плазмонного резонанса свободных электронов на поверхности наночастиц, а также характеризовать мутность раствора, обусловленную наличием рассеивающих частиц [4].

Целью данной работы является изучение процессов, происходящих в растворах ГСР и ГСР+ПВС при нагревании и УФ облучении с помощью метода УФ спектроскопии.

В работе использованы следующие реактивы: глицин (99,9%) фирмы «Panreac» и нитрат серебра (99,8%) фирмы «Acros». Все растворы готовили на дистиллированной воде. Рабочие концентрации водных растворов глицина и AgNO_3 – 0,01 М. Электронные спектры растворов регистрировали с помощью спектрометра «EvolutionArray», («Thermo-Scientific»). Для исследования растворов использовали кварцевую кювету с толщиной слоя 2 мм. Растворы нагревали в термостате «BiosanWB-4МС» с различной продолжительностью при постоянной температуре 60°C. Облучение раствора УФ излучением проводилось с помощью ртутно-кварцевого излучателя ОКН-11М с ртутно-кварцевой лампой ДРТ 240 (мощность: 280 Вт, диапазон длин волн: 220-400 нм).

Установлено, что прогрев ГСР при 60°C от 24 до 96 час приводил к образованию мелкодисперсного осадка коричневого цвета, предположительно, оксида серебра или наночастиц серебра. После облучения ГСР было обнаружено помутнение и потемнение образца, однако полоса плазмонного резонанса в УФ спектре ГСР (рис.1) выражена не так явно, как в случае с системой ГСР+ПВС. В растворе ГСР+ПВС наблюдается появление розовато-коричневой окраски после УФ облучения, что обусловлено появлением наночастиц серебра, о чем свидетельствует

выраженная полоса плазмонного резонанса в электронных спектрах образцов (рис.2).

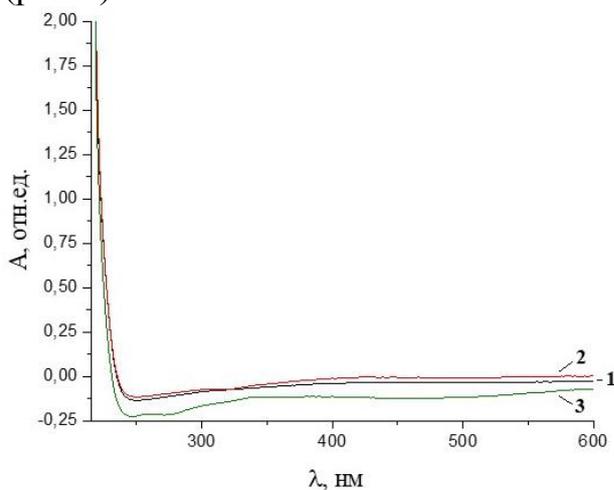


Рис.1. Электронные спектры ГСР в зависимости от времени УФ облучения: 1 час (1), 1 час 30 минут (2), 2 часа (3)

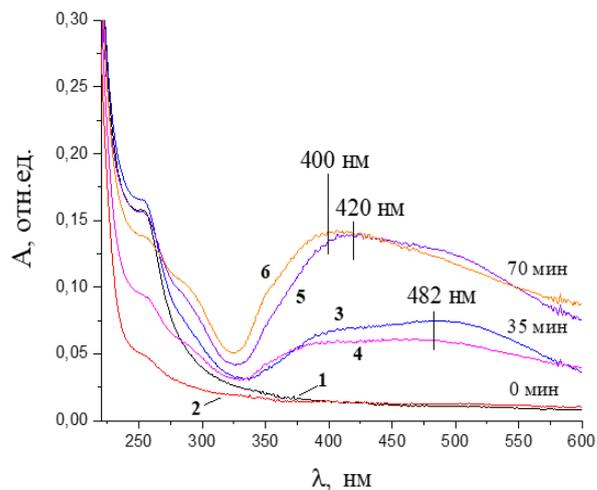


Рис.2. Электронные спектры растворов состава ГСР:ПВС-1:4 в зависимости от времени УФ облучения: 0 минут (1 и 2), 35 минут (3 и 4), 70 минут (5 и 6)

Обнаружено, что раствор ГСР+ПВС быстрее меняет окраску под воздействием УФ излучения, чем ГСР, что свидетельствует о влиянии ПВС на процессы восстановления серебра.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Список литературы:

1. Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D., Lavrienko M.V., Ovchinnikov M.M., Nierling W., Lechner M.D. // Coll. J. 2004. V.66. № 1. P.65.
2. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели. Тверь: ТвГУ. 2011. 269 с.
3. Смирнова К.А., Хижняк С.Д., Иванова А.И., Пахомов, П.М. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2023. №2. С. 41-56.
4. Смирнова К.А., Хижняк С.Д., Пахомов, П.М. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. №3 С. 50-56.

МЕТАСТАБИЛЬНОЕ ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ

Соболь О.В., Фролова С.А., Покинтелица Е.А., Тарасевич В.А.

ФГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», Макеевка
e-mail: cluck@mail.ru

Метастабильные диаграммы состояния не содержат каких-либо необычных деталей, за исключением областей вблизи границ метастабильности, где перестаёт существовать барьер зародышеобразования. Если некоторая фаза стабильна на одном участке диаграммы состояния и становится метастабильной на другом участке, то между двумя такими участками нет никакого разрыва. Пример непрерывного метастабильного продолжения кривых ликвидуса и солидуса ниже температуры эвтектики показан на рис. 1.



Рис. 1. Часть диаграммы состояния при эвтектической температуре с участками, соответствующими метастабильным жидкой и твёрдой фазам.

На смещение линий солидуса и ликвидуса кроме скоростей охлаждения могут влиять кривизна поверхности раздела фаз (рис.2), давление (рис.3) и др.



Рис. 2. Сдвиг равновесных кривых ликвидуса и солидуса, когда поверхность твёрдой фазы имеет радиус кривизны r .

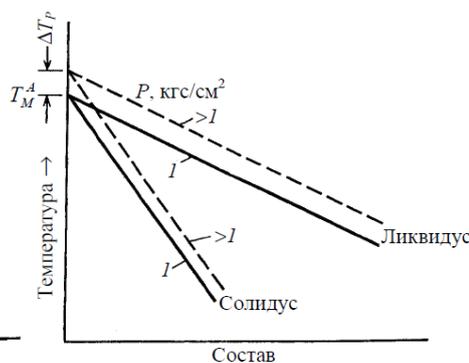


Рис. 3. Сдвиг равновесных кривых ликвидуса и солидуса при повышении давления (для сплавов, сжимающихся при затвердевании).

Из приведённых выше примеров следует, что при неравновесной кристаллизации происходит смещение границ, разделяющих различные фазовые состояния по сравнению с их положением на равновесных диаграммах. Вместе с тем в определении понятий «неравновесная» кристаллизация и «метастабильная диаграмма» ничего не говорится о наличии предкристаллизационных переохлаждений в сплавах относительно температур ликвидуса, вызывающих спонтанную кристаллизацию. Здесь

следует пояснить смысл «самопроизвольной кристаллизации переохлаждённого расплава» (СК) и «неравновесной кристаллизации в условиях ограниченной диффузии в твёрдых телах». Можно ли их считать синонимами? По всей вероятности нет, поскольку они отражают разные физические явления. По определению равновесная кристаллизация начинается при температуре ликвидуса T_L и заканчивается при температуре солидуса T_S . Смещение точек солидуса зависит от скорости охлаждения расплава, температурных и концентрационных градиентов. Если последние малы, то система успевает прийти к истинному равновесию. Спонтанная же кристаллизация (она же неравновесно-взрывная, НРВК) начинается не при температуре ликвидуса T_L , а при температурах T_{\min} (в метастабильной области ниже T_L). Т.е., для такого вида кристаллизации необходимо переохлаждение $\Delta T^- = T_L - T_{\min}$. Согласно кластерно-коагуляционной модели процессе СК на начальном этапе за инкубационный период, пока расплав охлаждается от T_L до T_{\min} , в нем образуются зародыши твёрдой фазы. На втором этапе они частично коагулируют, создавая начальный объём твёрдой фазы, затем на третьем этапе происходит затвердевание оставшейся части расплава. На начальной стадии СК диффузионные процессы явно не успевают за коагуляционными, причём независимо от скорости охлаждения. В результате коагуляции кластеров-зародышей выделяется достаточное количество теплоты, которое приводит к саморазогреву переохлаждённого объекта. Поскольку время «упущено» на коагуляцию, температура поднимается от T_{\min} до T_X ($T_X < T_L$), и только после этого начинается докристаллизация расплава. Нанесение точек T_{\min} на диаграмму для всех сплавов не означает построение «неравновесной диаграммы состояния». Эти точки образуют границу метастабильного состояния только на момент начала кристаллизации. Знание положения линий, образуемых температурами T_{\min} в одинаковых условиях эксперимента позволяет иметь точки отсчёта для определения движущей силы начальной стадии кристаллизации того или иного сплава. На рис. 4 приведены диаграммы состояния с границами метастабильности, построенные по экспериментальным данным.

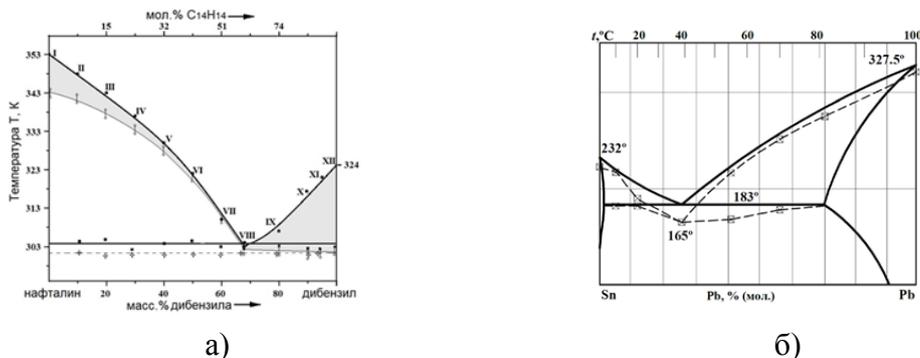


Рис. 4. Диаграмма состояния а) нафталин – дибензил, б) Sn-Pb.

К ВОПРОСУ О ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОКЛЕТОК ЗОЛОТА

Соколов Д.Н., Мясниченко В.С., Сдобняков Н.Ю., Полев О.В., Базулев А.Н.
Тверской государственный университет, Тверь
e-mail: nsdobnyakov@mail.ru

Для расширения областей возможного применения моно- и бинарных металлических наноклеток (НК) необходимо установить управляющие факторы их структурной стабильности [1]. Одним из важных критериев термической стабильности моно- и бинарных металлических наноклеток является толщина их стенок [2, 3].

Целью данной работы является дальнейшее исследование проблемы термической стабильности на примере наноклеток золота. Объектами исследования были выбраны состоящие из атомов золота наноклетки с постоянным числом частиц $N=3000$, но различных размеров (по величине внешнего и внутреннего радиусов). Начальные конфигурации полых наноклеток получены в ПО ClusterEvolution [4] и, в отличие от рассмотренных ранее [1], представляют собой не пористые наночастицы с отверстиями на всех гранях, а имеют замкнутую поверхность. Для проведения компьютерного моделирования процесса нагрева нами была использовано ПО Metropolis [5], в котором реализован атомистический метод Монте-Карло – алгоритм Метрополиса. Взаимодействие между атомами описывалось потенциалом сильной связи [6].

Исследование термической стабильности наноклеток золота можно проводить на основе анализа поведения калорических зависимостей удельной потенциальной энергии (см. рис. 1). Любые резкие изменения удельной потенциальной энергии до температуры плавления можно интерпретировать прежде всего как изменение структуры (см. пример на рис. 2 при температуре 660 К), в том числе коллапс наноклетки. Очевидно, что изучение средней величины и профиля локальной плотности может дать дополнительную информацию о структурных превращениях в наноклетках.

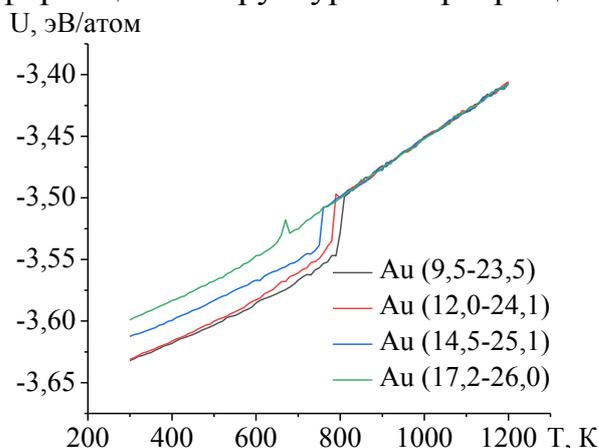


Рис. 1. Калорические зависимости удельной потенциальной энергии наноклеток золота различного размера (в скобках указаны величина внутреннего и внешнего радиусов в ангстремах).

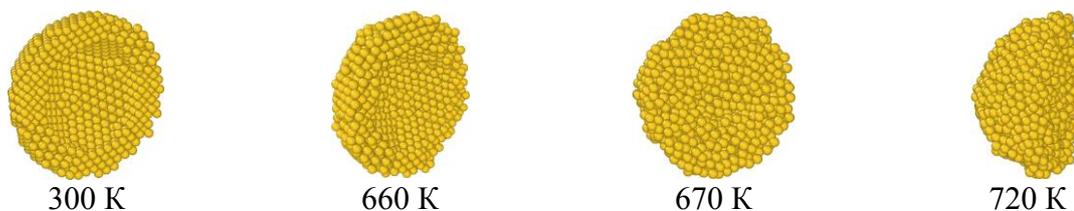


Рис. 2. Конфигурации наноклетки Au при различных температурах (положение наноклетки в сечении выбрано с учетом лучшей визуализации полости).

На рис. 3 представлены расчеты средней локальной плотности наноклетки золота. График позволяет идентифицировать фазовый переход, отвечающий плавлению, а также установить температурный диапазон, в котором можно считать, что наноклетка структурно стабильна. Для более глубокого изучения эволюции структуры наноклетки в диапазоне, близком к температуре плавления имеет смысл изучение распределения локальной плотности (см. рис. 4) по расстоянию от центра масс наноклетки.

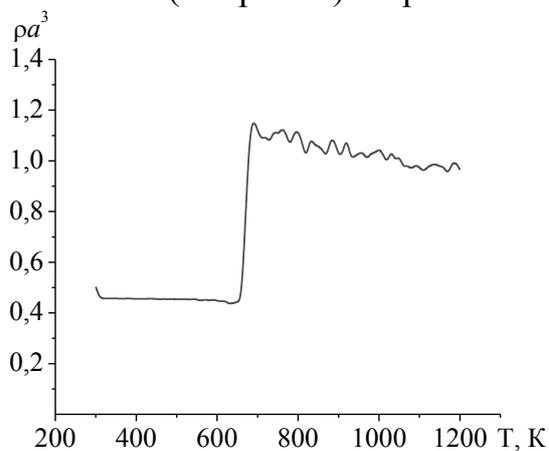


Рис. 3. Температурная зависимость средней локальной плотности, отвечающая наноклетке золота с наибольшим внешним радиусом.

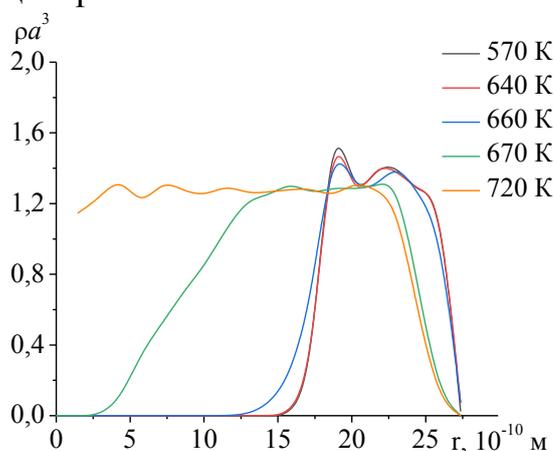


Рис. 4. Изменение профиля локальной плотности при различных температурах для наноклетки золота с наибольшим внешним радиусом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения ГЗ в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

Список литературы:

1. Соколов Д.Н., Полев О.В., Мясниченко В.С., Савина К.Г., Сдобняков Н.Ю. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2023. Вып. 15. С. 602-613.
2. Vara M., Wang X., Howe J. et al. // ChemNanomat. 2018. V. 4. I. 1. P. 112-117.
3. Shao S., Zhu X., Ten V. // The Journal of Physical Chemistry C. 2022. V. 126. I. 16. P. 7337-7345.
4. Свидетельство № 2011615692 РФ. КластерЭволюшн / В.С. Мясниченко; заявитель и правообладатель АлГТУ. зарегистрировано 20.06.2011.
5. Свидетельство № 2019661915 РФ. Metropolis / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.М. Ершов, С.С. Богданов; заявитель и правообладатель ТвГУ. зарегистрировано 11.09.2019.
6. Cleri F., Rosato V. // Physical Review B. 1993. V. 48. I. 1. P. 22-33.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ПОРИСТЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ГРАНУЛ ИЗ ПСЕВДОВОЛЛАСТОНИТА

Солоненко А.П., Шевченко А.Е., Матюшенко А.А.

Омский государственный медицинский университет, Омск

e-mail: anssolonenko@gmail.com

К современным биоматериалам, предназначенным для восстановления пораженных или утраченных участков твердых тканей, предъявляется ряд требований. Одним из них является способность постепенно растворяться в биологической жидкости, замещаясь нативной костью. В этой связи представляет интерес изучение кинетических закономерностей процесса резорбции биологически активных веществ и материалов на их основе.

В данной работе выполнена серия экспериментов с целью определения области протекания процесса растворения пористых сферических гранул из псевдоволластонита (α - CaSiO_3) и кажущейся энергии активации выделения ионов кальция и силикат-ионов из состава материала ($E_{акт}$). Для исследования отбирали 0.5000 ± 0.0005 г гранул, приливали к ним 25 мл Трис-буфера ($\text{pH} = 7.50 \pm 0.05$) и выдерживали до 5 ч. В опытах варьировали температуру (9 - 80 °С; стационарные условия, $d_{гранул} = 1 - 2$ мм), скорость перемешивания (0 - 150 об/мин; 23 ± 2 °С, $d_{гранул} = 1 - 2$ мм), размер гранул (< 0.5, 0.5 - 1, 1 - 2, 2 - 3 мм; стационарные условия, 23 ± 2 °С). Через каждый час определяли концентрацию ионов кальция и силикат-ионов в растворе по спектрофотометрическим реакциям (для Ca^{2+} с Арсеназо III, кремний в виде желтой формы молибдокремниевой кислоты).

На рисунках 1 - 4 приведены экспериментально полученные зависимости константы скорости (k) реакции выделения в раствор ионов Ca^{2+} и SiO_3^{2-} от температуры, диаметра гранул и скорости перемешивания системы. Установлено, что значение k экспоненциально возрастает при повышении температуры (рис. 1). Переход к Аррениусовым координатам (рис. 2) позволил рассчитать кажущиеся энергии активации выделения ионов кальция и силикат-ионов из состава материала: $E_{акт}(\text{Ca}^{2+}) = 25.6 \pm 1.1$ кДж/моль, $E_{акт}(\text{SiO}_3^{2-}) = 30.6 \pm 1.0$ кДж/моль.

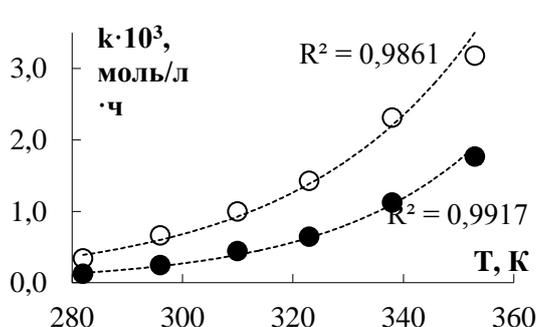


Рис. 1. Зависимости константы скорости реакции выделения в раствор ионов Ca^{2+} (○) и SiO_3^{2-} (●) от температуры

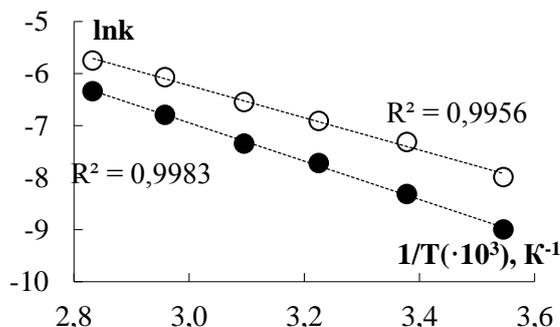


Рис. 2. Зависимости логарифма константы скорости реакции выделения в раствор ионов Ca^{2+} (○) и SiO_3^{2-} (●) от обратной температуры

Эксперименты с варьированием диаметра гранул показали, что константа скорости не зависит от размера частиц (рис. 3). Слабый рост k наблюдается при увеличении скорости перемешивания системы (рис. 4).

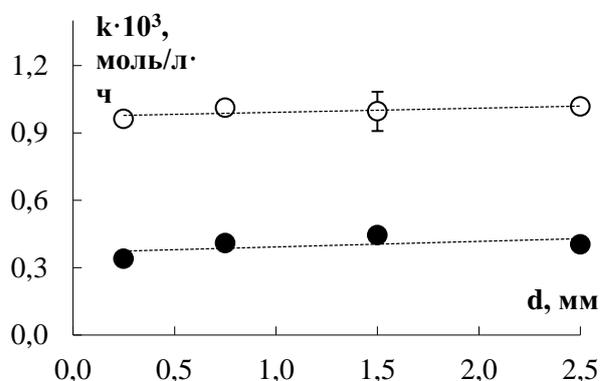


Рис. 3. Зависимости константы скорости реакции выделения в раствор ионов Ca^{2+} (○) и SiO_3^{2-} (●) от диаметра гранул

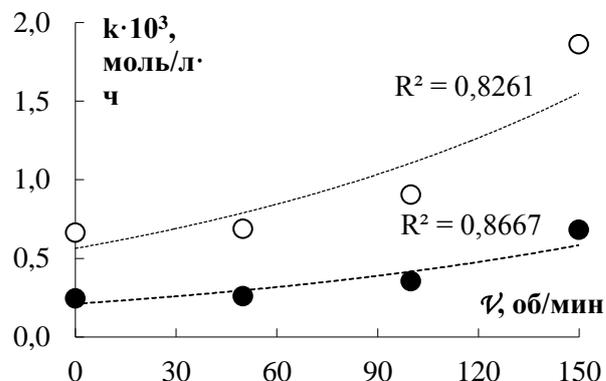


Рис. 4. Зависимости константы скорости реакции выделения в раствор ионов Ca^{2+} (○) и SiO_3^{2-} (●) от скорости перемешивания системы

Полученные данные указывают на то, что процесс растворения гранул из $\alpha\text{-CaSiO}_3$ протекает во внешне кинетической области [1]. Он лимитируется скоростью химической реакции на поверхности гранул, гидродинамические условия слабо влияют на интенсивность процесса.

Список литературы:

1. Дьяченко А.Н., Шагалов В.В. Химическая кинетика гетерогенных процессов: учебное пособие / Томский политехнический университет. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 214. - 102 с.

РАЗРАБОТКА СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ЛЬНЯНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Софронов А.Р.¹, Никифорова Т.Е.

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново

e-mail: artemijsofronov@gmail.com

В современном мире ярко выражена проблема большого количества ионов тяжёлых металлов, содержащихся в промышленных стоках различных предприятий. Повышенное содержание тяжелых металлов в объектах экосистемы приводит к тому, что они, накапливаясь в питьевой воде, пищевом сырье и продуктах питания, как следствие, попадают и накапливаются в организме человека, нанося существенный вред, так как обладают токсическим, тератогенным и другими опасными действиями [1]. Для снижения количества ионов тяжелых металлов в водных ресурсах наиболее эффективно применять сорбционную очистку стоков с предприятий.

Сорбционная очистка обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами очистки, так как является самой дешёвой и одной из самых эффективных технологий [2]. В данной работе проведено исследование целлюлозного сорбента на основе льняного волокна, модифицированного присоединением таурина.

Первым этапом является окисление целлюлозы из очищенного льняного волокна до диальдегидцеллюлозы, проводимое по следующей схеме [3]:

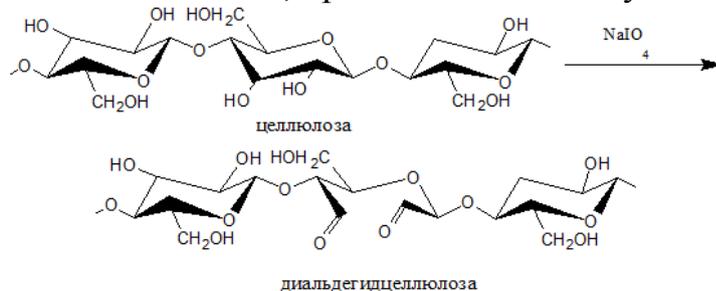


Рис. 1. Окисление целлюлозы метапериодатом натрия с образованием диальдегидцеллюлозы

Затем полученную диальдегидцеллюлозу обрабатывают раствором таурина, как показано в этой работе [3].

Были исследованы сорбционные свойства полученного модифицированного сорбента относительно ионов меди (II) и было проведено сравнение с сорбционными свойствами исходного очищенного льняного волокна. Данные по кинетике сорбции и изотерме сорбции, а также обработка полученных данных кинетическими моделью псевдо-второго порядка и моделью Ленгмюра представлены на рисунках 2-5.

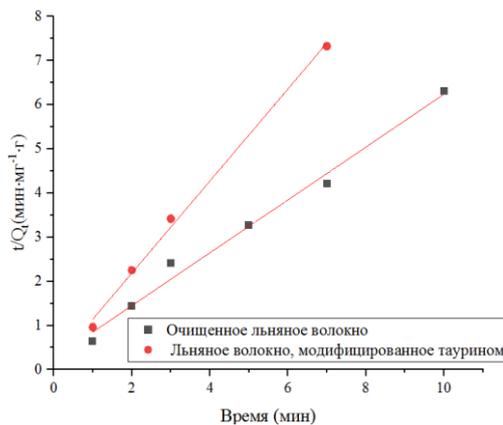
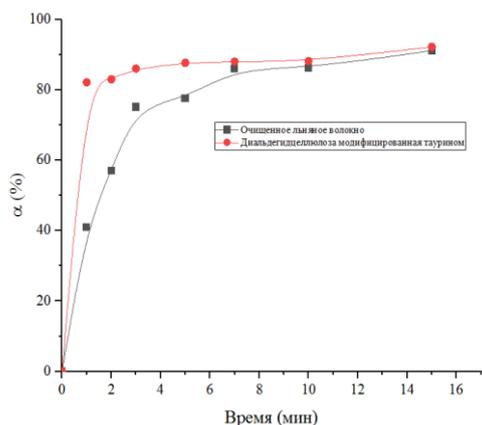


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции ионов Cu (II) льняным волокном и модифицированной диальдегидцеллюлозой.

Рис. 3. Обработка полученных результатов по модели псевдо-второго порядка.

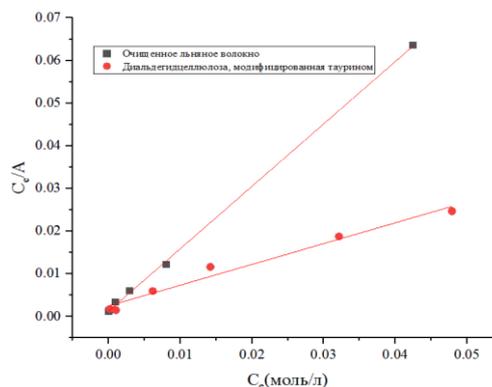
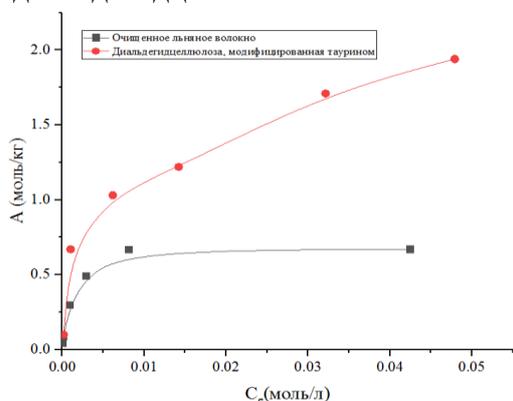


Рис. 4. Изотерма сорбции ионов Cu (II) льняным волокном и модифицированной диальдегидцеллюлозой.

Рис. 5. Обработка полученных результатов по модели Ленгмюра.

В ходе работы были получены результаты, свидетельствующие об увеличении сорбционной емкости модифицированной таурином целлюлозы льняного волокна относительно исходного волокна в 3 раза.

Список литературы:

1. Fabrication of superporous cellulose beads via enhanced inner crosslinked linkages for high efficient adsorption of heavy metal ions – Liangzhi Q., Shasha L., Yaling L., Yi L., Kaifeng D. // Journal of Cleaner Production. 2020. № 253.
2. Cellulose-based materials for scavenging toxic and precious metals from water and wastewater: A review – M. Mehedi Hasan Rocky, Ismail M.M. Rahman, Foni B. Biswas, Shafiqur Rahman, Masaru Endo, Kuo H. Wong, Asami S. Mashio, Hiroshi Hasegawa // Chemical Engineering Journal. 2023. № 472.
3. Извлечение ионов меди сорбентом на основе льняного волокна, модифицированного L-аргинином – Никифорова Т.Е., Вокурова Д.А., Софронов А.Р. // От химии к технологии шаг за шагом. 2022. Т. 3, вып. 3. С. 17-26.

КОНТАКТНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСЛОЯХ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Талызин И.В., Васильев С.А., Пуйтов В.В., Романов А.А., Самсонов В.М.

Тверской государственной университет (г. Тверь, Россия)

e-mail: talyzin_igor@mail.ru

В области контакта двух различных металлов, на фазовой диаграмме которых имеется эвтектика, может возникать жидкая фаза. Такое явление, называемое контактным плавлением (КП), наблюдалось для различных металлических систем как в лабораторных [1], так и компьютерных молекулярно-динамических (МД) [2] экспериментах. При помощи МД моделирования с использованием программы LAMMPS [3] и потенциала погруженного атома [4] мы исследовали КП в системе, состоящей из контактирующих нанопленок Ag и Cu толщиной по 6 нм каждая (рис. 1). Соответствующая кинетическая зависимость потенциальной части внутренней энергии u показана на рис. 2.

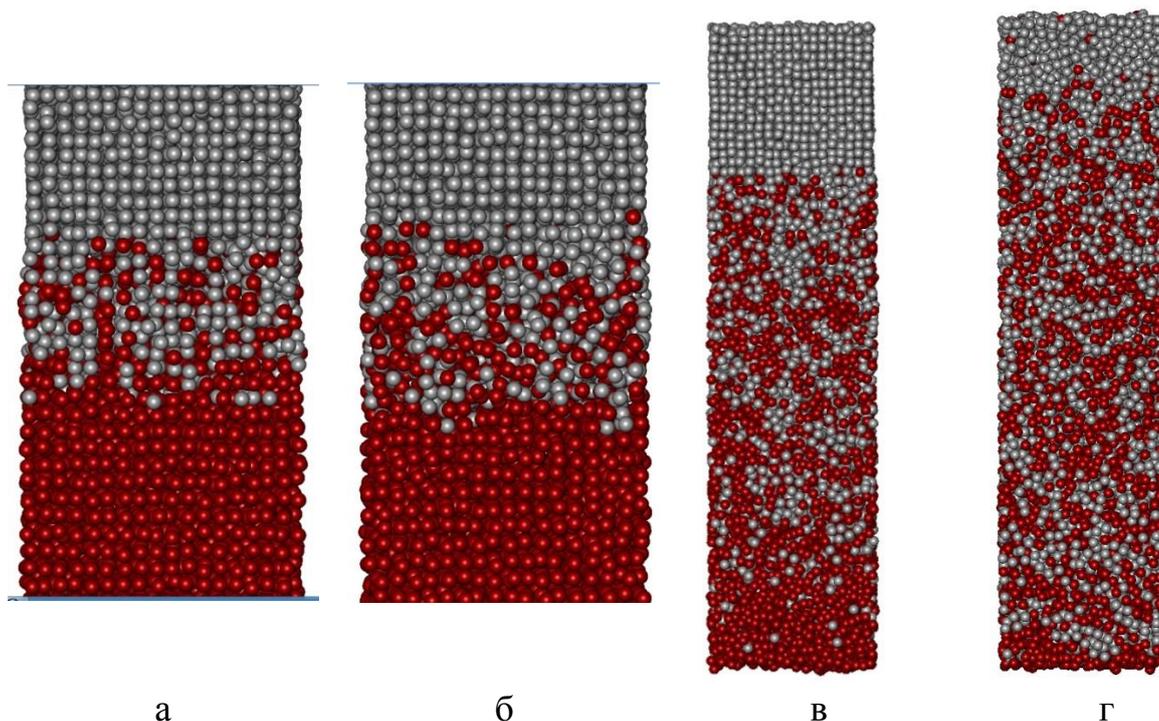
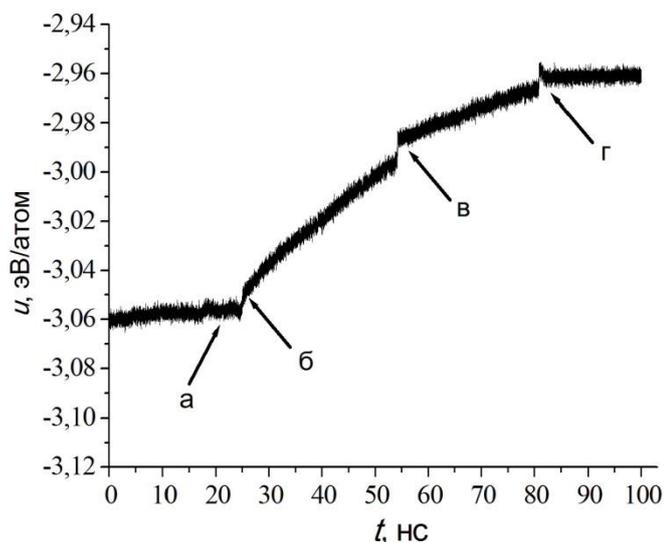


Рис. 1. Конфигурации нанопленки $\text{Cu}_{5956}\text{Ag}_{4335}$ при ее отжиге при температуре $T = 1050$ К в течении: а – 24,4 нс, б – 26,4 нс, в – 55,4 нс, г – 81,8 нс после начала контакта. На рисунках а и б показана только центральная область моделируемой системы. Атомы Cu обозначены светлыми шариками, атомы Ag – темными.

Из рис. 1 и 2 видно, что при контакте нанопленок Cu и Ag сначала происходит взаимная диффузия металлов, причем область диффузии находится в кристаллическом состоянии (рис. 1а). Затем в области взаимной

диффузии появляется жидкая фаза (рис. 1б), которая начинает расширяться за счет плавления как Ag, так и Cu. Когда размер кристаллической фазы нанопленки Ag (рис. 1в), а затем и Cu (рис. 1г), уменьшается до некоторого критического размера, составляющего примерно 1,5 нм, происходит их почти мгновенное плавление, которое проявляется вертикальными скачками на кривых $u(t)$, представленных на и на рис. 2в и 2г.



Г

Рис. 2. Кинетическая зависимость потенциальной части внутренней энергии u нанопленки $\text{Cu}_{5956}\text{Ag}_{4335}$ при релаксации ее при температуре $T = 1050$ К. Буквы на графике соответствуют конфигурациям системы, показанным на рис. 1: а – в области взаимной диффузии присутствует только кристаллическая фаза, КП нет, б – в области взаимной диффузии появилась жидкая фаза, началось КП, в – плавление Ag, г – плавление Cu.

Наши исследования фазовых переходов в низкоразмерных системах выполнены при поддержке РФФИ (грант № 23-22-00414).

Список литературы:

1. Ахкубеков А.А., Орквасов Т.А., Созаев В.А. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе. М.: "Физико-математическая литература", 2008. 148 с.
2. Bystrenko O. Kartuzov V. Interface structure and contact melting in AgCu eutectic. A molecular dynamics study // Materials Research Express. 2017. V. 4. I. 12. P. 126503.
3. <http://lammmps.sandia.gov/>.
4. Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers, Physical Review B. 2004. V. 69. I. 14. Art. No. 144113. 10 p.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ И СМЕСЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ

Тестов Д.С., Моржухина С.В., Моржухин А.М.

Государственный университет «Дубна», Дубна

e-mail: dima13-1994@yandex.ru

Кристаллогидраты являются одними из наиболее перспективных веществ для хранения тепла. Большое разнообразие и дешевизна данного класса соединений позволяют создавать тепловые аккумуляторы (ТА) с теплоаккумулирующими материалами (ТАМ) на их основе с высоким КПД.

В ряде областей, где могут использоваться кристаллогидраты, требуется узкий диапазон температур фазового перехода. Различия температур плавления и кристаллизации у кристаллогидратов характеризуются температурным гистерезисом t_{hyst} . Важно, чтобы сумма температурного гистерезиса и переохлаждения Δt находилась в диапазоне T_{min} и T_{max} рабочего температурного диапазона ТА:

$$T_{min} < t_{hyst} + \Delta t < T_{max}$$

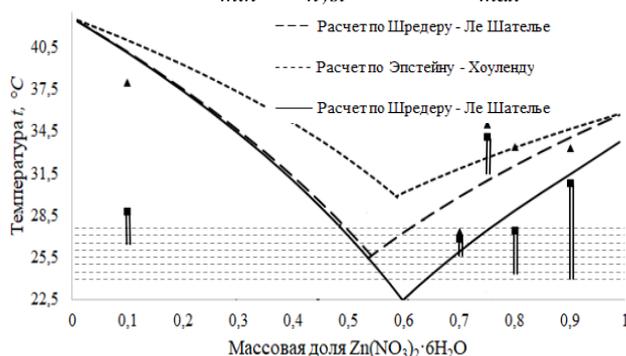


Рис. 1. Кривые ликвидуса смеси на основе цинка: ■ – температура кристаллизации смеси с соответствующим на оси x соотношением компонентов; ▲ – температура плавления смеси с соответствующим на оси x соотношением компонентов; двойная линия – величина переохлаждения смеси.

На рисунке 1 проиллюстрирован пример рассчитанных линий ликвидуса двухкомпонентной смеси кристаллогидратов на основе $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Можно отметить, что теоретические и экспериментальные данные различаются между собой. Это приводит к тому, что для температурного диапазона 24-28 °C для системы «тёплый пол» или кондиционирования помещений расчетные значения, полученные на основе согласованных значений температуры плавления t_m и энтальпии фазового перехода ΔH эвтектического состава на основе экспериментальных данных выходят за пределы требуемого интервала (сплошная линия), в отличие от расчетных значений по несогласованным данным (пунктирный штрих по двум методам). В виду этого требуется оценка достоверности теплофизических и термодинамических параметров, которые могут быть использованы для

прогнозирования свойств кристаллогидратов и их последующего выбора в качестве основы ТАМ.

Кристаллогидраты должны удовлетворять ряду параметров, обобщенных в работе [2]. В связи с этим подбор эффективных кристаллогидратов для использования их в качестве основы ТАМ требует двух направлений исследования: прогнозирование термодинамических и теплофизических характеристик и оценка их информационной достоверности. Вместо термина «согласование» применяется термин «оценка достоверности». Это позволяет отделить получаемую информацию от согласованных значений, претендующих на включение в справочную литературу. Причинами рассогласования являются: различия в погрешности используемых экспериментальных методов определения параметров, квалификация используемых реактивов, ошибки в математических расчетах и т.д. Оценка достоверности опирается на причины рассогласованности значений и представляет собой алгоритм, примененный при создании базы данных достоверных значений кристаллогидратов [3].

Среди множества методов прогнозирования термодинамических данных широко известны методы сравнительного расчета М.Х. Карапетьянца. Кристаллогидраты могут быть сгруппированы различным образом по схожим признакам, что позволяет спрогнозировать их теплофизические и термодинамические параметры.

Таблица

Уравнения с прогнозными значениями параметров кристаллогидратов

Вещество	Уравнение	Темпер. диапазон	\bar{A} , %
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\rho_{жс} = 38.79\mu + 654.61$	298-313	0.48
$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$C_p = 0.004T + 1.67$	253-293	0
$\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$C_{p,298.15}^\circ = 0.138 \cdot (\Delta H_{f,298.15}^\circ) - 87.363$	-	1.45
$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			1.45
$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$			1.45
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$C_{p,298.15}^\circ = 1981.5 \cdot \lg(M_r) - 4314.3$	-	5.42
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$			5.42
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$C_{p,298.15}^\circ = 0.1447 \Delta H_{f,298.15}^\circ + 91.791$	-	0.27
$\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\mu = 139\rho_{жс} - 198.08$	293-343	5.35

В таблице проиллюстрированы некоторые прогнозные значения рядов данных. Всего было создано более 30 рядов данных и спрогнозировано более 50 числовых значений таких термодинамических параметров, как $\Delta H_{f,298.15}^\circ$, $\Delta G_{f,298.15}^\circ$, $S_{f,298.15}^\circ$.

Список литературы:

1. Pielichowska K., Pielichowski K. // Prog. Mater. Sc. 2014. Т.65. С. 67–123.
2. Тестов Д.С., Моржухина С.В., Моржухин А.М., et al. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2023. № 1. С. 77-105.
3. Гашимова В.Р., Тестов Д.С., Крюкова-Селиверстова А.В., Моржухина С.В., Моржухин А.М. // База данных. №2023624918. 2023.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ
ИММОБИЛИЗОВАННОЙ НА ХИТОЗАНСОДЕРЖАЩИХ
МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ ГЛЮКОЗООКСИДАЗОЙ**

Тихонов Б.Б., Лисичкин Д.Р., Матвеева В.Г., Сульман А.М., Сульман М.Г.

Тверской государственной технической университет, Тверь

e-mail: tiboris@yandex.ru

Для синтеза иммобилизованного препарата глюкозооксидазы смешивали растворы FeCl_3 и FeCl_2 , добавляли к смеси последовательно растворы аммиака (при 65 °С), хитозана и триполифосфата натрия, затем частицы несколько раз промывали дистиллированной водой, извлекали с использованием постоянного магнита и высушивали на воздухе, после чего их выдерживали в течение 12 часов в смеси, содержащей карбодиимид, N-гидроксисукцинимид и глюкозооксидазу, и синтезированный биокатализатор несколько раз промывали дистиллированной водой, извлекали с использованием постоянного магнита и высушивали на воздухе.

Активность синтезированного биокатализатора исследовалась в реакции окисления D-глюкозы до D-глюконолактона в термостатируемом стеклянном реакторе при постоянном перемешивании (300 мин⁻¹). Показателем активности глюкозооксидазы является количество образующегося пероксида водорода, которое определялось иодометрически по фотометрированию образующегося синего комплекса йод-крахмал [1].

Эксперименты по оптимизации состава биокатализатора показали, что наибольшее количество пероксида водорода в реакционной смеси образуется при приготовлении биокатализатора с использованием следующего содержания компонентов: 0,1 г хитозана; 0,05 г триполифосфата натрия, 0,1 г карбодиимида, 0,04 г N-гидроксисукцинимид и 0,05 г глюкозооксидазы.

Были проведены эксперименты по варьированию начальной концентрации D-глюкозы для свободной и иммобилизованной глюкозооксидазы. Было определено, что глюкозооксидаза, иммобилизованная на магнитных частицах, обладает немного меньшей активностью, по сравнению с ее свободной формой, что связано прежде всего с усложнением диффузии субстрата к активным центрам фермента, а также с потерями фермента во время иммобилизации. Однако иммобилизация позволяет легко отделить фермент от реакционной среды с помощью магнита и использовать его многократно, что компенсирует потерю активности при однократном использовании.

График в координатах Лайнуивера-Берка для полученных экспериментальных данных представлен на рисунке 1.

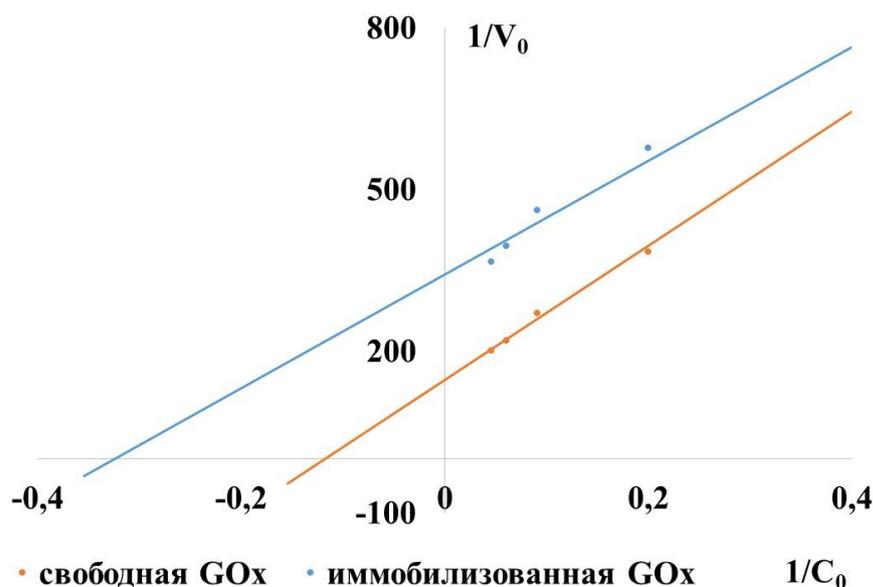


Рисунок 1 – Кинетические данные экспериментов в координатах Лайнуивера-Берка

Из результатов экспериментов были рассчитаны кинетические параметры свободной и иммобилизованной глюкозооксидазы: активность A , ед.ак./мг - 0,038 (свободная), 0,017 (иммобилизованная); предельная скорость реакции V_m , мкмоль/л·с - 6,32 (свободная), 2,92 (иммобилизованная); константа Михаэлиса K_M , ммоль/л - 7,69 (свободная), 3,08 (иммобилизованная). Таким образом, предельная скорость для иммобилизованного фермента существенно ниже, чем для свободного. Вместе с тем, иммобилизация привела к снижению константы Михаэлиса. Эти 2 параметра фермента характеризуют разные аспекты его деятельности [2]. Снижение предельной скорости реакции связано прежде всего с затруднениями диффузии вследствие прохождения процесса на границе раздела фаз. Снижение константы Михаэлиса свидетельствует о повышении устойчивости фермента к ингибирующим воздействиям и фиксации его белковой цепи в более эффективной конформации, чем у свободного фермента. В связи с этим можно констатировать, что потеря активности фермента компенсируется увеличением его стабильности и устойчивости к ингибирующим воздействиям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 075-15-2022-1232).

Список литературы:

1. Тихонов, Б.Б., Стадольникова, П.Ю., Сидоров, А.И., Сульман, М.Г. Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2021. № 2 (44). С. 18-25.
2. Muley, A. B., Mulchandani, K. H., Singhal, R. S. Methods in Enzymology. 2020. V. 630. P. 39-79.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА ПАРАЦЕТАМОЛА

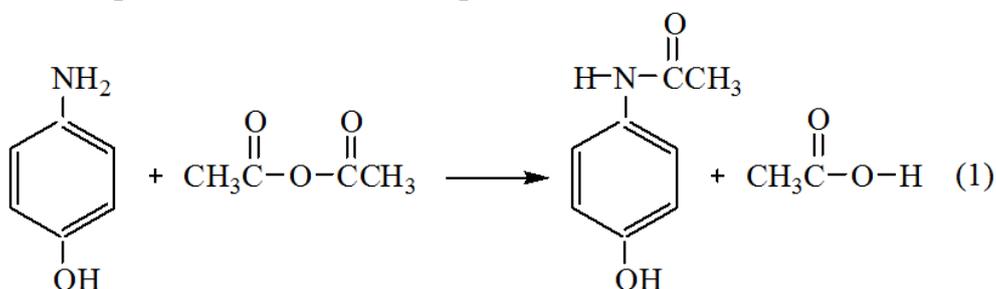
Торосян Г.О., Есяян П.А.

Национальный политехнический университет Армении

e-mail: gagiktorosyan@seua.am

Парацетамол - широко используемый лекарственный препарат обладающий жаропонижающим и анальгезирующим действием. эффективен при слабых или умеренных болях (например, головная боль, боль в спине или мышцах) и лихорадке.

Известно, что синтез парацетамола производится ацилированием п-аминофенола. В данном случае синтез парацетамола проводился в присутствии гетерогенного катализатора Н-клиноптилолита [1].



Ацилирование протекает по механизму нуклеофильного присоединения AdN.

Построены кинетические кривые (рис.), описывающие зависимость концентрации п-аминофенола от времени при температурах 363К, 373К и 383К.

Таблица

Зависимость концентрации п-аминофенола от времени при температурах 363К, 373К и 383К

Температура, К					
Т=363 К		Т=373 К		Т=383 К	
t, мин	C, моль/л	t, мин	C, моль/л	t, мин	C, моль/л
0	10	0	10	0	10
3	7.6	3	7.35	3	7.25
5	6.6	5	6.3	5	6.1
7	5.88	7	5.48	7	5.1
10	5	10	4.6	10	4.1
15	4.1	15	3.61	15	3
25	3.09	25	2.49	25	1.95

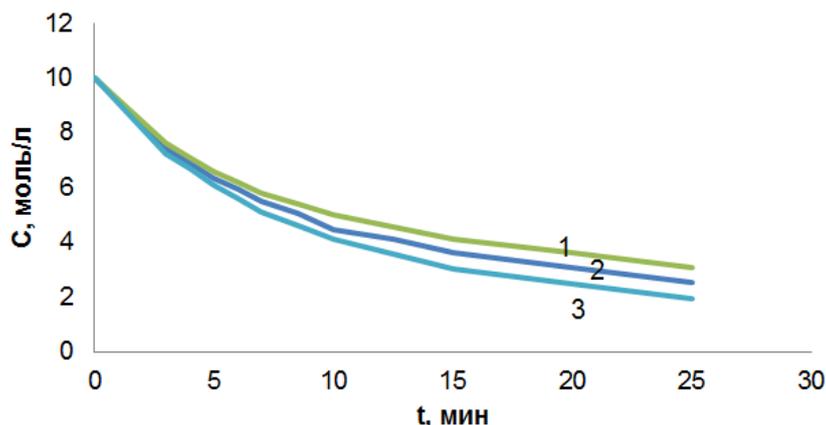


Рис. Кинетические кривые, описывающие зависимость концентрации п-аминофенола от времени при температуре: 1 - 363 К, 2 - 373 К, 3 - 383 К

Для определения порядка реакции согласно данным графического дифференцирования [2] построены графики в координатах $\ln(\Delta C/\Delta t) - \ln C$ и из тангенса угла наклона прямой порядок реакции равен 2.

Константы скорости определены из графиков описывающие зависимость $1/T - t$. Энергия активации определена построением графика зависимости логарифма константы скорости процесса от $1/T$ [2,3].

$$\frac{E}{R} = \operatorname{tg} \alpha = 2625, \quad E = 21860, \text{ Дж/моль}$$

При температуре 363 К константа скорости k равна 0,0096 л/моль•мин, при 373 К - 0,0115 л/моль•мин, а при 383 К - 0,0134 л/моль•мин

Список литературы:

1. Torosyan G.H., Yesayan P.A., Aleksanyan H.H. // Pharmaceutical Chemistry Journal. 2022. Vol. 56. №. 5. P. 700-701.
2. Леванов А.В., Антипенко Э.Е. Введение в химическую кинетику. Москва: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 2006.
3. Водянкина О.В., Тугульдурова В.П., Дорофеева Н.В., Александрова С.Я. Формальная кинетика: Учебно-методическое пособие по курсу «Физическая химия» для студентов химического факультета ТГУ. Томск: ТГУ, 2017.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ВЗАИМОСВЯЗИ ВРЕМЕНИ ТУШЕНИЯ СТАНДАРТНОГО ВОЗГОРАНИЯ И СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА

Туманов Г.А.¹, Долуда В.Ю.¹, Мальков А.А.¹

¹ФГБОУ ВО «Тверской Государственный Технический университет»

grishatumanoff@yandex.ru

Пожарные пены играют ключевую роль в борьбе с пожарами, предотвращая распространение огня и предоставляя необходимый срок для эвакуации людей из опасных зон. Однако, для разработки эффективных пожарных пен, необходимо понимать их свойства и структуру.

Определение поверхностного натяжения пенообразующих растворов производилось по ГОСТ Р50588-2012 п.5.8 методом «отрыва кольца (метод Де-Нуи). Время тушения н-гептана определяли на стендовой установке, сконструированной согласно ГОСТ Р50588-2012 п.5.5.

Построения зависимостей поверхностного натяжения и свободной энергии Гиббса пенообразующих растворов от концентрации поверхностно активного вещества представлены на рисунках 1 и 2 соответственно. Графики зависимости поверхностного натяжения огнетушащих растворов с добавлением лигносульфонатов технических и тетрадецилового спирта (Рисунок 1) имеют зависимость, характерную для традиционной интерпретации уравнения Шишковского, в то время как для неонла и АБСК наблюдается обратная зависимость, что может быть обусловлено образованием прочных межмолекулярных связей в таких растворах.

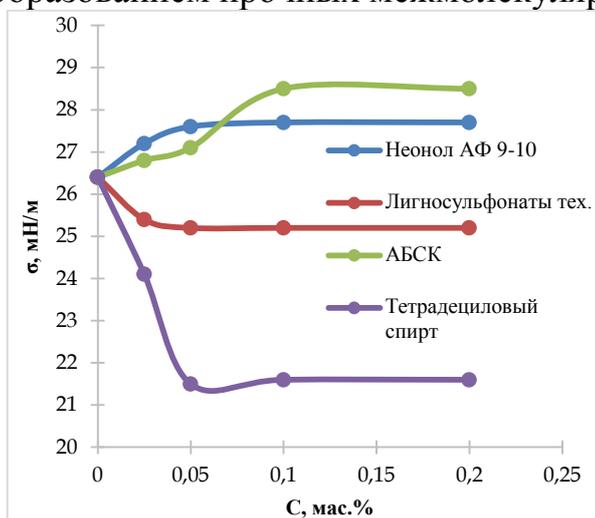


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения пенообразующих растворов от концентрации поверхностно активного вещества. ($p=101325$ Па, $T=293$ К)

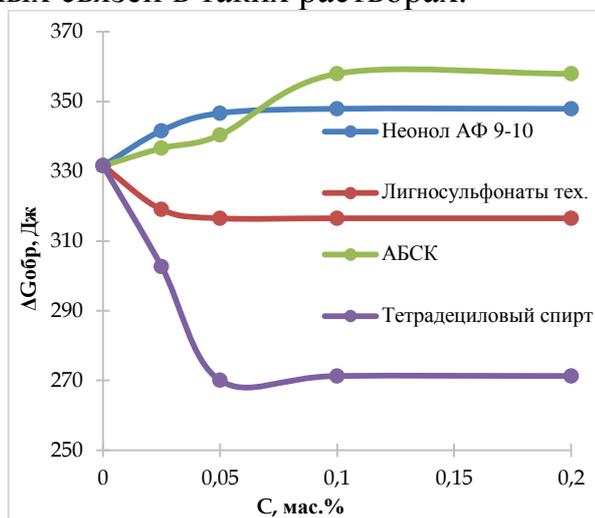


Рис. 2. Зависимость свободной энергии Гиббса при образовании 1 м^3 пены со средним диаметром 1 мм с использованием пенообразующих растворов различной концентрации. ($p = 101325$ Па, $T = 293$ К)

Построение зависимости времени тушения н-гептана по ГОСТ 50588-2012 и свободной энергии Гиббса для пенообразующих растворов (Рисунок

3) позволило установить обратный характер корреляционной зависимости между величинами. Так увеличение свободной энергии Гиббса пенообразующих растворов способствует уменьшению времени пожаротушения. Объединение уравнений для вычисления свободной энергии Гиббса [2], уравнения Шишковского [2] для вычисления поверхностного натяжения растворов, уравнения Этвёша [3] и Гугенхейма-Катаямы [3] и корреляционной зависимости приведенной на рисунке 3, позволяет получить термодинамически обоснованную модель для вычисления времени тушения стандартного возгорания или для корректирования состава пенообразующей смеси.

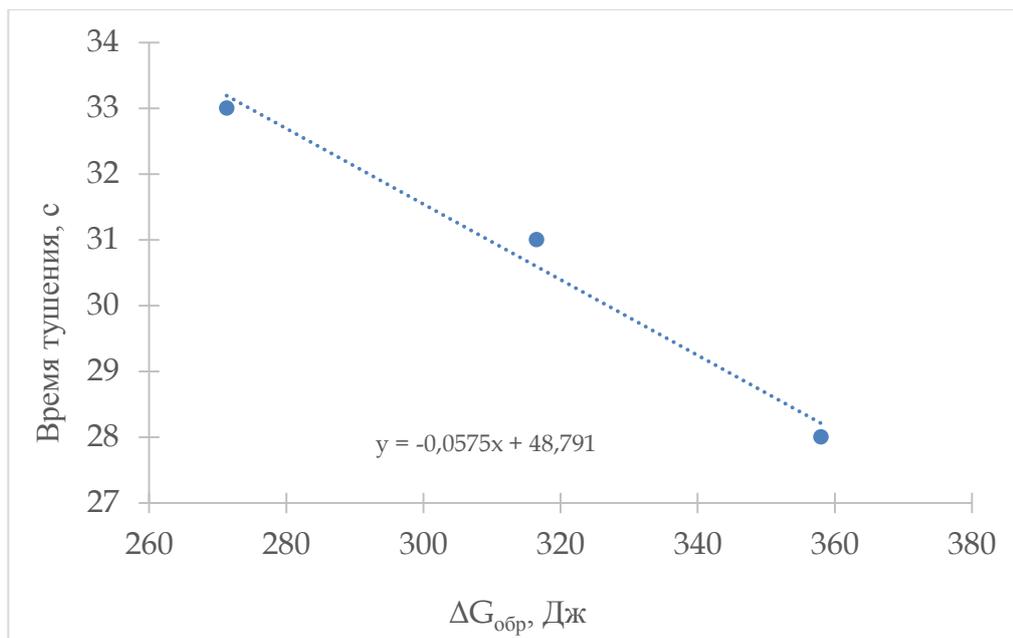


Рис. 3 Корреляционная зависимость времени тушения очага возгорания по ГОСТ 50588-2012 (интенсивность $0.034 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$) и свободной энергии Гиббса образования 1 м^3 пены со средним диаметром ячеек 1 мм . ($p=101325 \text{ Па}$, $T=293 \text{ К}$)

Список литературы:

1. Aref H., Vainchtein D.L. The equation of state of a foam // Physics of Fluids. AIP Publishing, 2000. Vol. 12, № 1. P. 23–28.
2. Ross S., Morrison I.D. On the alleged ideality of szyszkowski-langmuir adsorption // J Colloid Interface Sci. Academic Press, 1983. Vol. 91, № 1. P. 244–247.
3. Neil Kensington Adam. The Physics and Chemistry of Surfaces. 3 rd. London: Oxford University Press, 1941. 1–436 p.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГОМОЛИЗА ГИДРОПЕРОКСИДА МЕТИЛА

Туровский Н.А.¹, Туровская М.К.², Сямуллина А.А.¹

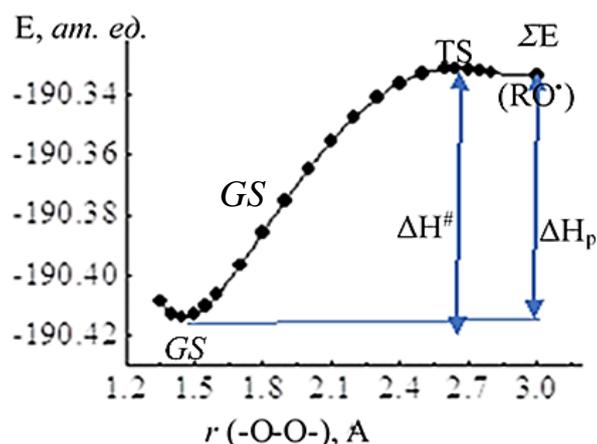
¹ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», г. Донецк, РФ

²ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, РФ

Гидропероксид метила привлекает внимание исследователей в связи с его активным участием в атмосферных, тропосферных и стратосферных процессах. Ключевой реакцией термоллиза CH_3OOH является стадия радикально – парного распада с разрывом пероксидной связи (1).



На теоретическом уровне MP2/6-311G(d,p) неэмпирической квантовой химии проведено молекулярное моделирование пути минимальной энергии гомолитического разрыва пероксидной связи CH_3OOH . В равновесном состоянии гидропероксида метила (GS) длина пероксидной связи равна 1,448



Å, а частота валентного колебания этой связи ($\nu(\text{O-O})$) равна 879 см^{-1} . На пути минимальной энергии реакции гомолитического распада CH_3OOH при межъядерном расстоянии атомов кислорода пероксидной связи 2.642 Å локализовано переходное состояние (TS) с отрицательной величиной частоты валентного колебания пероксидной связи ($\nu(\text{O}\cdots\text{O}) = -379 \text{ см}^{-1}$

¹). Энергия CH_3OOH при межъядерном расстоянии атомов кислорода пероксидной связи 2.70 Å асимптотически приближается к величине суммарной энергии радикальных продуктов реакции ($\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ и $\bullet\text{OH}$), значения которых равны соответственно: -190.33146 ат. ед. и -190.24172 ат. ед.

Энтальпия активации (ΔH^\ddagger) и энтальпия реакции (ΔH_p) гомоллиза CH_3OOH равны 217.6 кДж/моль и 211.3 кДж/моль соответственно. Энтропия активации (ΔS^\ddagger) равна 22 Дж/(моль•К). В диапазоне координаты реакции от GS до TS величина валентного угла OOH гидропероксида метила изменяется от 99.4° до 60.6° . Обсуждается модель циклической структуры переходного состояния реакции гомоллиза CH_3OOH .

КОНФОРМАЦИОННОЕ ПРОСТРАНСТВО, МОЛЬНЫЕ ДОЛИ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

Туровцев В.В.

Тверской государственной медицинский университет, Тверь

e-mail: turtsma@tversu.ru

Многоатомные вещества в термодинамике и статистической физике представляются совокупностью конформеров. При грубой оценке некоторых свойств, например энтальпии образования или теплоёмкости, можно ограничиться основным конформером с наименьшей энергией, однако конформационное разнообразие может существенно сказываться на экспериментальных значениях. В термодинамике определение числа и энергии низколежащих конформеров необходимо при расчёте энтропии и свободной энергии Гиббса, так как они существенно зависят от энтропии смешения и свободной энергии смешения, и для 20 – 30 атомных соединений энтропия и свободная энергия смешения достигают значительных величин.

Следующий шаг после определения конформационного пространства есть поиск мольных долей каждого конформера в соединении (чаще всего отбирают конформеры в заданном диапазоне энергий) и их температурных зависимостей. Вычисление мольных долей для «не жёстких» соединений (при наличии движений большой амплитуды) требует использование ангармонических моделей, так как молекулы располагаются в пологих ямах на поверхности потенциальной энергии. В этом случае в яме помещается большое количество низколежащих (низкочастотных) колебательных состояний, вносящих заметный вклад в колебательную часть статистической суммы, поэтому определение энергии таких состояний требует учёта ангармонических эффектов. Здесь необходимо использовать модель «жёсткий ротатор – ангармонический осциллятор», особенно для низколежащих крутильных колебаний.

Нами за последние годы было изучено большое количество многоатомных циклических и ациклических соединений. Определение колебательной составляющей статистической суммы веществ циклического строения производилось с помощью моделирования крутильных, деформационных и валентных колебаний по колебательной теории возмущений второго порядка с помощью ряда Данхема, параметры которого были получены из двух наборов частот (гармонических и экспериментальных либо гармонических и расчётных ангармонических). Поиск мольных долей для соединений с внутренними вращениями опирался на решения торсионного уравнения Шредингера для всех крутильных колебаний.

Были получены конформационные распределения для ибупрофена, оксокана, аминокислот (цистеин и ацетилцистеин), кислород и азот замещённых бензола, алкилтиофенов и других соединений. Расчёты основаны на генерировании структур с различными двугранными углами в утилите RDKit с последующей оптимизацией методом молекулярной

механики с валентно-силовым полем UFF. Наинизшие 50 структур (или структуры, попадающие в интервал 2 ккал/моль по стерической энергии) оптимизировались с помощью функционала M06 с базисом DZP слетеровых декартовых функций 6d 10f с использованием программы ADF [1]. Пример для 3-Butylthiophene дан на Рисунке. Далее свойства структур, остающиеся в интервале 5 кДж/моль по полной электронной энергии, рассчитывались с помощью функционалов BMK, CAM-B3LYP, LC-wPBE, M06, wB97, wB97x в базисе 6-311++G(3df,3pd) гауссовых сферических гармоник 5d 7f в программе GAUSSIAN 09 [2].

Найдено геометрическое строение, полные электронные энергии, гармонические и ангармонические колебательные частоты низколежащих конформеров. Для большинства структур получены потенциальные и структурные функции внутреннего вращения и решены торсионные уравнения Шрёдингера в плоских волнах. Вклады внутренних вращений найдены с учётом вероятности отнесения состояний к конкретной потенциальной яме на поверхности потенциальной энергии [3]. По полученным данным вычислены температурные зависимости мольных долей, энтальпии образования, теплоёмкости, энтропии и свободные энергии смешения, а также температурные зависимости энтропии и свободной энергии Гиббса с учётом зеркальной симметрии и смешения.

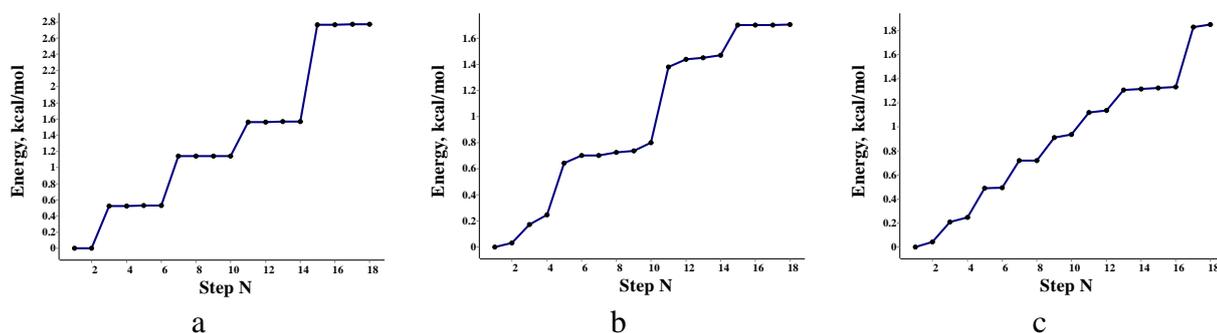


Рис. Распределение по энергии конформеров 3-Butylthiophene, оптимизированных методами UFF (a), (b) M06/DZP (c) и wB97x/DZP. N – номер конформера. Распределения нарисованы с помощью программы Chemcraft [4].

Работа была выполнена с использованием ресурсов ЦКП Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиМГ СО РАН

Список литературы:

1. Frisch M.J. et al., Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian Inc, Wallingford CT, 2009.
2. te Velde G, Bickelhaupt F M, van Gisbergen S J.A, Fonseca Guerra C, Baerends E J, Snijders J G and Ziegler T. // J. Comp. Chem. 2001. V. 22. P. 931-967.
3. Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Орлов Ю.Д. // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123. № 2. С. 207-215.
4. <https://www.chemcraftprog.com>

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАННАТА ЛЮТЕЦИЯ

Тюрин А.В.¹, Рюмин М.А.¹, Хорошилов А.В.¹, Никифорова Г.Е.¹, Гавричев К.С.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

e-mail: tyurin@igic.ras.ru

Соединения со структурой пирохлора обладают высокой термической и химической устойчивостью. Основная область их применения связана с возможностью долгосрочно выдерживать воздействия высоких температур.

Изучение термодинамических свойств станнатов РЗЭ важно для подтверждения устойчивости соединений при высокой температуре и моделирования процессов, которые могут происходить с веществами в условиях реальной эксплуатации.

В работе методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии измерена изобарная теплоемкость $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ в широком интервале температур, для образцов рассчитаны коэффициенты уравнения Майера-Келли, определены стандартные термодинамические функции: теплоемкость, энтропия, изменение энтальпии и приведенная энергия Гиббса. Использование собственного значения энтропии и литературных данных по энтальпии образования для станната лютеция позволило оценить энергии Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7)$ при 298.15 К.

Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции получены значения параметра “ a ” и объема кубической элементарной ячейки в интервале температур 300–1273 К. Определен линейный характер температурной зависимости изменения кристаллографических параметров и определен коэффициент линейного термического расширения $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Работа выполнена в рамках госзадания ИОНХ РАН на проведение фундаментальных исследований.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ МИНЕРАЛОВ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ РУТЕНИЯ

Тюрин А.В.¹, Плотнянко Н.А.², Чареев Д.А.^{2,3}, Хорошилов А.В.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

²Государственный университет «Дубна», Дубна

³Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского РАН,

Черноголовка

e-mail: tyurin@igic.ras.ru

Дихалькогениды рутения относятся к полупроводниковым материалам и представляют интерес для исследований, нахождение достоверных термодинамических функций систем Ru-S, Ru-Se и Ru-Te является важной задачей, поскольку эти данные необходимы, например, для физико-химического анализа условий рудообразования, форм переноса и процессов отложения рутения в природе.

Теплоемкость собственных синтезированных образцов RuS₂, RuSe₂ и RuTe₂ измерена методом адиабатической калориметрии (АК) с помощью калориметрической низкотемпературной адиабатической установки БКТ-3 (пос. Менделеево Московской обл.). Зависимость теплоемкости от температуры методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучали на установке синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F1 Jupiter R (Германия) в атмосфере газообразного аргона.

Оценка эмпирических параметров уравнений $C_p = f(T)$ проводилась на основе итогов измерений изобарной теплоемкости методами ДСК и АК при температурах выше 298.15 К, в настоящей работе использовали уравнения Майера–Келли и Ходаковского.

Для корректного измерения удельной теплоемкости одним из важнейших условий является неизменность массы образца. Для RuS₂ и RuSe₂ это условие при первом нагревании не выполнялось, поэтому приходилось проводить повторные измерения. При первом же нагревании на кривой ДСК RuTe₂ эндотермических эффектов и изменения массы не обнаружено. Для дителлурида рутения наблюдается необычный ход кривой теплоемкости: она загибается вверх выше 900 К. Однако кубическая форма RuTe₂ является метастабильной и существует при температуре выше 620°C, а при комнатной температуре равновесными являются кристаллы ромбической сингонии. Отметим хорошее согласование значений теплоемкости RuS₂ и RuSe₂, определенных методами АК и ДСК.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта “Синтез и термодинамические свойства минералов, содержащих благородные металлы” (№ 22-23-00893).

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ КОНЬЮГАТОВ И ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Тюрина Т.Г., Крюк Т.В., Завязкина Т.И., Шевчук Н.О.

ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии

им. Л. М. Литвиненко», Донецк

e-mail: t.tiurina@mail.ru

Системы доставки лекарств обеспечивают пространственно-временной контроль высвобождения, максимизируют биоэффективность и способствуют снижению токсичности фармацевтического агента, что приводит к улучшению качества жизни пациентов [1]. В системах контролируемой доставки лекарственных веществ (ЛВ) в качестве матричной формы широко используются природные и синтетические биосовместимые и биоразлагаемые полимеры. Для разработки носителей с желаемым профилем выделения ЛВ важно понимать закономерности, с помощью которых полимерная система удерживает и высвобождает депонированное вещество. Математическое моделирование данных процессов дает возможность изучения механизмов массотранспорта, которые обеспечивают выделение ЛВ [2].

Целью работы было изучение кинетики высвобождения лекарственных веществ различного спектра действия из конъюгатов и гидрогелевых пленок на основе полимеров различной природы.

Объектами исследования были: конъюгаты цефотаксима (ЦФТ), сульфаниламида (СА) с окисленным крахмалом (ОКр), конъюгат СА с сополимером малеинового ангидрида и винилацетата (СПЛ); пленки на основе смеси поливинилового спирта (ПВС) с СПЛ (ПВС:СПЛ = 4:1 мас./мас.) или ПВС, крахмала (Кр) и натрий карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) (ПВС:Кр:КМЦ = 40:40:20 мас./мас.), наполненные новокаином (НВК) и фурацилином (ФРЦ) или диклофенаком (ДКЛ).

Установлено, что конъюгаты ЛВ с ОКр содержат три группы звеньев: исходного крахмала, диальдегидные непрореагировавшие и связанные с ЛВ посредством азометиновой связи. Кроме того, ЦФТ входит в полимерную матрицу как в конъюгированном, так и в ассоциированном виде (в соотношении 2:1). В конъюгате СА с СПЛ лекарственное вещество включено в звенья малеинового ангидрида через амидные связи.

Исследование высвобождения ЛВ из матричной формы проводили при 38 ± 1 °С в различных средах, имитирующих физиологические условия. Для определения механизма высвобождения устанавливали соответствие профиля кинетики высвобождения ЛВ *in vitro* нескольким кинетическим моделям (таблица). Приведенные данные свидетельствуют о диффузионном характере выделения ЛВ из гидрогелевых пленок, обусловленном градиентом концентрации ЛВ [3, 4]. Высвобождение ЛВ из конъюгатов включает как распад азометиновой связи, так и диффузию.

Таблица

Математическое описание профилей высвобождения ЛВ ($N = 3$)

Среда высвобождения	Модель						
	1-го порядка		Higuchi		Korsmeyer–Peppas		
	$k, ч^{-1}$	R^2	$k, ч^{-1/2}$	R^2	$k, ч^{-n}$	n	R^2
Конъюгат ЦФТ–ОКр							
Физраствор	0,39 ± 0,04	0,970	0,300 ± 0,015	0,987	0,27 ± 0,02	0,54 ± 0,08	0,931
Боратный буфер	0,83 ± 0,06	0,973	0,66 ± 0,08	0,974	0,53 ± 0,03	0,55 ± 0,08	0,936
Tris-HCl буфер	1,274 ± 0,015	0,999	0,69 ± 0,03	0,991	0,734 ± 0,016	0,63 ± 0,03	0,993
Tris-HCl буфер + ХТ	0,84 ± 0,05	0,985	0,66 ± 0,04	0,987	0,578 ± 0,016	0,61 ± 0,03	0,991
Конъюгат СА–ОКр							
0,1 н HCl	0,09 ± 0,02	0,907	0,17 ± 0,03	0,940	0,27 ± 0,04	0,36 ± 0,07	0,894
Tris-HCl буфер	0,23 ± 0,05	0,877	0,142 ± 0,009	0,983	0,248 ± 0,009	0,34 ± 0,04	0,956
Tris-HCl буфер + ХТ	0,27 ± 0,07	0,804	0,31 ± 0,07	0,851	0,477 ± 0,017	0,35 ± 0,07	0,895
Пленки НВК–ПВС:СПЛ							
Дистиллированная вода	4,8 ± 0,6	0,969	1,52 ± 0,02	0,988	0,62 ± 0,11	0,53 ± 0,06	0,974
Физраствор	5,2 ± 0,9	0,930	1,6 ± 0,2	0,965	0,52 ± 0,18	0,63 ± 0,13	0,925
Пленки ФРЦ–ПВС:СПЛ							
Дистиллированная вода	14,3 ± 3,0	0,914	2,5 ± 0,3	0,972	0,80 ± 0,04	0,21 ± 0,13	0,897
Пленки ДКЛ–ПВС:Кр:КМЦ							
Дистиллированная вода	0,141 ± 0,006	0,977	0,230 ± 0,009	0,982	0,189 ± 0,005	0,60 ± 0,03	0,976

Процесс высвобождения ЛВ для всех изученных систем имеет пролонгированный характер. Гидролиз азометиновой связи регулируется величиной pH раствора, присутствие фермента химотрипсина (ХТ) слабо влияет на этот процесс. Гидролиз амидной связи наблюдается только в кислой среде, при этом степень ее расщепления не превышает 10 %.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FRES-2023-0002).

Список литературы:

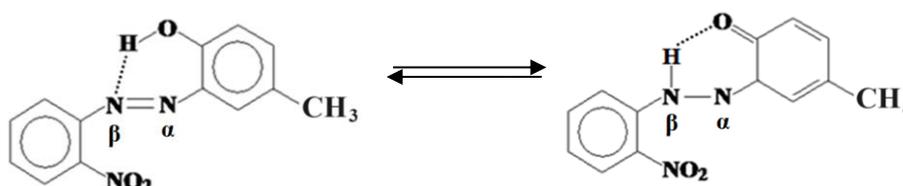
1. Trucillo P. // Processes. 2021. Vol. 9. No. 3. P. 470.
2. Talevi A., Ruiz M.E. Drug release. // ADME Processes in Pharmaceutical Sciences: Dosage, Design, and Pharmacotherapy. Cambridge: Springer Nature Switzerland, 2024.
3. Talevi A., Ruiz M.E. Higuchi Model. // The ADME Encyclopedia. / eds. Talevi A. Cambridge: Springer, 2022.
4. Wu I.Y. et al. // Eur. J. Pharm. Sci. 2019. Vol. 138. P. 105026.

ТАУТОМЕРИЯ МОЛЕКУЛЫ 2-НИТРО-2'-ГИДРОКСИ-5'-МЕТИЛАЗОБЕНЗОЛА

Федорова А.А., Лефедова О.В., Шлыков С.А.

ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, 153000, Россия,
e-mail: fedorova@isuct.ru

2-2'-гидрокси-5'-метилфенилбензотриазол используется в качестве эффективного фотостабилизатора полистирола и полиэтилена [1]. Перспективным методом его получения является жидкофазная каталитическая гидрогенизация 2-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (2НАБ). В различных растворителях для молекулы 2НАБ можно предположить наличие равновесия типа:



Поскольку селективность восстановительной циклизации в условиях гидрогенизации определяется строением исходного соединения [2], целью работы стало установление структуры 2НАБ.

Расчеты проводились для газовой фазы в рамках теории функционала плотности (DFT) при температуре 298.15 К на уровнях B3LYP и M062X с базисным набором 6-311++G(d, p).

Для поиска вероятных конформеров азоструктуры 2НАБ проведено сканирование угла C–C–N=N вращения нитробензольного кольца относительно связи –C–N= с шагом 10°. Для установленных конформеров с различным взаимным положением –NO₂ и –OH групп проведено сканирование углов вращения функциональных групп относительно бензольных колец с шагом 10°. Обнаружено 4 конформера: *cis*- и *trans*-изомеры с наличием внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) с β -атомом азогруппы и *cis*- и *trans*-изомеры с наличием ВМВС с α -атомом азогруппы. Проведено моделирование хиноидных форм. Результаты представлены в таблице.

Таблица
Относительные энергии ΔE конформеров 2НАБ

Изомер/состояние		атом –N=N– группы для ВМВС	ΔE , кДж/моль	
			B3LYP 6-311++G(d, p)	M062X 6-311++G(d, p)
Trans	азоформа	α	16.2	12.3
	хиноидная форма	α	58.8	82.3
Cis	азоформа	β	3.5	0.00
	хиноидная форма	β	0.00	10.2
Trans	азоформа	β	10.5	8.6

	хиноидная форма	β	17.2	28.0
<i>Cis</i>	азоформа	α	18.8	11.0
	хиноидная форма	α	67.6	87.2

Расчеты свидетельствуют о наиболее высокой вероятности существования в газовой фазе структур, представленных на рисунке.

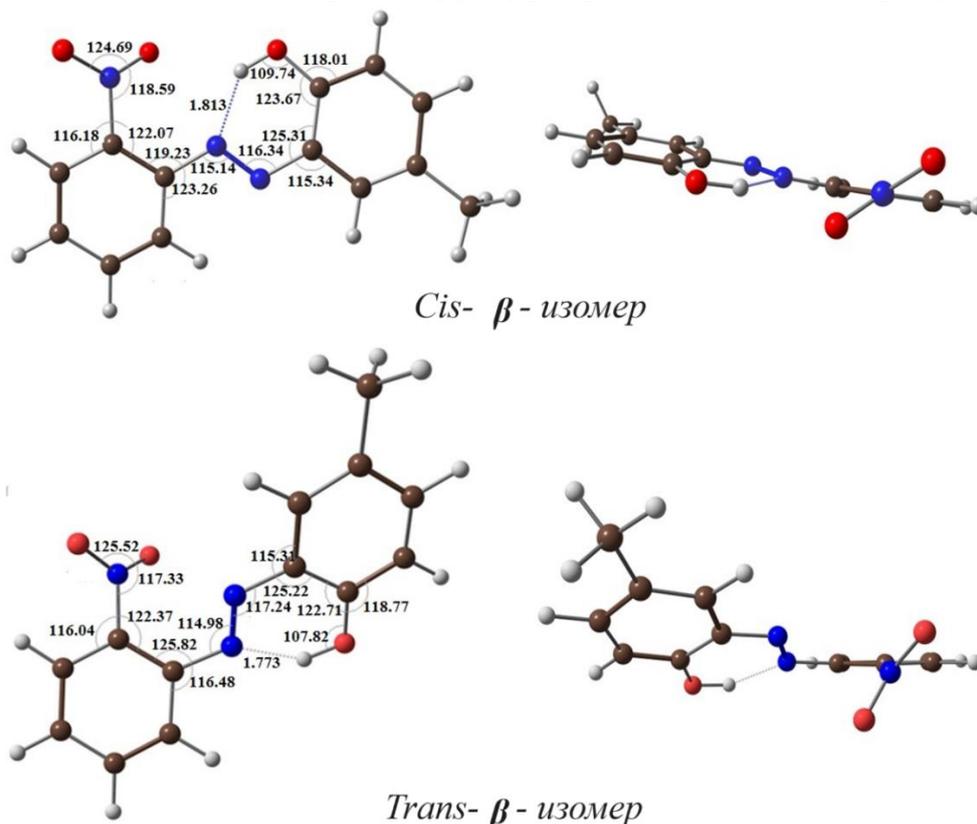


Рис. Структура наиболее вероятных конформеров 2НАБ

Однако, в протонных и апротонных растворителях, использующихся в процессах жидкофазной каталитической гидрогенизации нитросоединений, ввиду наличия сольватационных взаимодействий и определенного структурирования среды, можно ожидать перераспределения доли конформаций *cis*- и *trans*- изомеров в реакционной смеси.

Список литературы:

1. Monbaliu J.C. M. The Chemistry of Benzotriazole Derivatives // Topics in Heterocyclic Chemistry, Springer International Publishing Switzerland, 2016.
2. Koutsimpelis A.G., Screttas C.G., Igglessi-Markopoulou O. // Heterocycles, 2005, V. 65, № 6, pp. 1393-1401.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА ДО АНИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ RU КАТАЛИЗАТОРОВ

Филатова А.Е.^{1,2}, Сульман А.М.¹, Шиманская Е.И.¹, Гребенникова О.В.¹,

¹Тверской государственный технический университет, Тверь

²Тверской государственный университет, Тверь

e-mail: afilatowa@mail.ru

Каталитическое гидрирование нитробензола представляет собой один из важнейших химико-технологических процессов получения анилина— одного из наиболее востребованных продуктов и полупродуктов химического производства. Анилин широко применяется в производстве полиуретанов, резины, красителей, фармацевтических препаратов, пестицидов и гербицидов. Анилин может использоваться в качестве ингибитора коррозии, например при защите металлов, в среде тетрахлорметана. В промышленности гидрирование нитробензола до анилина проводится в газовой фазе чаще всего с медными или никелевыми катализаторами при высоких температурах, 280—300 °С, и давлении H_2 0,1—0,5 МПа [1—5]. При этом в результате проведения реакции достигаются достаточно высокие значения конверсии (97—98 %) и селективности (97—98 %), однако газофазный процесс является энергозатратным. Проведение гидрирования нитробензола в жидкой фазе позволяет значительно, снизить температуру процесса до 50—180 °С. Гомогенные катализаторы на основе комплексов переходных металлов (Pd, Pt, Ru и др.) используются в классических методах жидкофазного гидрирования нитробензолов [6—8]. Использование гомогенных катализаторов, сопряжено с проблемами очистки продуктов, загрязненных комплексами металлов, и утилизации дорогостоящих катализаторов [9]. В отличие от гомогенных гетерогенные катализаторы легко отделяются от реакционной среды и доступны для повторного использования [10—14]. В представленной работе был использован катализатор с 3 %-ным содержанием Ru на сверхсшитом полистироле марки MN270.

Для исследования кинетики трехфазного гидрирования нитробензола до анилина в присутствии катализатора 3%Ru/MN270 были проведены предварительные эксперименты для определения кинетической области протекания реакции. Для определения оптимальной концентрации катализатора (C_k) гидрирование нитробензола проводили при варьировании C_k от $1,11 \cdot 10^{-4}$ до $11,12 \cdot 10^{-4}$ моль/л при начальной концентрации нитробензола (C_0) 0,24 моль/л. Температурная зависимость конверсии нитробензола в анилин исследовалась при варьировании температуры от 160 до 190 °С. При исследовании влияния парциального давления водорода на процесс селективного гидрирования нитробензола до анилина эксперименты проводились с варьированием $P_{\text{парц.}H_2}$ от 0,113 до 1,013 МПа. На основании проведенных исследований оптимальными для проведения реакции

трехфазного гидрирования нитробензола до анилина являются следующие параметры: растворитель — изопропиловый спирт, $C_0 = 0,24$ моль/л, $S_k = 7,42 \cdot 10^{-4}$ моль Ru/л, время реакции — 30 мин, $P_{\text{парц. H}_2} = 0,987$ МПа, $T = 180$ °С 3%Ru/MN270. Максимальная селективность по анилину в оптимальных условиях составила 98 % при конверсии нитробензола 97 %.

Исследован рутениевый катализатор на основе сверхсшитого полистирола 3%Ru/MN270. Определены оптимальные параметры проведения процесса трехфазного гидрирования нитробензола до анилина с селективностью 98 % и конверсией 97 %. Исследуемый катализатор 3%Ru/MN270 показал высокую активность и стабильность, что важно для его применения в промышленных масштабах.

Список литературы:

1. Gelder E.A., Jackson S.D., Lok C.M., Chem. Commun, 2005, P. 522—524.
2. Полотнюк О.-В.Я. Катализ в промышленности, 2013, № 4, С. 55—80.
3. Verho O., Gustaffson K.P.J., Nagendiran A., Tai C.W., Backvall J.E. ChemCatChem 2014, 6, P. 3153—3159.
4. Westerhaus F.A., Jagadeesh R.V., Wienhofer G., Pohl M.M., Radnik J., Surkus A.E., Rabeah J., Junge K., Junge H., Nielsen M. et al., Nat. Chem., 2013, 5, P. 527—543.
5. P. Sangeetha, P. Seetharamulu, K. Shanthi, S. Narayanan, K.S. Rama Rao, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 273, P. 244-249.
6. Rahaim R.J., Maleczka R.E., Org. Lett, 2005, 7, P. 5087—5090.
7. Shil A.K., Das P., Green Chem., 2013, 15, P. 3421—3428.
8. Schabel T., Belger C., Plietker B., Org. Lett., 2013, 15, P. 2858—2861.
9. Coperet C., Chabanas M., Saint-Arroman R.P., Basset J.M., Angew. Chem. Int. Ed., 2003, 42, P. 156—181.
10. Shokouhimehr M., Kim J.H., Lee Y.S., Synlett 2006, 4, P. 618—620.
11. Janssen M., Muller, C., Voget D., Green Chem., 2011, 13, P. 2247—2257.
12. Kim J.H., Kim J.W., Shokouhimehr M., Lee Y.S.J., Org. Chem., 2005, 70, P. 6714—6720. 13.
14. Ракитин М.Ю., Долуда В.Ю., Терещенков А.Ю., Демиденко Г.Н., Лакина Н.В., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Сульман Э.М., Катализ в промышленности, 2014, № 6, С. 24—27.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГИДРОКСИЗАМЕЩЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ И ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

Хан Зуи Линь¹, Жустарева К.С.², Авраменко О.В.¹, Ковальчукова О.В.^{1,2}

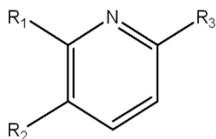
¹ Российский университет дружбы народов (РУДН), Москва

² Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина (Технологии.
Дизайн. Искусство), Москва

e-mail: avramenko-ov@rudn.ru

Актуальной задачей современной химии является проблема синтеза наноразмерных катализаторов на основе оксидов металлов. Перспективным методом их получения является термическое разложение прекурсоров - металлокомплексов с органическими лигандами [1].

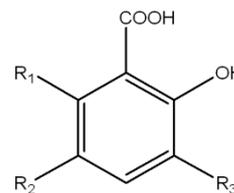
Гидроксизамещенные ароматических и пиридинкарбонových кислот коммерчески доступны, обладают хорошей комплексообразующей способностью и имеют низкие температуры разложения, поэтому использование их в качестве лигандов при синтезе металлокомплексов как предшественников для получения наноразмерных оксидных фаз, весьма многообещающе [2,3]. Важно подобрать оптимальные условия синтеза прекурсоров, рН среды, соотношение реагентов. Для этого в настоящей работе проведены исследования по изучению комплексообразования гидроксизамещенных (L^{4-6}) ароматических и пиридинкарбонových кислот (L^{1-3}) с рядом металлов в растворах методами спектрофотометрии и потенциометрии:



L^1 : R₁ (OH); R₂ (COOH); R₃ (H);

L^2 : R₁ (COOH); R₂ (OH); R₃ (H);

L^3 : R₁ (OH); R₂ (COOH); R₃ (CH₃).



L^4 : R₁ (H); R₂ (H); R₃ (OCH₃);

L^5 : R₁ (H); R₂ (iso-C₃H₇); R₃ (iso-C₃H₇);

L^6 : R₁, R₂ (C₆H₄); R₃ (H).

При титровании этанольных растворов органических молекул раствором NaOH, происходит гипсохромное смещение основных полос поглощения и наблюдаются изобестические точки. Характер изменения электронных спектров лигандов при постепенном добавлении солей металлов соответствует изменению их спектров при депротонировании, что согласуется с тем, что процесс комплексообразования сопровождается ионизацией органической молекулы. Наличие в спектрах изобестических точек свидетельствует о равновесии двух форм: некоординированного лиганда и его металлокомплекса (рис. 1).

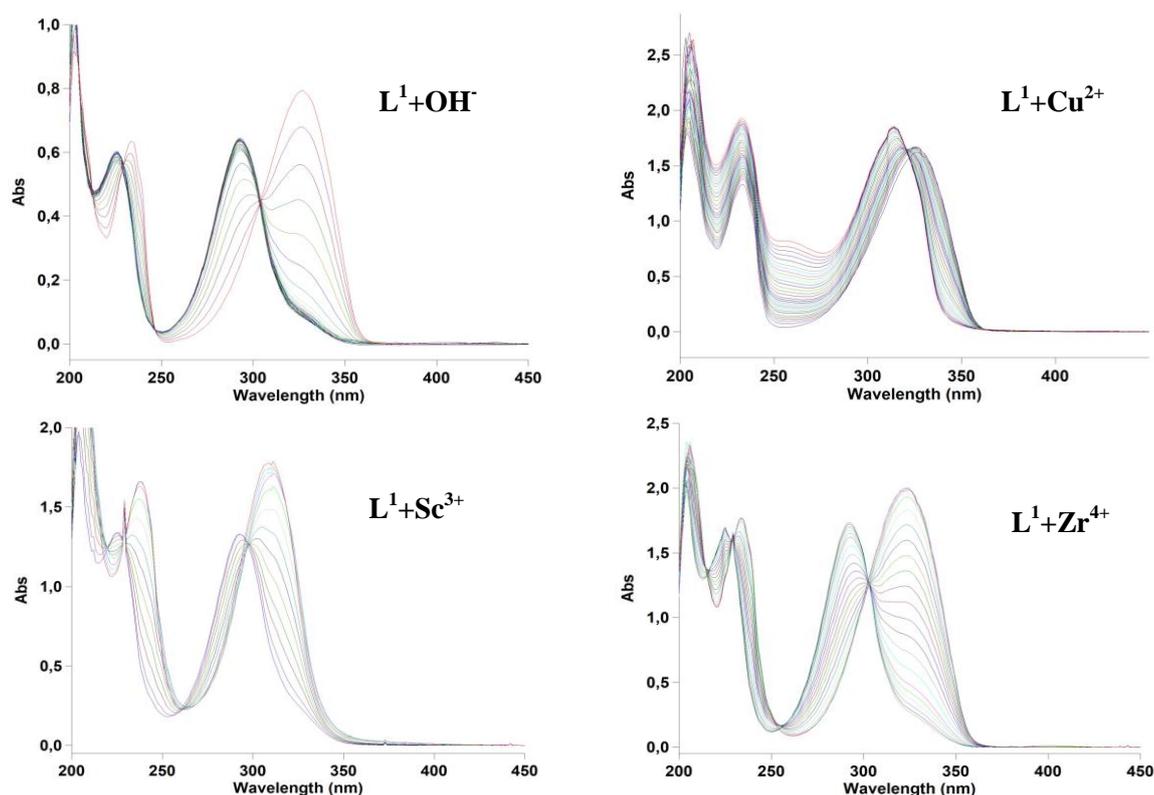


Рис. 1. Спектрофотометрическое титрование 2-гидроксиникотиновой кислоты L^1 растворами гидроксида натрия и солями металлов.

При потенциометрическом титровании кривые титрования смесей органических лигандов и солей металлов гидроксидом натрия лежат ниже соответствующих кривых титрования органических молекул.

Показано, что для L^{1-3} процесс образования комплексов начинается в кислой среде, для L^{4-6} в слабощелочной среде, что можно объяснить наличием дополнительного центра координации на атоме азота лигандов пиридинового ряда.

На основании проведенных исследований построены кривые насыщения и рассчитаны составы комплексов в растворах, константы ионизации органических молекул и константы образования металлокомплексов.

Публикация выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства РУДН.

Список литературы:

1. Ковальчукова О.В., Абсалан Я. Комплексные соединения металлов с органическими лигандами как прекурсоры наноразмерных оксидных катализаторов. Москва, РГУ им. А.Н. Косыгина, 2022.
2. Kukovec V. M., Kodrin I., Mihalić Z., Furić K., Popović Z. // *Inorganica Chim. Acta*. 2010. Vol. 363. № 8. P. 1887–1896.
3. Ahuja D., Svärd M., Lusi M., Rasmuson Å.C. // *Cryst. Eng. Comm.* 2020. Vol. 22. № 20. P. 3463–3473.

ВЛИЯНИЕ НИЗШИХ СПИРТОВ НА ДИЛАТАЦИОННЫЕ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ ДИКАТИОННОГО ПАВ НА ГРАНИЦЕ С ВОЗДУХОМ

Хилько С.Л., Котенко А.А.

Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк (ДНР, Россия)

e-mail: sv-hilko59@yandex.ru

Известно, что водноспиртовые растворы ПАВ используются в составе косметики, лекарств, средств для очистки поверхностей, благодаря поверхностным свойствам, а также за счет их дезинфицирующих и антибактериальных качеств [1]. Кроме того, для усиления эффективности действия основного ПАВ часто применяют вспомогательные ПАВ (co-surfactants или соПАВ), в качестве которых могут быть использованы различные низкомолекулярные вещества, такие как низшие спирты и другие органические реагенты [2].

В этой связи исследования влияния низших спиртов на адсорбционные, агрегационные и смачивающие свойства ПАВ различной природы являются актуальными.

Димерные ПАВ активно изучаются в настоящее время, поскольку, в отличие от мономерных аналогов, обладают более высокой поверхностной активностью на межфазных границах [3].

В работе был использован дикатионный имидазолиевый ПАВ с цетилсодержащим радикалом и мостиковым фрагментом с количеством метиленовых групп в его составе $m = 4$. Вещество было синтезировано по усовершенствованной общей схеме, разработанной в работе [4]*. Общая формула ПАВ приведена на рисунке 1.

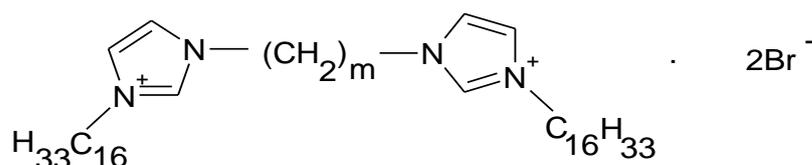


Рис. 1. Общая формула дикатионного диимидазолиевого ПАВ (дибромид 1,3-бис-(3'-цетилимидазолий-1'-ил)-2-алкана).

Дилатационные реологические характеристики (модуль вязкоупругости, $|E|$, мН/м) водных растворов ПАВ в зависимости от концентрации спиртов (C , %) измеряли методом формы висячей капли (тензиометр РАТ-2Р, SINTERFACE, Technologies, Germany). Концентрация ПАВ в смесях была постоянной ($C_{\text{ПАВ}} = 1,0 \times 10^{-5}$ моль/л, $\gamma_p = 35$ мН/м), концентрацию спиртов варьировали в широком диапазоне.

Как следует из данных, приведенных на рисунке 2, дикатионный ПАВ устойчив в водноспиртовых растворах вплоть до концентраций 20-30 %. Дальнейшее увеличение концентраций спиртов приводит к агрегации ПАВ и

снижению поверхностной активности (модуль вязкоупругости, $|E|$, падает практически до нуля при концентрации спиртов близким к 100 %).

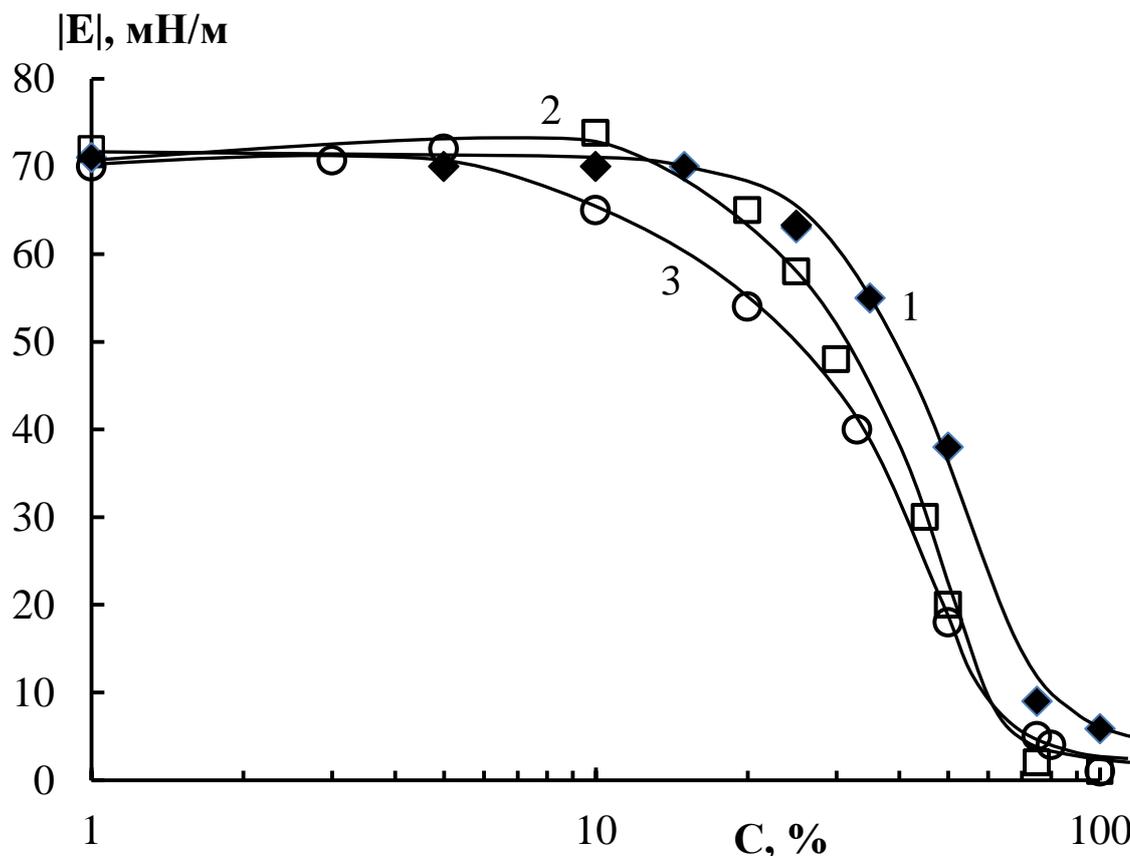


Рис. 2. Изменение дилатационного модуля вязкоупругости растворов дикатионного имидазолиевого ПАВ от концентрации спиртов в водных растворах: 1 – метанол, 2 – этанол, 3 – изопропанол.

Известно, что добавки спиртов изменяют степень ионизации и степень связывания противоионов ионогенными ПАВ. Кроме того, полярные органические соединения могут заметно влиять на агрегацию ПАВ в водных растворах [5].

Полученные закономерности поведения дикатионного ПАВ могут быть использованы в технологических и биологических процессах, связанных со смешанными средами.

Список литературы:

1. Zdziennicka A., Jańczuk B. // Adv Colloid Interface Sci. 2020. Vol. 284:102249.
2. Basheer H.S, Noordin M.I., Ghareeb M.M. // Trop J Pharm Res, June 2013. Vol. 12 (3).P. 305-310.
3. Kamal M.S. // J. Surfactants and Detergents. 2016. Vol. 19. P. 223-236.
4. Ren C., Wang F., Zhang Z., Nie H., Li N. // Colloids Surf. A. 2015. Vol. 467. P. 1-8.
5. Forland G.M., Samseth J., Hoiland H., Mortensen K. // J. Colloid Interface Sci. 1994. Vol. 164. P.163-167

*Вещество синтезировано к.х.н. В.А. Михайловым (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко).

ТВЕРДОФАЗНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НИТРОГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Хилько С.Л., Макарова Р.А., Семенова Р.Г., Рогатко М.И., Невечеря О.И.

Институт физико-органической химии и углехимии

им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк (ДНР, Россия)

e-mail: sv-hilko59@yandex.ru

Гуминовые кислоты (ГК) являются наиболее распространенной группой органических соединений на Земле. Это смесь органических веществ, богатых кислородсодержащими функциональными группами (-COOH, -OH, -C=O), которые связаны как с ароматическими, так и с алифатическими углеродными структурами [1]. Разработка методов модификации природных соединений является актуальным направлением, поскольку позволяет усиливать их полезные свойства [2].

При введении в состав макромолекул ГК нитрогруппы возможно получение нитрогуминовых кислот, которые могут быть использованы как сорбенты, биологически-активные вещества, ингибиторы коррозии металлов, а также комплексные удобрения [3].

Известные способы получения нитрогуминовых кислот связаны с применением агрессивных реагентов (концентрированные азотная и серная кислоты) [4]. Получение нитрогуминовых кислот механохимическим методом является альтернативным способом получения этого продукта.

В работе было исследовано взаимодействие гуминовой кислоты с нитритом натрия при твердофазном синтезе в вибрационном аппарате методами ИК спектроскопии и кислотно-основного потенциометрического титрования.

На рисунке приведены ИК спектры исходной гуминовой кислоты (ГК_{ИСХ}), нитрита натрия и продукта их взаимодействия после механохимического воздействия. В ИК спектре продукта совместной реакции ГК_{ИСХ} с NaNO₂ не регистрируются полосы поглощения свободного нитрита в области 1640 и 1260 см⁻¹ (рис., спектры 2 и 3), тогда как в ИК спектре продукта нитрования ГК регистрируется очень широкая интенсивная полоса поглощения в области 1620 см⁻¹, которая может являться результатом наложения полос поглощения валентных колебаний $\nu_{C=C}$ и $\nu_{NO_2}^{as}$, существенно уменьшаются полосы поглощения ГК при 1700 и 1160 см⁻¹, растут интенсивности полос при 1370 и 1080 см⁻¹. Отсутствие в реакционной смеси NaNO₂ и приведенные спектральные изменения свидетельствуют о механохимическом нитровании ГК.

Количество активных функциональных групп в продукте реакции увеличивается (см. табл.), что указывает на возможность получения окисленных нитропроизводных гуминовых кислот – ГК_{НИТРО}.

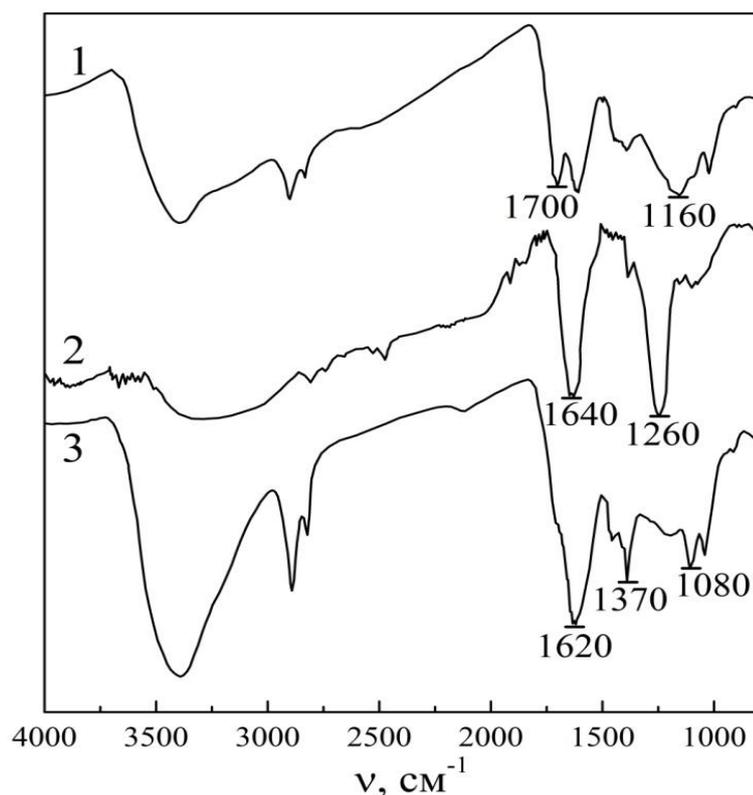


Рис. ИК спектры в таблетках KBr: 1 – ГК_{исх}, 2 – NaNO₂, 3 – ГК_{исх} + NaNO₂

Таблица

Количество функциональных групп в структуре макромолекул ГК

Образец ГК	Количество активных кислых групп, мг-экв/г	
	[ОН]	[COOH]
ГК _{исх}	3,20	3,20
ГК _{нитро}	6,88	8,72

Окисленные нитрогуминовые кислоты, полученные простым, экологически чистым способом, могут быть полезны в биологических и технических направлениях.

Список литературы:

1. Fan Yang, Markus Antonietti // Progress in Polymer Science. 2020. Vol. 100. 101182
2. Мальцева Е.В., Шеховцова Н.С., Шиляева Л.П., Юдина Н.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. С. 1089-1093.
3. Yermagambet B.T., Kazankapova M., Kassenova Zh.M., Nauryzbayeva A.T. // Series chemistry and technology. 2020. Vol. 6(444). P. 57-64.
4. Yang Yuan, Ji Ping Liu, Zhuo Chen, Hong Cheng Li. // Applied Mechanics and Materials. 2013. Vol. 483. P. 119-123.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУМАТОВ НАТРИЯ С НИТРАТОМ НИКЕЛЯ

Хилько С.Л., Таперко Г.В., Рогатко М.И.

Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк (ДНР, Россия)
e-mail: sv-hilko59@yandex.ru

К возможным источникам загрязнения биосферы тяжелыми металлами относят предприятия черной и цветной металлургии, машиностроения (никелирование, меднение, хромирование) и др. Водорастворимые соли тяжелых металлов оказывают негативное воздействие на окружающую среду. В последние десятилетия возрос интерес к созданию эффективных и экономичных поглотителей тяжелых металлов на основе гуминовых кислот (ГК). Известно, что гуминовые кислоты содержат большое количество активных кислородсодержащих функциональных групп, способных принимать участие в реакциях комплексообразования с различными субстратами – ионами поливалентных металлов, радионуклидами, органическими экотоксикантами и др. [1-3]. Введение в состав макромолекул гуминовых кислот (ГК_{исх}) дополнительного количества функциональных групп может усилить их способность к комплексообразованию. При взаимодействии гуматов натрия с солями поливалентных металлов образуются нерастворимые в воде комплексы, которые выпадают в осадок при пороговых концентрациях [4].

В работе была исследована способность к взаимодействию солей модифицированных гуминовых кислот с нитратом никеля. Модифицированные гуматы натрия (ГН) получали методом механохимического твердофазного синтеза в реакциях ГК_{исх} с нитритом натрия и с гидроперитом. При взаимодействии ГК_{исх} с нитритом натрия возможно введение в состав макромолекулы нитрогрупп, а при взаимодействии ГК_{исх} с гидроперитом – дополнительного количества карбоксильных групп.

Растворимость гуматов натрия (С = 0,2 %) после их взаимодействия с нитратом никеля определяли путем построения зависимостей отношения оптической плотности при данной концентрации соли металла (А_х) к оптической плотности исходного раствора гумата натрия (А₀) от концентрации соли металла (С_{Ni(NO₃)₂}): $A_x / A_0 \times 100 = f(C_{Ni(NO_3)_2})$

На графиках таких зависимостей (рисунок) имеется по два перегиба, по которым определяли первую пороговую концентрацию соли металла (С₁), соответствующую началу процесса образования комплексов и вторую пороговую концентрацию (С₂), которая определяет окончание процесса. Пороговые характеристики, приведенные в таблице, получали при решении

системы линейных уравнений, как абсциссы точек пересечения прямых, описывающих линейные участки зависимостей ($A_x/A_0 \times 100 = f(C_{Ni(NO_3)_2})$). Разница между значениями пороговых характеристик, $\Delta C = C_2 - C_1$, может свидетельствовать о большем количестве ионогенных групп в структуре их макромолекул (см. таблицу).

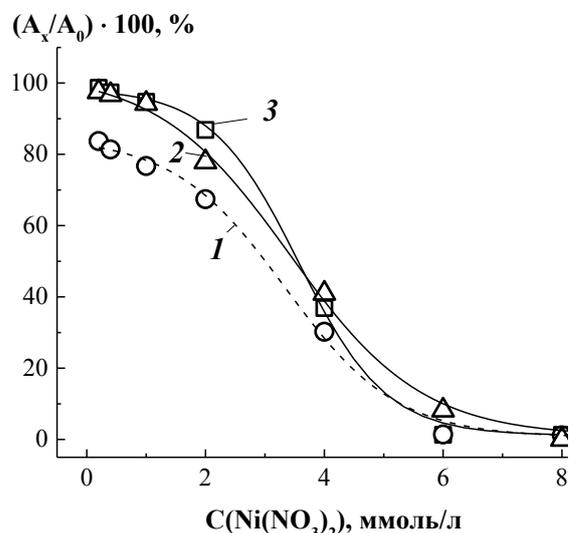


Рис. Изменение оптической плотности растворов ГН от концентрации $Ni(NO_3)_2$:
1 – ГН_{исх}, 2 – ГН_{ГК+нитрит натрия}, 3 – ГН_{ГК + гидроперит}

Таблица

Пороговые характеристики комплексов гуминовых кислот

ГН _{исх}	ГН _{ГК + нитрит натрия}	ГН _{ГК + гидроперит}
$C_1 = 1,15$	$C_1 = 1,03$	$C_1 = 1,67$
$C_2 = 4,13$	$C_2 = 6,34$	$C_2 = 5,92$
$\Delta C = 2,98$	$\Delta C = 5,31$	$\Delta C = 4,25$

Как следует из приведенных данных, образец ГН_{ГК+нитрит натрия} обладает более выраженной способностью к связыванию $Ni(NO_3)_2$ по сравнению с образцами ГН_{исх} и ГН_{ГК+гидроперит}, что может быть связано со способностью формировать хелатные комплексы за счет карбоксильных, фенольных и нитрогрупп в структуре макромолекулы.

Список литературы:

1. Lu Y., Yan M., Korshin G.V. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2017. Vol. 213. P. 308-316.
2. Takahashi Y., Minai Y. // J. Nucl. Radiochem. Sci. 2004. Vol. 5. No. 2. P. 37-44.
3. Chianese S., Fenti A., Iovino P., Musmarra D., Salvestrini S. // Molecules. 2020. Vol. 25. P. 918-935.
4. Лиштван И.И., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. Минск: Наука и техника, 1976.

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛЕЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ГАЗ

Хилько С.Л., Шелест В.С., Макарова Р.А., Семенова Р.Г.

Институт физико-органической химии и углехимии

им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк (ДНР, Россия)

e-mail: sv-hilko59@yandex.ru

В настоящее время гуминовые кислоты (ГК) признаны одним из перспективных направлений «зеленой» химии в качестве возобновляемых, экономически выгодных и экологически безопасных источников сырья для получения химических продуктов. Количество функциональных групп в структуре макромолекул гуминовых кислот является важной характеристикой, определяющей их реакционную способность и физико-химические свойства. Кислотно-основные свойства ГК определяются характером диссоциации ГК как полиоксикислоты в водном растворе.

Целью работы было исследование влияния pH среды на поверхностные свойства модифицированных ГК на границе раздела Ж-Г. Были исследованы соли этоксиаминогуминовых кислот, полученные методом механосинтеза в вибрационном аппарате 75Т-ДрМ при взаимодействии ГК с мочевиной, гидроперитом или циангуанидином и полиэтиленгликолем ПЭГ-6000.

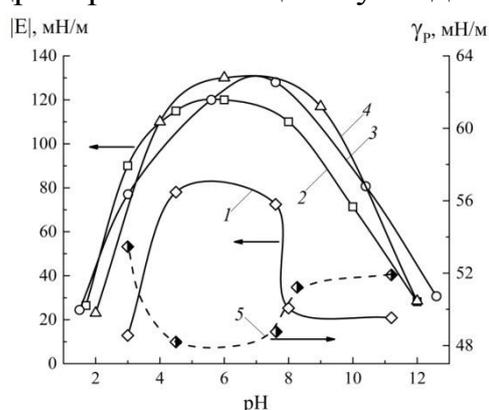


Рис. Изменение величины модуля вязкоупругости, $|E|$ (1-4), и равновесного поверхностного натяжения, γ_r (5), растворов гуматов натрия (ГН) от pH среды: 1, 5 – ГН_{исх}; 2 - ГН_{ГК+ПЭГ-6000+мочевина}; 3 – ГН_{ГК+ПЭГ-6000+циангуанидин}; 4 - ГН_{ГК+ПЭГ-6000+гидроперит}. $C_{ПАВ} = 0,8\%$.

Растворы солей ГК проявляют максимальные значения модулей $|E|$ и минимальные значения γ_r на границе раздела с воздухом в нейтральной

области pH, что связано с уменьшением электростатической составляющей адсорбционного барьера поверхностного слоя [1]. Это позволяет выйти на поверхность дополнительному количеству ПАВ. Величины $|E|$ растворов этоксиаминогуматов натрия во всем диапазоне pH значительно выше по сравнению с растворами нативного гумата натрия (ГН_{исх}).

Это может быть использовано в направлениях, связанных с применением ПАВ в широком интервале изменения pH среды при их высокой поверхностной активности.

Список литературы:

1. Хилько С.Л., Рогатко М.И., Макарова Р.А., Семенова Р.Г. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. № 6. С. 749-760.

ТЕОРИЯ ГРАФОВ В ИССЛЕДОВАНИИ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ АМИДОВ

Хижняк С.Б., Виноградова М.Г.

Тверской государственной университет, Тверь

e-mail: Vinogradova.MG@tversu.ru

Экспериментальных сведений по корреляциям «структура-свойство» немного, в том числе и для амидов. Именно поэтому актуальной задачей современной химии является установление связи между строением соединений и их свойствами.

Целью данной работы является установление количественных корреляций «структура - энтальпия образования» в амидах.

В работе используются феноменологические методы, методы теории графов и линейной алгебры, регрессионного анализа, метод наименьших квадратов (МНК), и др.

Для амидов нами были получены расчётные схемы в третьем приближении:

$$P_{C_nH_{2n+1}ON} = p_1b + p_1'b' + p_1''b'' + p_2\Gamma_{CC} + p_2'\Gamma_{CO} + p_2''\Gamma_{CN} + p_2^*\Gamma_{NO} \\ + R\Delta_{CCC} + R'\Delta_{CON} + p_3\tau_{CC} + p_3'\tau_{CO} + p_3''\tau_{CN} + p_4\omega_{CC} + p_4'\omega_{CO} + p_4''\omega_{CN}$$

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.

В результате нехватки экспериментальных данных получилась система с линейнозависимыми столбцами, поэтому параметры $b'', \Gamma_{NO}, \omega_{CN}$ пропадают, а параметры b, b' были заменены на параметр $a = p_{CC} + p_{CO}$, параметры $\Gamma_{CC}, \Gamma_{CO}, \Gamma_{CN}$, на $c = \Gamma_{CC} + \Gamma_{CO} + \Gamma_{CN}$, параметры Δ_{CCC} и Δ_{CON} – на параметр $d = R\Delta_{CCC} + R'\Delta_{CON}$ и параметры τ_{CO}, τ_{CN} были заменены на параметр $f = \tau_{CO} + \tau_{CN}$.

По полученной схеме проведены численные расчёты $\Delta_f H_{298(f)}^0$ амидов в третьем приближении. Получены новые данные, согласующиеся с экспериментом [1-3], что позволило нам предсказать недостающие значения свойств членов исследуемого ряда. Средняя абсолютная ошибка расчета ($|\bar{\varepsilon}|$) и максимальное отклонение (ε_{\max}) соответственно, составляют 2,2 кДж/моль и 5,5 кДж/моль.

В работе также были найдены аналитические зависимости вида $P=f(\text{ТИ})$ наиболее точно коррелирующие с энтальпией образования амидов.

Список литературы:

1. Lange's Handbook of Chemistry / Editor: J.A. Dean. (15th Edition), McGraw-Hill. 1999. [Электронный ресурс]. — URL: <http://ftl.ru/biblioteka/spravo4niki/dean.pdf> (дата обращения: 21.01.23).
2. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. – М.: Мир, 1971. – 944 с.
3. Barnes D.S., Pilcher G.//J.Chem. Thermodyn. 1975.V7.P.377-382.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО БИОУГЛЯМИ

Ходосова Н.А., Томина Е.В., Мануковская В.Е.

Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф.

Морозова, Воронеж

e-mail: nhodosova@mail.ru

Изучены особенности сорбционных процессов на исходных и активированных образцах биоуглей, полученных карбонизацией опилок из древесины березы (ББ) и сосны (БС). Активацию образцов проводили 2 М раствором гидроксида калия в течении 2 часов. Кинетику сорбции красителя определяли в статических условиях при $t = 21^\circ\text{C}$, для анализа к 0,1 г биоугля добавляли 10 мл раствора красителя с концентрацией 4,5 мг/г. Концентрацию красителя определяли каждые 30 минут на фотоколориметре КФК-2, используя длину волны 660 нм [1]. Адсорбцию метиленового голубого осуществляли по методике, представленной в ГОСТ 4453–74 [1]. Описание кинетических кривых адсорбции проводили с использованием математических моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка [2] и графическим методом рассчитывали значения констант скоростей.

Полученные кинетические кривые сорбции органического красителя на исходных и активированных образцах биоуглей представлены на рис. 1.

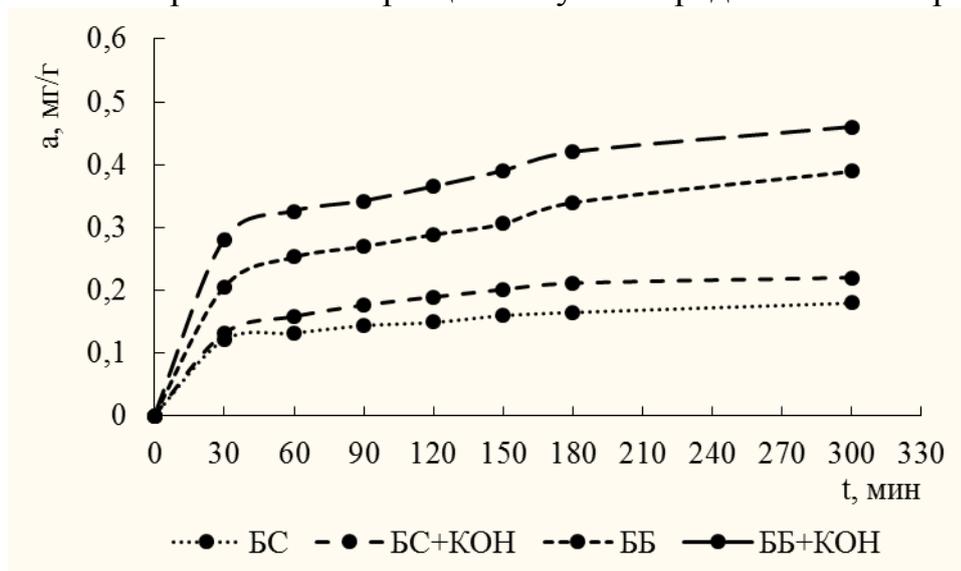


Рис. 1 Кинетические кривые исходных и активированных образцов биоуглей

Кинетические зависимости для всех образцов имеют схожий вид, время достижения сорбционного равновесия составляет 5 часов. Установлено, что сорбционная емкость для исходного и активированного березового биоугля выше чем для соснового в 2,3 раза. Данные ИКС анализа указывают на полифункциональный характер поверхности биоуглей и наличие разнообразных кислотных групп, количество которых уменьшается при щелочной активации. Очевидно, что большая сорбционная способность

исходного и активированного березовых биоуглей обусловлена большим сродством поверхности к красителю.

Линейная аппроксимация экспериментальных данных показала, что модель псевдо-второго порядка наилучшим образом ($R^2=0,99$) описывает кинетику исследуемого процесса (табл. 1).

Таблица 1

Параметры кинетической модели и величина сорбции МГ на биоуглях

образец	Ar, мг/г	R ²		k ₁ , мин ⁻¹	k ₂ , г*мг ⁻¹ *мин ⁻¹
		Псевдо-первый порядок	Псевдо-второй порядок		
БС	0,18	0,9440	0,9808	0,0017	0,0005
БС+КОН	0,22	0,8427	0,8716	0,0024	0,0007
ББ	0,39	0,9789	0,9868	0,0066	0,0046
ББ+КОН	0,46	0,9796	0,9902	0,0133	0,0082

Примечание: БС, ББ – биоуголь сосновый, биоуголь березовый; БС+КОН, ББ+КОН – биоуголь, модифицированный раствором КОН

Можно предположить, что скорость адсорбции метиленового голубого на поверхности исследованных сорбентов зависит от количества адсорбционных центров и контролируется вкладом химической реакции, хотя в данном случае вероятно значительная доля электростатических взаимодействий катионного красителя с отрицательно заряженной поверхностью биоуглей.

Полученные значения константы скорости псевдо-второго порядка для исходных и активированных образцов березового в 9 - 11 раз выше, чем для образцов соснового биоугля соответственно, что свидетельствует о более низкой скорости сорбционного процесса с участием исходного и активированного сосновых биоуглей.

Установлено, что эффективность очистки воды от красителя метиленового голубого на активированных биоуглях из березы и сосны достигает 98 и 49 % соответственно, что согласуется со значениями адсорбционной емкости и скоростями сорбции на этих образцах углей.

Список литературы:

1. Томина Е.В., Ходосова Н.А., Лукин А.Н. Сорбционно-поверхностные характеристики модифицированного биоугля, полученного при карбонизации опилок сосны // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 4. С. 442-452. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10600>
2. ГОСТ 4453-74 Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. - Введ. 01.01.76. - М., 1993. <http://gost.gtsever.ru/Data/414/41448.pdf>

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФРАКТАЛЬНОЙ
ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЕ К ИССЛЕДОВАНИЮ
МИКРО- И ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ $Nd_{100-x}Fe_x$ И
 $Nd_2Fe_{14}B$.**

Цветков А.И., Пастушенков Ю.Г., Цветков В.П., Михеев С.А.

Тверской государственный университет, Тверь

e-mail: czvetkov.1990@bk.ru

Математическая модель фрактальной термодинамики (ФТ) применена для описания фрактальных свойств микроструктуры (МС) и доменной структуры (ДС) сплавов $Nd_{100-x}Fe_x$ и $Nd_2Fe_{14}B$ [1].

При этом использовано следующее конструктивное определение фрактальных множеств (фракталов), базирующееся на основных свойствах фракталов, из которого следуют базовые соотношения теории фракталов [1].

Определение: Фракталы — это множества, которые будучи вложенными в n -мерное Евклидово пространство могут быть покрыты элементарными кубиками этого пространства со степенной зависимостью их числа N от размеров сторон h этих кубиков.

Из этого определения следует соотношение $N(h)=\Gamma \cdot h^{-D}$, где D – фрактальная размерность фрактального множества, Γ – его фрактальный объем (D -мерный). Выберем произвольную последовательность $h_k, k=1, \dots, K$ и введем обозначения $N_k=N(h=h_k)$.

В случае, когда дискретная функция $N(h_k)$ лишь близка к степенной, то исследуемое множество является не точным фракталом, а лишь приближенным. Степень близости будем оценивать параметром $\delta(D, \Gamma) = 1/K \sum_{k=1}^K (\ln N_k - \ln \Gamma + D \cdot \ln h_k)^2 / \ln^2 N_k$. Тогда величины D и Γ находятся из условия минимума функции δ , то есть $\partial \delta(D, \Gamma) / \partial D = 0, \partial \delta(D, \Gamma) / \partial \Gamma = 0$.

Если выполняется условие $\delta \ll 1$, то исследуемое множество достаточно близко к фракталу и для его исследования можно использовать математическую модель ФТ. Основными фрактальными параметрами состояния в этой модели являются фрактальная энтропия $S_f = \ln \Gamma$ и фрактальная температура $T_f = a(1/(n-D) - 1/n)$ [1] (a – масштабный коэффициент, выбираемый из соображения удобства). В нашем случае $n=3$. При этом возникает следующая универсальная нормировка для любого значения параметра a : $T_f = 0$ при $D = 0$.

Множество точек $S_f T_f$ -диаграммы состояний модели ФТ аппроксимируем степенными функциями $S_f = A \cdot T_f^\gamma$, которые назовем, по аналогии с классической термодинамикой, фрактальными уравнениями состояния (ФУС). Определяющие ФУС параметры γ и A будем называть соответственно индексом ФУСа и предстепенным множителем.

Современные методы регистрации картин МС и ДС с использованием компьютерной обработки оцифрованных изображений позволяют получить микрофотографии МС и ДС исследуемых сплавов $Nd_{100-x}Fe_x$ (x – концентрация Fe) и $Nd_2Fe_{14}B$ [2]. Микрофотографии исследуемых в данной

работе сплавов получены сотрудниками НИЛ магнитных материалов Тверского государственного университета. Метод вычисления параметров ФТ S_f и T_f по анализу микрофотографий подробно описан в [1]. Результаты вычислений ряда параметров состояний ФТ для сплава $Nd_{100-x}Fe_x$ для различных значений x представлены в Таблице 1, а для $Nd_2Fe_{14}V$ при различных значениях температуры T , K – в Таблице 2.

Таблица 1

x_i (%)	I (до травления)			II (после травления)		
	D_i	T_{fi}	S_{fi}	D_i	T_{fi}	S_{fi}
90	2.362	255.232	36.653	2.593	439.305	39.381
80	2.529	370.840	38.510	2.587	431.784	39.322
70	2.542	383.361	38.769	2.606	456.965	39.517
60	2.568	409.735	39.047	2.542	382.800	38.714

Таблица 2

№	T , К	δ	S_f	T_f	D	A	γ
1	20	0.0120	34.989	469.684	2.616	20.775	0.0844
2	113	0.0137	35.123	487.286	2.628		
3	115	0.0131	35.379	528.136	2.653		
4	118	0.0134	35.184	512.854	2.644		

Визуализация данных таблиц 1 и 2 представлена в виде 3D-графиков на Рис. 1 и Рис. 2, соответственно. На Рис. 1 синим цветом указаны данные образцов до травления, а золотым цветом, после.

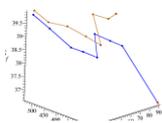


Рис. 1.

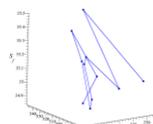


Рис. 2.

Список литературы:

1. Mikheev S.A., Semenova E.M., Pastushenkov Yu.G., Tsvetkov V.P., Tsvetkov I.V. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2024. V. 18. No 2. P. 354-360.
2. Pastushenkov Yu.G., Forkl A., Kronmüller H. // J. Magn. Magn. Mater. 1997. V. 174. P. 278-288.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОЧАСТИЦ БИНАРНОГО СПЛАВА Ag-Cu

Череповская А.А., Гафнер С.Л.

Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова

e-mail: arina.cherepovskaya@mail.ru

Бинарные наночастицы (НЧ) все чаще привлекают исследователей из-за их особенных каталитических, оптических, магнитных, электрических и механических свойств. Особенно интересной представляется возможность тонкой настройки физико-химических свойств таких объектов не только путем изменения их размера, формы, но и состава [1].

Наносплав Ag-Cu является сейчас одной из широко изучаемых бинарных систем. Помимо сенсорных приложений экспериментально было показано, что наночастицы Ag-Cu являются лучшими катализаторами реакций восстановления кислорода [2], чем соответствующие чистые наночастицы, также Ag-Cu НЧ находят применение в качестве легкоплавких припоев [3], плазмонных частиц и т.д.

Что касается структурных особенностей, наночастицы бинарного сплава Ag-Cu часто наблюдались в явном метастабильном состоянии [4,5], отличающимся совершенно иным внутренним строением по отношению к оптимизированным структурам с минимальным значением энергии. Понимание и контроль условий метастабильности в наноразмерных системах имеет решающее значение для разработки технологических применений таких материалов. Фактически, наночастицы очень часто производятся в сильнонеравновесных условиях, что особенно характерно для физических методик синтеза. Это приводит к образованию кинетически захваченных метастабильных структур в качестве конечного результата процесса синтеза [6]. Однако можно предположить, что с течением времени метастабильные структуры будут развиваться в направлении термодинамического равновесия, и поэтому их свойства, в том числе и структурные, могут измениться.

Таким образом, бинарные наночастицы сплава меди и серебра представляют большой практический интерес в связи с возможностью тонкой настройки физико-химических свойств путем изменения их состава, размера, формы и структуры. Поэтому целью данной работы стало исследование методами компьютерного моделирования процессов формирования внутреннего строения наночастиц сплава Ag-Cu при их охлаждении из расплава в зависимости от целевого химического состава, размера и интенсивности отвода термической энергии, а также определение термической устойчивости полученного внешнего и внутреннего строения НЧ.

Для моделирования термического воздействия на Ag-Cu наночастицы методом молекулярной динамики была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer, University Duisburg

Germany. Силы межатомного взаимодействия вычислялись с использованием потенциала сильной связи TB-SMA.

Для анализа были выбраны бинарные наночастицы Ag-Cu диаметром $2.0 \leq D \leq 8.0$ нм с процентным содержанием атомов меди в них от 10 до 50%, которые подвергались процедуре охлаждения из расплава к комнатной температуре с разным темпом отвода тепловой энергии, соответствующим времени охлаждения $\tau = 0.5; 1.5$ и 2.5 нс.

На первом этапе по результатам компьютерного анализа было найдено, что модельные частицы Ag-Cu диаметром до 8.0 нм включительно, независимо от целевого химического состава, в большинстве случаев демонстрировали на конечной стадии термической эволюции достаточно широкое распределение атомов Cu в центральной НЧ с частичным выдавливанием атомов Ag преимущественно к ее поверхности. Помимо этого в ходе проведенного моделирования было найдено, что при малых уровнях легирования медью в НЧ Ag-Cu возможно образование пятичастичной симметрии.

На втором этапе компьютерного моделирования была произведена оценка устойчивости фиксируемых нами метастабильных состояний. Для этого все полученные при кристаллизации Ag-Cu НЧ были подвержены процедуре термического отжига при температуре $T = 600$ К в течении нескольких нс с целью фиксации возможного изменения внутреннего или внешнего строения.

Результаты проведенного моделирования по отжигу бинарных наночастиц Ag-Cu, полученных в результате имитации физических методик синтеза и их дальнейшей кристаллизации, убедительно подтверждают предположение [5], что оптимизация химического упорядочения для Ag-Cu НЧ, ожидаемая в [5,6] в виде четко выраженной ядро-оболочечной строения, при реально возможных темпах отвода тепловой энергии, в подавляющем большинстве случаев не может привести к такому результату из-за захвата НЧ устойчивых высокоэнергетических метастабильных состояний, возникающих в процессе термического воздействия.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-12-20003, <https://rscf.ru/project/23-12-20003/> при паритетной финансовой поддержке Правительства Республики Хакасия

Список литературы:

1. Ferrando R., Fortunelli A. [et al.] // Phys. Rev. B. 2005. № 72.
2. Shin K., Kim D. H. [et al.] // Catal. Today. 2012. №185. P. 94–8.
3. Kim S. J., Stach E. A. [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2010. № 96.
4. Nelli D., El Yakout El Koraychy [et al.] //ACS Nano. 2023. № 17. P. 587-596.
5. Rapetti D., Roncaglia C. [et al.] // Adv. Theory Simul. 2023. № 6.
6. Nelli D., Ferrando R. // Nanoscale. 2019. № 11. P. 13040-13050

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ СВОБОДНОГО РАДИКАЛА 9-ФЛУОРЕНИЛ

Чернова Е.М.¹, Орлов Ю.Д.¹, Мирошниченко Е.А.², Чернов А.П.¹

¹Тверской государственной университет, г.Тверь

²ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

e-mail: Chernova.EM@tversu.ru

Свободные радикалы являются промежуточными элементами в различных химических, биологических и технологических процессах. Флуорен-замещенные соединения используются в различных сферах химического производства: в создании красок, фармацевтических препаратов, в производстве электропроводящих полимеров и др.

Геометрическое строение молекулы флуорена и его 9-флуоренильного радикала существенно не изменилось. На рисунке представлено распределение $\rho(r)$ для 9-флуоренила, серые сферы – атомы С, голубые – атомы Н, синим обозначены границы раздела (атомных групп) в рамках QTAIM.

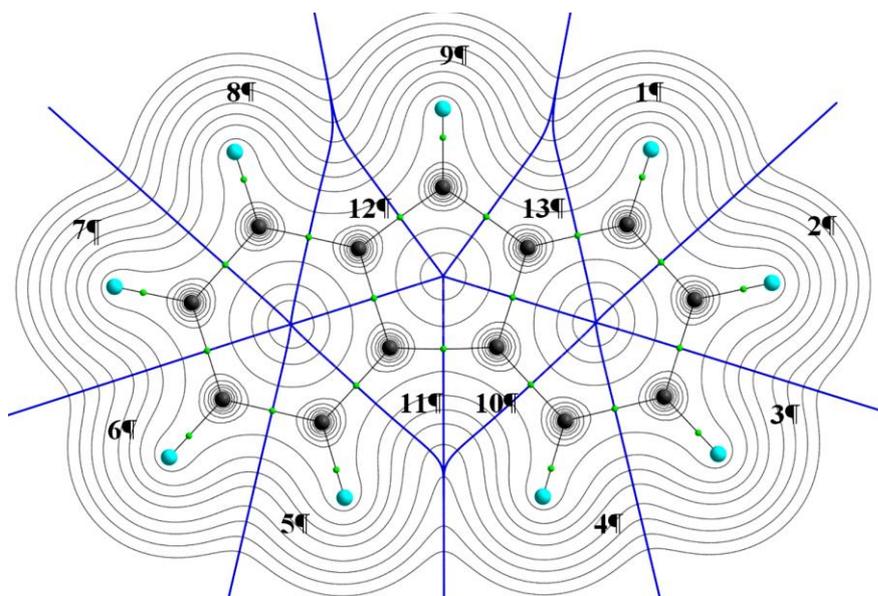


Рис. Распределение электронной плотности в радикале 9-Флуоренила

Равновесная геометрия 9-флуоренила получена в пакете программ Gaussian'03 методом B3LYP 6-311++G(3df,3pd). Разбиение молекулярной электронной плотности на фрагменты (атомы и группы атомов) и вычисление интегральных параметров (в рамках QTAIM) (заряд $q(R)$), полная энергия $E(R)$, объем $V(R)$ и доля неспаренного электрона ($\sigma(R)$) этих фрагментов производилось в программе AIMALL (см. Таблицу). Дополнительно были проанализированы связи в радикале 9-флуоренил в сравнении с молекулой флуорена через параметры критических точек связи (BCP): электронная плотности (ρ), лаплассиан ($\nabla^2\rho$), эллиптичность (ϵ) и длина связи (L).

Симметрия параметров QTAIM для обоих соединений соответствует типу симметрии (C_{2v}), в связи с чем, группы с одинаковыми параметрами

снесены в одну ячейку таблиц. Для сравнения в таблицах приведены данные для аналогичных групп флуорена (строки выделены серым цветом).

Таблица 1. Параметры QТАИМ атомных групп флуорена и 9-флуоренила.

	СН				С		СН ₂	С•Н
	1,8	2,7	3,6	4,5	10,11	12,13	9	9
q,	0,000	-0,002	0,002	0,003	-0,018	-0,024	0,078	
а.е.	0,010	0,004	0,003	0,012	-0,018	-0,012		0,001
V,	19,9	19,9	19,8	19,9	10,5	10,4	23,9	
Å ³	19,9	19,9	19,9	19,8	10,6	10,6		20,3
σ	0,13	-0,04	0,14	0,03	-0,05	0,10		0,49

Цифрами обозначены положения атомов углерода в 9-флуорениле (см.рисунок)

Таблица 2. Параметры QТАИМ связей С-С флуорена и 9-флуоренила.

	1-2	2-3	3-4	4-10	1-13	9-13	10-13	10-11
	7-8	7-6	6-5	5-11	8-12	9-12	11-12	
ρ	0,316	0,316	0,317	0,317	0,321	0,255	0,313	0,277
	0,318	0,315	0,313	0,323	0,300	0,297	0,314	0,277
∇ ² ρ	-0,926	-0,929	-0,935	-0,937	-0,955	-0,620	-0,900	-0,731
	-0,939	-0,922	-0,912	-0,968	-0,834	-0,825	-0,923	-0,729
ε	0,201	0,197	0,206	0,191	0,207	0,033	0,187	0,088
	0,207	0,194	0,191	0,206	0,155	0,151	0,176	0,092
L	1,392	1,394	1,391	1,392	1,385	1,511	1,405	1,467
	1,390	1,396	1,399	1,382	1,398	1,427	1,428	1,465

Цифрами обозначены положения атомов углерода в 9-флуорениле (см.рисунок)

Наиболее электроотрицательными группами в 9-флуоренильном радикале являются группы **10**, **11**, **12** и **13** пятичленного цикла, соединяющего два бензольных кольца, при этом заряд групп **10** и **11**, по сравнению аналогичных групп в молекуле, не изменился, в то время как заряд групп **12** и **13** уменьшился в два раза. Это связано с появлением свободной валентности в положении **9**.

Объём атомных групп молекулы флуорена и его радикала 9-флуоренила изменяется только в группе **9** (в молекуле СН₂ в радикале С•Н).

Наибольшая доля неспаренного электрона располагается в месте отрыва водорода (положение **9**).

Параметры связей, приведенные в таблице 2 показывают, что в 9-флуорениле все связи С-С, кроме связи **10-11**, как и в молекуле. При этом связи **9-12** и **9-13** становятся ароматическими в радикале, в связи с перераспределением электронной плотности из-за появления свободной валентности. Наибольшими изменениями подверглись связи С-С одними из атомов, которых выступают **12** и **13**.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ И КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Шакирова Д.Д.¹, Корепанов О.А.², Москаленко И.В.¹, Ботнарь А.А.¹,
Мошников В.А.²

¹Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ», Санкт-Петербург
e-mail: shakirova2341@yandex.ru

В данной работе рассмотрены вопросы взаимодействия фталоцианинового комплекса на основе цинка (MPCs) и коллоидных квантовых точек CuInS₂ (КТ) в среде толуола. Проведены оптические исследования предложенной гибридной структуры. На рисунке 1 представлены спектры фотолюминесценции (ФЛ) и поглощения исследуемых структур.

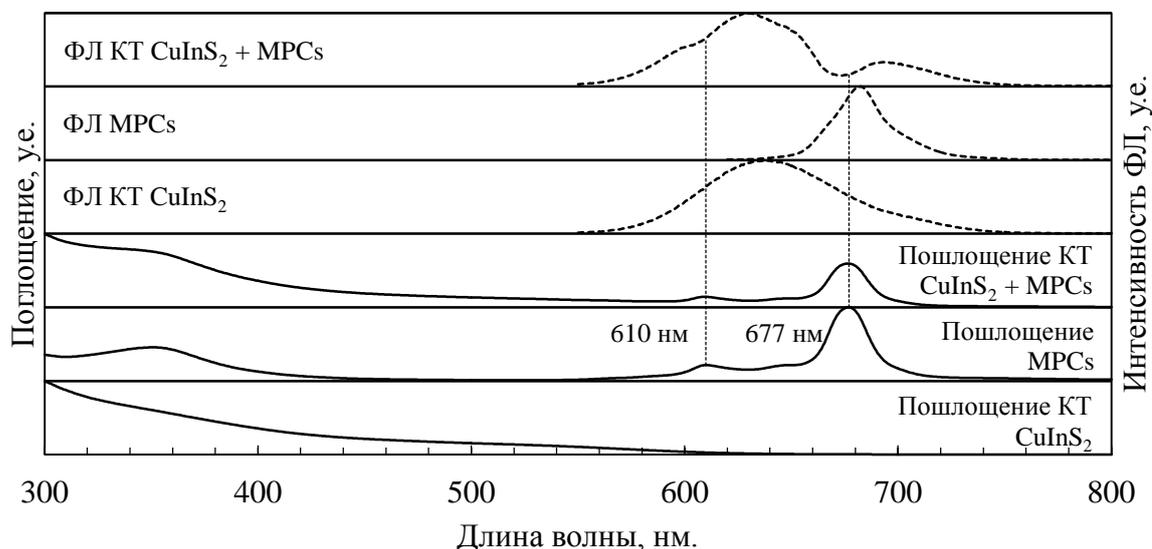


Рис. 1 – Спектры поглощения и ФЛ КТ CuInS₂ и MPCs и смеси на их основе. Измерения спектров ФЛ КТ и КТ + MPCs проводились лазерном облучении на длине волны 532 нм.

На рисунке 1 показано перекрытие спектров поглощения MPCs (акцептор) и ФЛ КТ CuInS₂ (донор). Таким образом, выполнены условия для переноса энергии по механизму флуоресцентного резонансного переноса энергии (FRET).

Снижение интенсивности ФЛ КТ в присутствии молекул MPCs, происходит по механизму FRET, что обусловлено дальнедействующим диполь-дипольным механизмом [1]. На основании соответствующих спектроскопических характеристик донора и акцептора можно рассчитать эффективность переноса энергии следующим образом:

$$E_{\text{FRET}} = \frac{I_{\text{AD}}(\lambda_{\text{D}}^{\text{ex}}) \cdot D_{\text{A}}(\lambda_{\text{A}}^{\text{ex}})}{I_{\text{A}}(\lambda_{\text{A}}^{\text{ex}}) \cdot D_{\text{D}}(\lambda_{\text{D}}^{\text{ex}}) \cdot F}, \quad (1)$$

где I_{AD} – интенсивность ФЛ сенсibilизированного акцептора, I_A – интенсивность ФЛ напрямую возбужденного акцептора, D_A и D_D – оптическая плотность акцептора и донора на соответствующей длине волны возбуждения ФЛ, λ_A^{ex} и λ_D^{ex} – длина волны возбуждения ФЛ акцептора и донора, соответственно.

При ФЛ MPCs выделяется синглетный кислород, которая возможна при возбуждении молекулы MPCs в областях высокого оптического поглощения (350 нм (В-полоса) и 600-750 нм (Q-полоса)). Методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) возможно определить наличие синглетного кислорода в ходе его реакции с 2,2,6,6-тетраметилпиперидин (ТЕМР), в результате чего образуется нитроксильный радикал ((2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил (ТЕМРО)), ЭПР спектр которого представляет собой триплет с g-фактором центрального пика на 2,0036 [2].

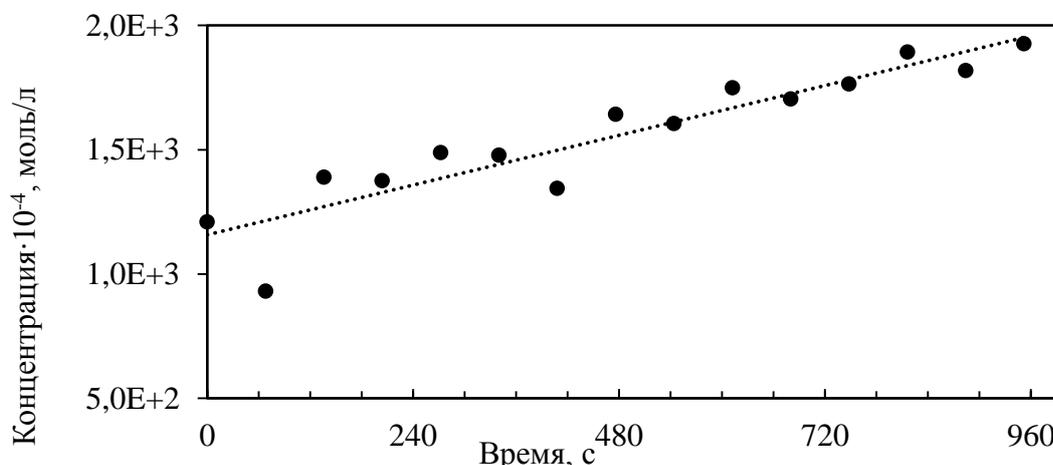


Рис. 2 – Кинетика накопления ТЕМРО в растворе КТ CuInS₂-DDT + ZnPC + ТЕМР при лазерном облучении на длине волны 532 нм

При лазерном облучении смеси КТ CuInS₂ + ZnPC + ТЕМР на длине волны 532 нм наблюдается рост интенсивности пика ТЕМРО (0,83 моль/(л·с)) (рис. 2). Возрастание интенсивности пика ТЕМРО свидетельствует об эффективном образовании синглетного кислорода. При облучении растворов отдельных компонентов на длине волны 532 нм не наблюдается выделение синглетного кислорода.

В данной работе показан перенос энергии между КТ и MPCs по механизму FRET, что подтверждается методами оптической спектроскопии и спектроскопии ЭПР.

Список литературы:

1. Förster Th. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz // Annalen der Physik. 1948. Vol. 437, № 1–2. P. 55–75.
2. Hideg É. et al. Pure forms of the singlet oxygen sensors TEMP and TEMPD do not inhibit Photosystem II // Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics. 2011. Vol. 1807, № 12. P. 1658–1661.

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНОЙ ФАЗЫ ФЕРРИТА ЦИНКА В РЕЖИМЕ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

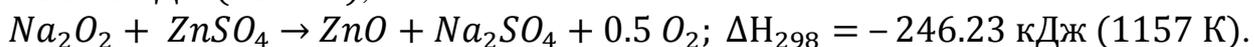
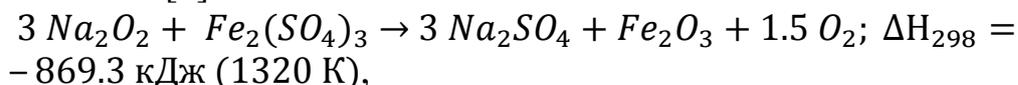
Шаповалов В.В.¹, Берестовая А.А.², Шаповалова Т.В.²

¹ ФГБНУ «НИИ «Реактивэлектрон», г. Донецк

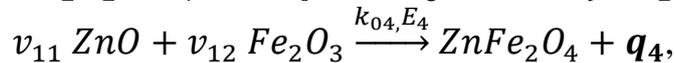
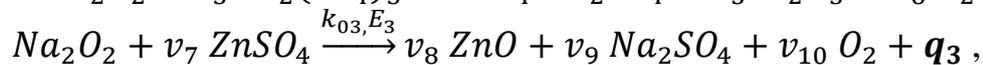
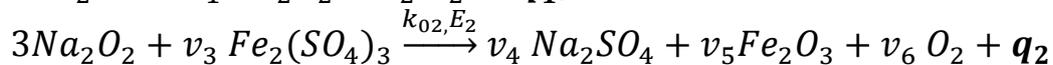
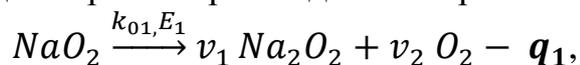
² Донецкий национальный технический университет», г. Донецк

e-mail: ww_shapovalov@mail.ru

Нанодисперсные порошки и материалы на их основе перспективны для решения многих практических задач. В частности магнитные наночастицы, проявляющие свойства суперпарамагнетиков, рассматриваются в медицине для транспорта лекарств в организме под действием внешнего магнитного поля, для гипертермического разрушения новообразований, в качестве контрастного агента для МРТ. Отмечается [1], что образованию субмикронных и наноразмерных частиц способствуют низкие температуры и скорости реакций, при которых затруднительны процессы рекристаллизации и агломерации частиц продукта, а также наличие побочных продуктов синтеза. Как газообразные, так и конденсированные сопутствующие продукты синтеза разделяют частицы целевого соединения, препятствуя увеличению их размера. К реакциям удовлетворяющим данным условиям относятся экзотермические реакции твердофазного обмена между пероксидными соединениями щелочных и солями двух- и трехвалентных металлов [2] типа:



Приведенные реакции вследствие значительных тепловых эффектов и развиваемых температур протекают как в режиме теплового взрыва, та и в режиме горения. Сочетание данных процессов с участием супероксида и пероксида натрия сопровождается образованием феррита цинка по схеме:



где $q_1 = -91.9$ кДж/кг NaO_2 ; $q_2 = 2182.0$ кДж/кг $Fe_2(SO_4)_3$; $q_3 = 1527.0$ кДж/кг $ZnSO_4$; $q_4 = 38,2$ кДж/кг $ZnFe_2O_4$; $v_1 = 0.709$; $v_2 = 0.291$; $v_3 = 1.709$; $v_4 = 1.820$; $v_5 = 0.682$; $v_6 = 0.205$; $v_7 = 2.064$; $v_8 = 1.038$; $v_9 = 1.821$; $v_{10} = 0.205$; $v_{11} = 0.336$; $v_{12} = 0.664$. (q_i – в термохимической системе)

Образование в качестве сопутствующих веществ сульфата натрия и газообразного кислорода препятствует агрегации частиц феррита, и он получается в виде субмикронных и наноразмерных частиц.

Совместное решение системы уравнений твердофазной кинетики и энергетического баланса:

$$dT/d\tau = b + 1/C \cdot (Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4) - 4/C\rho R \cdot [\beta(T - T_s) + \sigma\varepsilon(T - T_s)],$$

$$Q_1 = q_1 \cdot d[NaO_2]/d\tau; \quad Q_2 = q_2 \cdot d[FeSO_4]/d\tau;$$

$$Q_3 = q_3 \cdot d[ZnSO_4]/d\tau; \quad Q_4 = q_4 \cdot d[ZnFe_2O_4]/d\tau,$$

включающей кинетические (k_i , E_i), термодинамические (C_p , q_i), и теплофизические (β , σ , ε) характеристики системы $ZnSO_4$ – $Fe_2(SO_4)_3$ – Na_2O_2 позволяет определить температуру перехода регулярного режима нагрева в тепловой взрыв, рассчитать содержание продуктов реакции.

На рис.1 приведен пример численного решения нагрева твердофазной системы NaO_2 – $FeSO_4$ – $ZnSO_4$. При температуре $>250^\circ C$ происходит тепловой взрыв с разогревом продуктов реакции до $\sim 1150^\circ C$,

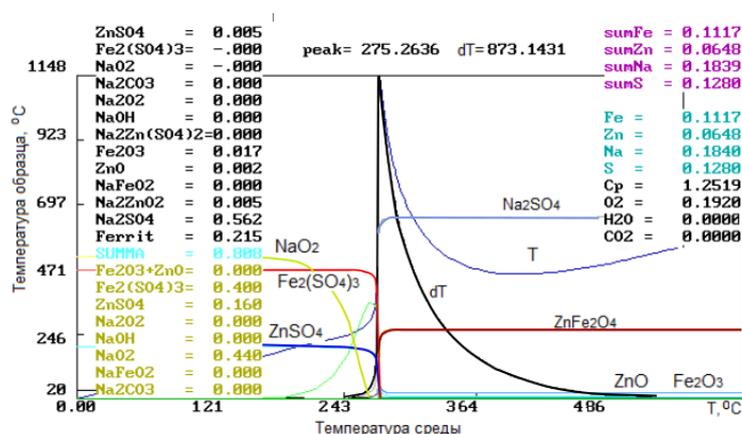


Рис.1. Пример результата решения задачи теплового взрыва в системе NaO_2 – $FeSO_4$ – $ZnSO_4$ с образованием феррита $ZnFe_2O_4$

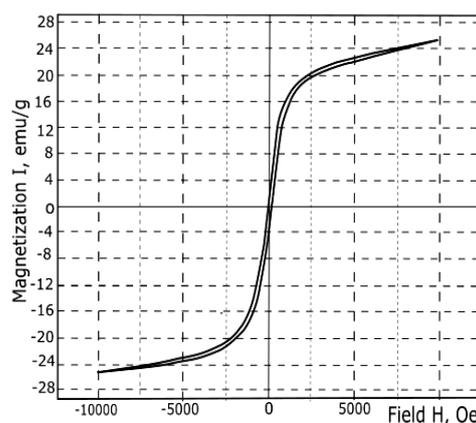


Рис.2. Кривая гистерезиса образца порошка из наноразмерных частиц $ZnFe_2O_4$.

Полученные образцы обладают магнитными свойствами с низкой коэрцитивной силой (рис.2). Анализ решений модели показал, что скорость нагрева системы незначительно увеличивает содержание $ZnFe_2O_4$. Существенное влияние на выход феррита при данных термодинамических характеристиках оказывает время остывания системы после теплового взрыва. Аппроксимируя полученный результат на процесс получения ферритов при горении систем, можно сделать вывод, что для получения ферритов в режиме самораспространяющегося синтеза процесс необходимо проводить на массивных образцах с хорошей теплоизоляцией.

Список литературы:

1. Шиганова Л. А., Бичуров Г. В., Керсон И. А. // Известия Самарского научного центра РАН, 2014. т. 16. №6. С.56-65
2. Шаповалов В. В., Берестовая А. А. // Научный вестник НИИГД «Респиратор». 2019. № 1(56). С.110-117
3. Берестовая А. А., Шаповалов В. В., Байло А. А. // Инновационные перспективы Донбасса. Перспективные направления развития экологии и химической технологии. Донецк: ДонНТУ. 2022. Т. 4. С. 12-15.

ВЛИЯНИЕ ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ ЗОН НА ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЯЕМОСТИ УГЛЕЙ СКЛАДИРОВАННЫХ В ОТВАЛАХ

Шажко Я.В.¹, Ожегова Л.Д.¹, Вишняк Ю.Ю.¹

¹ ФГБНУ «Институт физики горных процессов», Донецк, ДНР,

e-mail: larisa_ogegova@mail.ru

В процессе подготовки угольного месторождения и добычи полезного ископаемого, как подземным, так и открытым способом образуются отвалы пустой горной породы с включениями угольного вещества.

При этом в процессе складирования отвала идет сегрегация по двум основным направлениям: детерминистскому и вероятностно-статистическому. В основу детерминистского направления положено исследование и описание закономерностей движения отдельного зерна под действием внешних сил в стесненных условиях, создаваемых совокупностью других зерен, участвующих в процессе. В рамках вероятностно-статистического направления изучается перемещение совокупности отдельных зерен, как результат действия на них системы сил, проявление которых носит вероятностно-статистический характер. Т.е. в сущность происходит явление самопроизвольного спонтанного разделения кусков породы по крупности (на фракции).

Основные результаты процесса сегрегации отчетливо проявляются при визуальном анализе поверхности откосов отвалов. Мелкие фракции отвальной массы накапливаются в верхней части откосов, а крупные фракции складированных отходов угледобычи концентрируются в нижней части отвала. Фракции среднего размера, как правило, располагаются в срединной плоскости отвала. При этом в процессе гравитационной сегрегации происходит своеобразное обогащение углем верхней части отвала и угольное разубоживание в нижней части отвала (рис.1.).

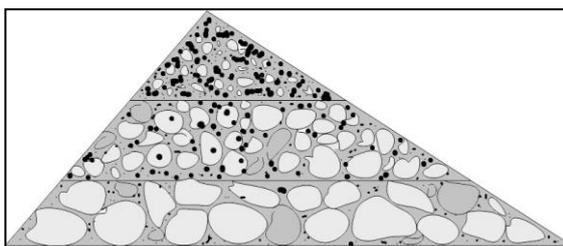


Рис. 1. Строение углепородного отвала в результате гравитационной сегрегации.

Также в процессе складирования образуется естественная трещиноватость массива: в нижней части трещины более крупные и постепенно уменьшаются к верхней части отвала, что способствует образованию естественной тяги.

В соответствии с теорией химического самовозгорания ускорению процесса самовозгорания способствуют такие факторы, как повышенная аккумуляция тепла, развитая поверхность материала и его легкая воспламеняемость. Поскольку процессы окисления экзотермичны, то в

условиях затрудненного теплоотвода внутри породного отвала выделяющееся тепло идет на нагрев массы материала, ускоряя достижение критических условий самовозгорания.

Известно, что между современными геодинамическими процессами в земной коре и геомеханическими процессами, возникающими при освоении недр, существует достаточно сильная взаимосвязь. Для горных пород отработываемого угленосного массива, расположенных под углепородным отвалом и в пределах геодинамически активной зоны, характерны повышенные значения трещиноватости и проницаемости. Иными словами, при размещении отвала в геодинамически активной зоне горного отвода шахты могут создаваться условия для миграции через разлом подземных флюидов различного состава, в том числе метана, в тело отвала, существенно повышая вероятность появления в структуре отвальных масс очага самонагрева - «теплового котла» (рис. 2.). [1]

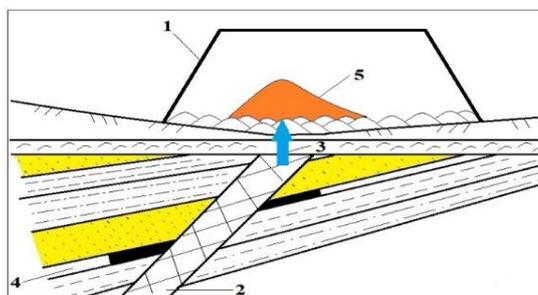


Рис. 2. Самонагревающийся породный отвал, размещенный в геодинамически активной зоне (1 - отвал; 2 – разлом; 3 – подземные флюиды различного состава, в том числе метан; 4 – выработанное пространство шахты; 5 – «тепловой котел»).

Миграция метана низкой концентрации (до 4 %) [2] снизу вверх через отвал оказывает положительное воздействие на процесс разогрева массива. Так как при горении метана выделяется небольшое количество водяного пара, который в свою очередь снижает температуру воспламенения оксида углерода.

Исходя из выше сказанного, можно сделать вывод, что расположение отвалов угледобычи в геодинамических зонах отработанных угольных шахт может провоцировать процессы самовозгорания и интенсифицировать процессы горения угля. Что в свою очередь обеспечит получение доступа к петротермальной энергии отвала, который является мощным генератором и аккумулятором тепловой энергии без использования дорогостоящего процесса бурения глубоких скважин.

Список литературы:

1. Борисенко Э.В., Гузев О.А., Корвякова Н.П., Подрухин А.А. // *Фундаментальные и прикладные вопросы горных наук*. 2023. Т. 10. №2. С.10-15.
2. Василенко Т.А., Волошина Н.И., Кольчик И.Е., Молодецкий А.В., Подрухин А.А. // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2016. №7. С. 159–166.

ОДНО ТОЖДЕСТВО В ГАЗОВОЙ ДИНАМИКЕ

Шеретов Ю.В.

Тверской государственный университет, Тверь

e-mail: Sheretov.YV@tversu.ru

Пусть плотность $\rho = \rho(\vec{x}, t) > 0$, давление $p = p(\vec{x}, t) > 0$, температура $T = T(\vec{x}, t) > 0$, удельная внутренняя энергия $\varepsilon = \varepsilon(\vec{x}, t) > 0$ и удельная энтропия $s = s(\vec{x}, t)$ подчиняются уравнениям состояния идеального политропного газа

$$p = \rho RT, \quad \varepsilon = c_v T = \frac{p}{\rho(\gamma - 1)}, \quad s = c_v \ln \left(\frac{RT}{\rho^{(\gamma-1)}} \right) + s_0. \quad (1)$$

Здесь R – газовая постоянная,

$$c_v = \frac{R}{\gamma - 1}, \quad c_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \quad (2)$$

– удельные теплоемкости при постоянном объеме и давлении соответственно, $\gamma = c_p / c_v$ – показатель адиабаты, s_0 – произвольная постоянная. Скорость звука в газе определим по формуле Лапласа

$$c_s = \sqrt{\frac{\mathcal{P}}{\rho}} = \sqrt{\gamma RT}. \quad (3)$$

Для макропараметров газа выполняется [1–3] тождество Гиббса

$$Tds = d\varepsilon + pd \left(\frac{1}{\rho} \right). \quad (4)$$

Теорема 1. Пусть на множестве $V \times [0, T_f]$, где V – область в R_x^3 , T_f – заданное положительное число, определены непрерывно дифференцируемые функции $\rho = \rho(\vec{x}, t) > 0$, $p = p(\vec{x}, t) > 0$, $T = T(\vec{x}, t) > 0$, $\varepsilon = \varepsilon(\vec{x}, t) > 0$ и $s = s(\vec{x}, t)$, подчиняющиеся уравнениям состояния (4). Кроме того, задано векторное поле $\vec{u} = \vec{u}(\vec{x}, t)$ класса гладкости $C^1(V \times [0, T_f])$. Тогда для всех $(\vec{x}, t) \in V \times [0, T_f]$ справедливо равенство

$$\frac{p}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{u}) \right)^2 + \frac{1}{\rho \varepsilon} \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \rho(\vec{u} \cdot \nabla) \varepsilon + p \operatorname{div} \vec{u} \right)^2 =$$

$$= \frac{1}{\rho c_s^2} \left(\frac{\partial p}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) p + \rho c_s^2 \operatorname{div} \vec{u} \right)^2 + \frac{\rho T}{c_p} \left(\frac{\partial s}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) s \right)^2. \quad (5)$$

Подробное доказательство теоремы 1 изложено в [4]. С помощью (5) легко устанавливается известный факт эквивалентности на классе непрерывно дифференцируемых функций двух различных записей системы Эйлера:

$$D\rho + \rho \operatorname{div} \vec{u} = 0, \quad (6)$$

$$\rho D\vec{u} + \nabla p = 0, \quad (7)$$

$$\rho D\varepsilon + p \operatorname{div} \vec{u} = 0, \quad (8)$$

и

$$\rho D\vec{u} + \nabla p = 0, \quad (9)$$

$$\frac{1}{\rho c_s^2} Dp + \operatorname{div} \vec{u} = 0, \quad (10)$$

$$Ds = 0. \quad (11)$$

Здесь

$$D = \frac{\partial}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) \quad (12)$$

– дифференциальный оператор. Форма записи системы Эйлера (9) – (11) называется симметрической (см. [2]). Она позволяет установить гиперболический характер этой системы. Другие возможные приложения подобных тождеств изложены в [4].

Список литературы:

1. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1987. 840 с.
2. Овсянников Л.В. Лекции по основам газовой динамики. М., Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2003. 336 с.
3. Шеретов Ю.В. Кинетически согласованные уравнения газовой динамики. Тверь: Тверской государственный университет, 2023. 129 с.
4. Шеретов Ю.В. О некоторых тождествах в газовой динамике // Вестник ТвГУ. Серия: Прикладная математика. 2024. № 1. В печати.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА СТЕКЛА И ЕГО ВЛИЯНИЯ НА СВОЙСТВА АРМИРУЮЩЕГО МАТЕРИАЛА СТЕКЛОКОМПОЗИТОВ

*Ширялин И.М.^{1,2,3}, Туляев И.П.¹, Бондарь А.А.^{2,3},
Лагусева Е.И.¹ Иванова А.И.⁴*

¹Тверской государственной технической университет, Тверь

²ООО «Лаборатория полимерных материалов», Тверь

³ООО «Ключевые системы и компоненты», Тверь

⁴Тверской государственной университет (г. Тверь, Россия)

e-mail: shiryalini@mail.ru

Повышение качества и безопасности продукции зависит от природы сырья, используемого в процессе производства. [1].

Стекловолокно – наиболее часто используемый материал, при производстве изделий из полимерных композиционных материалов. Стекланный армирующий наполнитель, изготовленный из тонких волокон стекла, определяет ключевые особенности и основные свойства стеклопластиков. Волнистый стекланный наполнитель придает прочность и жесткость стеклокомпозита, забирает часть напряжений, возникающих при работе изделия под нагрузкой. Свойства стекловолокна, определяются строением и составом основного компонента – стекла.

В настоящее время существует несколько гипотез строения стекла, но наиболее распространёнными из них являются кристаллитная гипотеза и теория сетчатого строения стекла. Состав стекла нельзя выразить определенной формулой, так как стекло – сплав оксидов. Кроме того, химический состав стекла для производства стекловолокна непостоянен и может варьироваться в зависимости от условий варки и производителя.

В данной работе проведены исследования компонентного состава стекла и его влияния на структуру, и возможные изменения физико-механических свойств эмульсионного стекломата, применяемого широко в машиностроении для производства изделий на основе полиэфирных стеклокомпозитов, с целью определения оптимальных температур для проведения процесса вторичной переработки стеклопластика.

Список литературы:

1. Ширялин И.М., Бондарь А.А., Лагусева Е.И. Возможность эксплуатации стеклонеполненных конструкционных изделий в условиях работы с агрессивными жидкими средами // Инновации и моделирование в строительном материаловедении и строительстве. Материалы VI Всероссийской науч.-практич. конференц. Тверь: ТвГТУ, 2023. С. 112-116.

Данная работа выполнена на оборудовании лаборатории спектроскопии и электронной микроскопии центра коллективного пользования ТвГУ и на кафедре «Химия и технология полимеров» ТвГТУ.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПИРОЛИЗНОГО ГАЗА,
ПОЛУЧЕННОГО ПРИ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНОМ ПИРОЛИЗЕ
ПОЛИЭФИРНОГО СТЕКЛОПЛАСТИКА**

Ширялин И.М.^{1,2,3}, Бондарь А.А.^{2,3}, Колобков В.В.¹, Калюжный А.П.¹,
Туляев И.П.¹, Лагусева Е.И.¹, Чалов К.В.¹

¹Тверской государственный технический университет, Тверь

²ООО «Лаборатория полимерных материалов», Тверь

³ООО «Ключевые системы и компоненты», Тверь

e-mail: shiryalini@mail.ru

За последние несколько десятилетий разработка различных материалов вызвала интерес к поиску современных композитов с более низкой стоимостью и улучшенными физико-механическими свойствами. Полиэфирный стеклопластик – один из таких материалов, ставший важной частью промышленности.

Основная проблема, связанная с увеличением объемов производства полиэфирного стеклокомпозита, заключается в том, что существует малое количество методов его вторичной переработки.

Утилизация полиэфирного стеклопластика путем захоронения на свалках – наиболее распространенный подход к нейтрализации отходов, однако данный способ, экологически и экономически не целесообразен. Ввиду наличия гетерофазной структуры на основе термореактивной матрицы и стекловолокна, стеклопластик оказывает негативное воздействие на окружающую среду, поскольку его компоненты не поддаются биологическому разложению. В связи с данной проблемой все большую популярность приобретают способы вторичной переработки, позволяющие использовать экологически чистые методы и получать дополнительные продукты переработки (сырье, энергия).

На территории «Промтехнопарка» ГК КСК разрабатывается и реализуется программа экологического проекта рециклинга отходов. [1]

В данной работе проведены исследования пиролизного газа, полученного в диапазоне температур от 650 до 800 °С с целью изучения его состав и выявления особенностей переработки полиэфирных стеклокомпозитов методом среднетемпературного пиролиза.

Список литературы:

1. Бондарь А.А., Ширялин И.М., Яковлев Б.А. Перспективные методы переработки стеклонаполненных полимерных материалов // II Всероссийская молодежная научная школа «Экологические технологии переработки отходов с получением новых материалов и энергоносителей». – Тверь: ТвГТУ, 2022. С. 11–12.

Данная работа выполнена на оборудовании кафедр «Химия и технология полимеров» и «Биотехнология, химия и стандартизация» ТвГТУ.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ РАЗВИТИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ТЕХНИКИ

*Щуко А.В.¹, Чинь Н.Х.², Малащенко Е.Ю.¹, Никадон М.В.¹, Филипкова К.П.¹,
Патапович М.П.¹*

¹ УО «Белорусская государственная академия связи», Минск, Беларусь

² Виньский университет, г. Винь, Вьетнам

e-mail: mpetpat@mail.ru

В настоящее время развитие полупроводниковой техники и расширение сфер ее использования вызывает потребность в разработке новых видов приборов. Для этого необходимо получить новые материалы, которые будут обладать требуемыми оптическими и электрическими параметрами, которыми можно считать нанопленки.

В большинстве методик лазерного напыления тонких пленок предполагается использование вакуумной камеры, чтобы не только избежать торможения испаряемых частиц молекулами воздуха, но и с целью контроля состава и давления газовой смеси, участвующей в процессе осаждения [1]. Кроме того, импульсное лазерное напыление может быть использовано для формирования покрытий и тонкопленочных структур из самых разнообразных материалов. Наконец, использование схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия на мишень позволяет проводить не только качественный, но впоследствии и количественный спектральный анализ.

Изучение динамики процессов образования нанопленок возможно при использовании лазерного атомно-эмиссионного спектрометра LSS-1, в котором можно регулировать энергию лазерных импульсов, временной интервал между ними, а также параметр расфокусировки: изменяя этот параметр при постоянной энергии импульса и его длительности, можно варьировать плотность потока излучения. Так как одной из важных задач является также оптимальный выбор исследуемых спектральных линий, то в ходе предварительных экспериментов были выбраны определенные длины волн. В частности, для железа - 438,587 нм [2].

Для более детального изучения возможности получения наноструктур были исследовалась поверхность облученного образца при воздействии на нее серии последовательных сдвоенных лазерных импульсов при различных параметрах расфокусировки лазерных импульсов, а также влияние этого параметра на интенсивность спектральных линий элементов, которые входят в состав рабочего образца. В качестве примера, на рис.1, приведен внешний вид кратера на поверхности образца многокомпонентного сплава, содержащего железо, при расфокусировке +1,5 мм (а) и зависимость интенсивности линии железа от расфокусировки (б). Энергия сдвоенных

импульсов составляла 49 мДж и 46 мДж, межимпульсный интервал равнялся 10 мкс, а число импульсов в серии было 50.

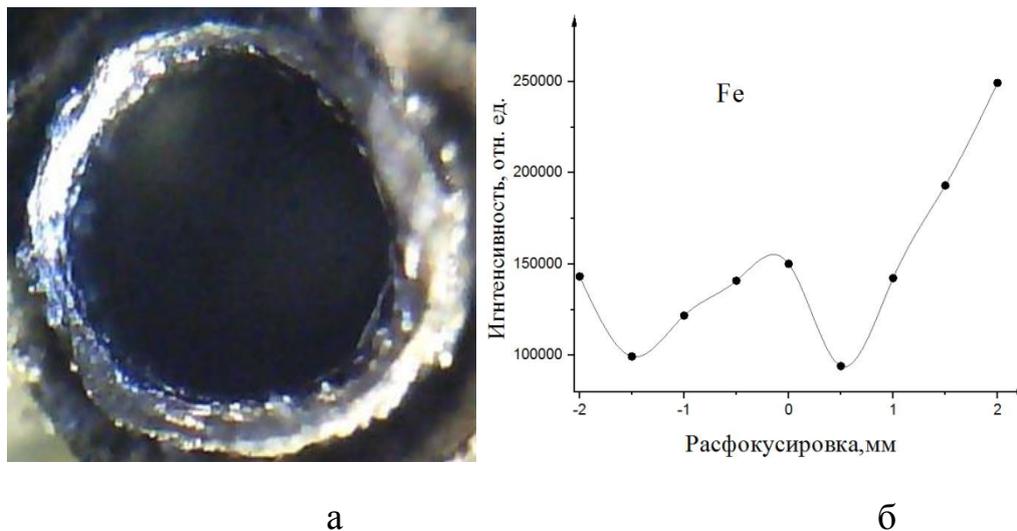


Рис. 1. Снимок кратера (а); зависимость интенсивности линии железа от параметра расфокусировки (б)

Приведенные результаты отражают факт образования бруствера, окружающего кратер. Такое удаление вещества с поверхности сплава может быть объяснено не только испарением, но и вытеснением расплава под действием давления паров и ударной волны из зоны облучения.

Таким образом, использование сдвоенных лазерных импульсов позволяет учесть влияние параметров лазерного излучения на возможность напыления тонких пленок на твердую поверхность в атмосфере воздуха с дальнейшим их применением для различных практических целей.

Список литературы:

1. A. Bogaerts [et al.] // Spectrochimica Acta, Part B : Atomic Spectroscopy. – 2003. – Vol. 58, № 11. – P. 1867–1893.
2. А.П. Зажогин [и др.] // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 602-608.

**КОМПЛЕКСНОЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 1-
БЕНЗИЛ-4-(*m*-ТОЛИЛ)-1*H*-1,2,3-ТРИАЗОЛА**

Юршитович Я.Н.¹, Блохин А.В.¹, Шиман Д.И.², Лабеецкий А.Г.¹,
Нотфуллин А.А.³

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²НИИ ФХП БГУ, Минск, Беларусь

³Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

e-mail: yanayurksht@gmail.com

Методами адиабатической калориметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии с термогравиметрическим анализом исследованы термодинамические свойства 1-бензил-4-(*m*-толил)-1*H*-1,2,3-триазола в конденсированном состоянии, а также получены параметры их фазовых переходов.

Образец синтезирован и подготовлены к калориметрическим исследованиям в лаборатории конденсированных сред НИИ ФХП БГУ по методикам, описанным в [1] и [2]. Хроматографическая чистота исследуемого образца составила и 99,88 %.

Теплоемкости образца в интервале $\sim(5 - 370)$ К (Рис. 1) измерены в полуавтоматическом вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-10 (изготовленном в АОЗТ «Термис», г. Менделеево Московской области) [3]. На температурной кривой теплоемкости 1-бензил-4-(*m*-толил)-1*H*-1,2,3-триазола отсутствуют аномалии, связанные с фазовыми переходами, так как область плавления соединения лежит выше верхнего измерительного предела адиабатического калориметра. Для расчета абсолютной энтропии исследуемого вещества теплоемкости в интервале до ~ 7 К аппроксимировались функцией вида:

$$C_{p,m} \approx C_{v,m} = 3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1 \right)^2} + 3R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^n n \cdot \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{t^{n+1} e^t}{(e^t - 1)^2} dt, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; Θ_E – средняя характеристическая температура Эйнштейна, К; n – порядок функции Дебая; Θ_D – средняя характеристическая температура Дебая, К. Определенные температуры Дебая и Эйнштейна составили 78,9 и 62,1 К соответственно.

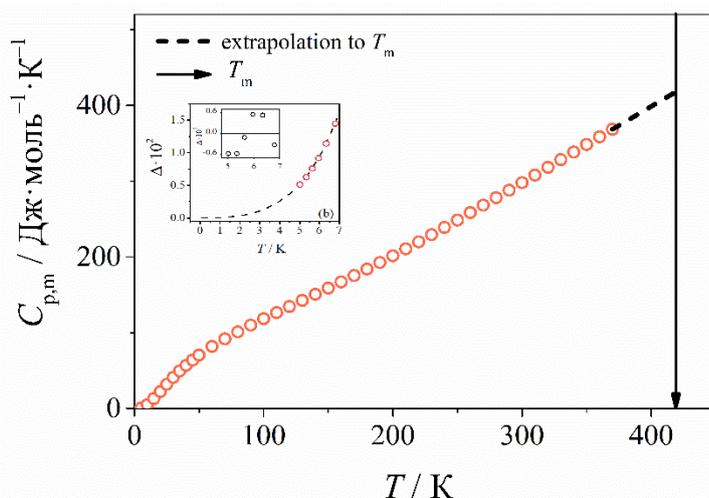


Рис. 1 – Теплоемкости 1-бензил-4-(*m*-толил)-1*H*-1,2,3-триазола в интервале (5 – 370) К.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии были определены термическая стабильность и параметры плавления исследуемого соединения. Температура термической деструкции, определенная по 5%-ой потере массы образца, составила $T_d = 567$ К; Температура плавления образца T_m составила $(419,1 \pm 0,2)$ К, а энтальпия плавления $\Delta_{\text{fus}}H(T_m)$ составила $38,06 \pm 0,38$ кДж·моль⁻¹.

На основании полученных температурных зависимостей теплоемкости и параметров плавления 1-бензил-4-(*m*-толил)-1*H*-1,2,3-триазола рассчитаны сглаженные значения стандартных термодинамических функций в конденсированном состоянии в интервале температур (0 – T_m) К. Стандартные термодинамические функции соединения при $T = 298,15$ К представлены в Таблице 1.

Таблица 1

$C_{p,m}^\circ$	$\Delta_0^T H_m^\circ / T$	S_m°	$-\Delta_0^T G_m^\circ / T$
Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹			
296,1 ± 1,2	156,5 ± 0,7	320,1 ± 1,3	163,7 ± 1,5

Благодарность. Работа выполнялась 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.
4. 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.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРОШКОВ ZnO, МОДИФИЦИРОВАННЫХ Cu

Якушова Н.Д.¹, Карманов А.А.¹, Пронин И.А.¹, Мошников В.А.²

¹Пензенский государственный университет, г. Пенза

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), г. Санкт-Петербург

e-mail: yand93@mail.ru

В настоящее время разнообразие методик синтеза позволяет создавать пленки, покрытия и порошки на основе наноструктурированного оксида цинка для широкого спектра практических применений. С использованием модификаций условий синтеза, внедрением добавок возможно создание высокочувствительных элементов газовых сенсоров [1], энергоэффективных фотокатализаторов [2], прозрачных электродов для солнечных батарей [3] и т.д.

Целью данной работы являлось исследование физико-химических особенностей формирования порошков оксида цинка, модифицированных медью, при низкотемпературном гидротермальном синтезе.

Порошки оксида цинка, модифицированного медью, были изготовлены с использованием различных комплексообразующих соединений (аммиака и этаноламина) по методике, изложенной в работах [4, 5].

Исследование образцов проводилось при помощи ИК Фурье-спектрометра ФСМ 1201 (ООО «Инфраспек») с использованием приставки диффузного отражения. При подготовке к исследованию исходные образцы были смешаны с бромидом калия в соотношении 1:20. Полученные спектры представлены на рисунке 1.

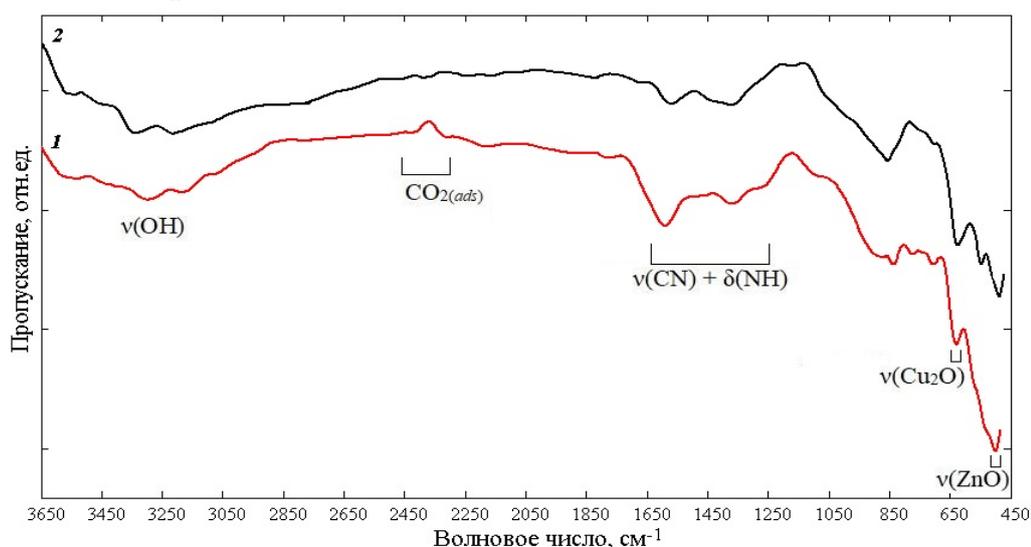


Рис. 1. ИК-спектры порошков ZnO, модифицированных Cu и синтезированных с использованием различных комплексообразующих соединений: 1 – аммиака; 2 – этаноламина.

Наиболее характерными особенностями ИК-спектров является наличие полосы поглощения в диапазоне $490 - 510 \text{ см}^{-1}$, которая соответствует валентным колебаниям Zn-O в кристаллической решетке вюрцита. Диапазон $610 - 640 \text{ см}^{-1}$ отвечает валентным колебаниям связей Cu-O-Cu и свидетельствует о формировании в порошках оксида меди (I) (кристаллическая решетка типа куприт). Одновременное существование данных полос поглощения свидетельствует о формировании двух фаз: кристаллических оксидов меди и цинка. Эти результаты также подтверждаются данными по исследованию образцов методом энергодисперсионного анализа [4]. Также на ИК-спектрах образцов присутствуют полосы и пики поглощения, отвечающие валентным CN-колебаниям ($\nu(\text{CN})$) и деформационным ($\delta(\text{NH})$) колебаниям, что является следствием неполного удаления органических прекурсоров при сушке порошка. Об адсорбции на поверхности порошков ZnO, модифицированных Cu, атмосферного углекислого газа и паров воды можно судить по пику поглощения с максимумом 2360 см^{-1} и широкой полосе поглощения в спектральном диапазоне $3100-3600 \text{ см}^{-1}$ [5].

Таким образом, исследованы характеристические особенности ИК-спектров порошков ZnO, модифицированных Cu и синтезированных с использованием различных комплексообразующих соединений (аммиака и этаноламина). Показано, что при использовании обоих типов прекурсоров формируется двухфазная система, включающая кристаллические оксиды меди и цинка.

Список литературы:

1. Рябко А.А., Налимова С.С., Пермяков Н.В. и др. // Журнал технической физики. 2023. Т. 93. № 10. С. 1494-1502.
2. Das A., Malakar P., Nair R. G. //Materials Letters. 2018. Т. 219. С. 76-80.
3. Redka D., Mukhin N., Grishkanich A., Terukov E., Hirsch S., Ignateva L. //Journal of Physics: Conference Series. 2019. Т. 1410. №. 1. С. 012106.
4. Якушова Н.Д., Карманов А.А., Пронин И.А. // Методы, средства и технологии получения и обработки измерительной информации ("Шляндинские чтения - 2023"): Материалы XV Международной научно-технической конференции с элементами научной школы и конкурсом научно-исследовательских работ для студентов, аспирантов и молодых ученых. 2023. С. 171-172.
5. Якушова Н.Д. Физико-технологические особенности формирования полупроводниковых наноматериалов на основе оксида цинка для фотокаталитических приложений: дис. – "Национальный исследовательский университет "МЭИ", 2023.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА УГОЛЬ-БЕНТОНИТ

Яшкова Д.Н.¹, Смирнов Н.Н.,² Гришин И.С.²

¹Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново

²Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново

e-mail: dasha.nicolaevna@mail.ru

Бентонит широко используемый материал в народном хозяйстве и является химически устойчивым сорбентом. Сорбент не токсичен для человека и не вредит окружающей среде. Перечисленные качества позволяют выделить бентонит среди аналогичных материалов. Создание адсорбентов с двойственными характеристиками на основе бентонита и активированных углей считается актуальной задачей, для решения которой необходимо полное исследование структурных особенностей, а также условия активации и модификации исходных объектов исследования [1].

Путем механохимической активации в измельчающем оборудовании активированного угля БАУ с бентонитом был получен адсорбент, содержащий в своем составе продукты взаимодействия угля и бентонита, что подтверждено как рентгеноструктурным анализом, так и ИК-спектроскопией образцов [2].

На следующем этапе исследований были получены композиты с помощью золь-гель технологии [3,4]. Активированный уголь обрабатывали метасиликатом натрия и тетраэтоксисиланом и далее добавляли бентонит.

На первой стадии золь-гель синтеза происходит формирование химического состава продукта, включающего в себя определенное соотношение компонентов, представляющего собой высокодисперсный раствор с частицами дисперсной фазы. Путем проведения реакции гидролиза и поликонденсации происходит формирование коллоидного раствора. Для того, чтобы инициировать гидролиз и регулировать скорость реакции в раствор добавляется катализатор. Для метасиликата натрия – соляная кислота, тетраэтоксисилана – аммиачную воду. Далее происходит коагуляция раствора и формирование пространственной сетки геля. Заключительным этапом является сушка или удаление растворителя.

На данном этапе изучения проводится исследование для получения эффективного адсорбента по очистке сточных вод с использованием различных технологии.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (проект № FZZW-2024-0004) и с использованием ресурсов центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

Список литературы:

1. Юлдашев Ж.Б., Бойматов И.М., Маматалиев Н.Н., Очиллов А.М., Тлеубаев С.О. Гидрофильные свойства углеминеральных сорбентов на основе навбахорского щелочного бентонита // Sci. Educ. 2020. Vol.1. P. 63–67.

2. Смирнова Д.Н., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. Механохимический синтез кремнийоксиуглеродных адсорбентов для очистки экстракционной фосфорной кислоты // Изв. вузов. Химия и хим. технология. Иваново. 2014. Т.57. С. 81-86.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М., 2007.
4. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing // Academic Press. 1990. P. 908.

Авторский указатель

B		<i>Анофриев В.А.</i>41
<i>Baranova O.V.</i> 17		<i>Антонов А.С.</i>41
D		<i>Антонова В.С.</i>44
<i>Doroshkevich V.S.</i> 17		<i>Афанасьев В.В.</i>273
H		<i>Афанасьев М.С.</i>41
<i>Huseyinova Z.N.</i> 19		<i>Афанасьева Т.М.</i>46
J		Б
<i>Jafarov M.B.</i> 19		<i>Бабуркин П.О.</i>48
L		<i>Базулев А.Н.</i>280, 297
<i>Lutsyk V.I.</i>21		<i>Барабанова А.И.</i>107
O		<i>Барабанова Е.В.</i>189
<i>Orujova N.F.</i> 19		<i>Бахвалова Е.С.</i>50
P		<i>Безбожная Т.В.</i>52
<i>Parfenova M.D.</i>21		<i>Бейбалаев В.Д.</i>30
V		<i>Белая Н.И.</i>78, 240
<i>Vorob'eva V.P.</i>21		<i>Белов А.Н.</i>27, 54, 100
Z		<i>Белокобыльский М.В.</i>167
<i>Zelenaya A.E.</i>21		<i>Белусова И.А.</i>55
A		<i>Белый А.В.</i>240
<i>Аверкин Д.В.</i>23		<i>Беляева Е.А.</i>57
<i>Аверкина М.А.</i>23		<i>Березина Г.Р.</i>59
<i>Авраменко О.В.</i>326		<i>Березина Н.М.</i>59
<i>Алейникова А.А.</i>25		<i>Берестнева Ю.В.</i>120
<i>Александров Е.В.</i>27, 100		<i>Берестовая А.А.</i>61, 349
<i>Алексеев В.Г.</i>57, 135, 255		<i>Блохин А.В.</i>25, 361
<i>Алексеевко Н.А.</i>96, 98		<i>Богдан Е.В.</i>63
<i>Алехов Ю.А.</i>273		<i>Богданов С.С.</i>185
<i>Аливердиев А.А.</i>30, 147		<i>Богословский М.В.</i>65
<i>Алиев А.М.</i>32		<i>Большакова Н.Н.</i>65, 67, 70, 73, 75
<i>Алиев Р.М.</i>30		<i>Бондарь А.А.</i>355, 357
<i>Алиева М.Г.</i>32		<i>Ботнарь А.А.</i>347
<i>Али-заде Г.А.</i>32		<i>Будникова Е.А.</i>78
<i>Алиханян А.С.</i>115, 177, 224, 287		<i>Бурлаков Е.С.</i>38
<i>Алябьев А.Ю.</i>34		<i>Бурховецкий В.В.</i>120
<i>Амирова А.А.</i>30		В
<i>Амран Абдуллах Гилян Али</i>36		<i>Васильев Д.А.</i>80
<i>Ананьева Е.А.</i>238		<i>Васильев С.А.</i>109, 141, 242, 304
<i>Андреева В.Д.</i>34		<i>Вердиев Н.Н.</i>82
<i>Андрианова Я.В.</i>38		<i>Вердиева З.Н.</i>82
		<i>Вердиева Н.А.</i>122
		<i>Верескун А.Д.</i>84
		<i>Вересов С.А.</i>185
		<i>Веселов А.Д.</i>185
		<i>Виноградова М.Г.</i>336
		<i>Вишневецкий Д.В.</i>38
		<i>Вишняк Ю.Ю.</i>351

*Четырнадцатая Всероссийская научная конференция с международным участием
«Химическая термодинамика и кинетика»*

<i>Войтехович А.А.</i>	63	<i>З</i>	
<i>Вокурова Д.А.</i>	86	<i>Заворотнев Ю.Д.</i>	145
<i>Волков А.С.</i>	88	<i>Завьялов А.И.</i>	27
<i>Волкова Г.К.</i>	120	<i>Завязкина Т.И.</i>	319
<i>Воробьева В.П.</i>	90, 156	<i>Зажогин А.П.</i>	92, 94, 96, 98, 133, 250
<i>Ворожейкина А.В.</i>	107	<i>Заричняк Ю.П.</i>	30, 147
<i>Воропай Е.С.</i>	92, 94, 96, 98, 133	<i>Захаров А. Ю.</i>	149
<i>Востров Н.В.</i>	27, 100	<i>Захаров М.А.</i>	124, 181
<i>Г</i>		<i>Зварич М.С.</i>	151
<i>Габрин В.А.</i>	103	<i>Зезянов И.Т.</i>	153
<i>Гавричев К.С.</i>	317	<i>Зеленая А.Э.</i>	90, 156
<i>Ганнова Ю.Н.</i>	105	<i>Зорин Д.Р.</i>	280
<i>Гафнер С.Л.</i>	343	<i>Зубков В.В.</i>	158, 160
<i>Глаголев М.К.</i>	107	<i>Зубкова А.В.</i>	158, 160
<i>Глазунова В.А.</i>	120	<i>И</i>	
<i>Голубев Д.И.</i>	109	<i>Иванов А.М.</i>	226
<i>Гордей М.М.</i>	234	<i>Иванов В.В.</i>	161
<i>Гребенников В.А.</i>	113	<i>Иванов Д.А.</i>	67
<i>Гребенникова О.В.</i>	324	<i>Иванова А.И.</i>	67, 70, 73, 118, 189, 226, 355
<i>Грибченкова Н.А.</i>	115, 287	<i>Иванова П.А.</i>	163
<i>Григорьев Б.А.</i>	30	<i>Ивлева Л.И.</i>	151
<i>Григорьев Р.Е.</i>	185, 280	<i>Ихсанов Р.Ш.</i>	80
<i>Гришин И.С.</i>	111, 365	<i>К</i>	
<i>Д</i>		<i>Кабиров Ю.В.</i>	165, 167
<i>Давыдова А.А.</i>	120	<i>Калужный А.П.</i>	357
<i>Джафаров М.Б.</i>	122, 275	<i>Каплин А.С.</i>	170
<i>Долуда В.Ю.</i>	312	<i>Каплунов И.А.</i>	226
<i>Драгутъ М.В.</i>	124	<i>Каптелов Е.Ю.</i>	153, 260
<i>Дружинина Н.Ю.</i>	67, 70	<i>Каракеян И.В.</i>	172
<i>Дудиловская А.В.</i>	118	<i>Карманов А.А.</i>	363
<i>Дунаев А.М.</i>	126, 170, 198	<i>Карпенков А.Ю.</i>	283
<i>Дьякова Е.В.</i>	128	<i>Карпец М.Н.</i>	174
<i>Е</i>		<i>Карташинская Е.С.</i>	176
<i>Егорова К.А.</i>	226	<i>Карцев А.И.</i>	80
<i>Ельникова Л.В.</i>	129	<i>Кафтанов А.Д.</i>	118
<i>Емельянова С.Д.</i>	131	<i>Каюмова Д.Б.</i>	177, 224
<i>Ермалицкая К.Ф.</i>	92, 94, 133	<i>Киреева Д.С.</i>	179
<i>Ермолаева А.А.</i>	135	<i>Кислица О.В.</i>	222
<i>Ершов П.М.</i>	280	<i>Кислова И.Л.</i>	65, 151, 161, 163
<i>Есяян П.А.</i>	310	<i>Ковалев С.Н.</i>	181
<i>Ж</i>		<i>Коваленко М.Н.</i>	96, 98
<i>Железный М.В.</i>	80	<i>Ковальчукова О.В.</i>	326
<i>Жеренкова Л.В.</i>	140	<i>Кожанова Е.П.</i>	183
<i>Жиганова А.О.</i>	141	<i>Колобков В.В.</i>	357
<i>Жигунов Д.В.</i>	143, 269	<i>Колосов А.Ю.</i>	185
<i>Журавлев О.Е.</i>	118	<i>Комаров П.В.</i>	48, 107, 188
<i>Журавлев С.В.</i>	61	<i>Кондратьев С.Е.</i>	189
<i>Жустарева К.С.</i>	326	<i>Кондратюк И.М.</i>	82
		<i>Конюхов В.Ю.</i>	192
		<i>Коптелов А.А.</i>	194, 196
		<i>Коптелов И.А.</i>	194

*Четырнадцатая Всероссийская научная конференция с международным участием
«Химическая термодинамика и кинетика»*

<p><i>Корепанов О.А.</i>347</p> <p><i>Коробов М.А.</i> 198</p> <p><i>Косивцов Ю.Ю.</i>222</p> <p><i>Косолапов Н.А.</i> 199</p> <p><i>Котенко А.А.</i> 55, 329</p> <p><i>Котомкин А.В.</i>201</p> <p><i>Кочергин Ю.С.</i>203</p> <p><i>Красноперов Н.Н.</i> 92, 94, 133</p> <p><i>Крылов А.А.</i> 135</p> <p><i>Крюк Т.В.</i> 319</p> <p><i>Крюков Т.В.</i> 209, 215</p> <p><i>Кудин Л.С.</i> 126</p> <p><i>Кудряшев Н.И.</i> 192</p> <p><i>Кузнецова А.А.</i>255</p> <p><i>Кузьмин Н.Б.</i>41</p> <p>Л</p> <p><i>Лабецкий А.Г.</i>361</p> <p><i>Лагусева Е.И.</i> 355, 357</p> <p><i>Левашов П.А.</i>211</p> <p><i>Лефедова О.В.</i> 213, 322</p> <p><i>Лисицкий Т.М.</i>215</p> <p><i>Лисичкин Д.Р.</i>308</p> <p><i>Лобачев В.Л.</i> 52</p> <p><i>Лузик Д.И.</i> 160</p> <p><i>Луцай А.В.</i>269</p> <p><i>Луцык В.И.</i>90, 156</p> <p><i>Лыга Р.И.</i> 84</p> <p><i>Лыков П.А.</i> 151</p> <p><i>Любимова А.К.</i> 52</p> <p><i>Любимова Т.В.</i>59</p> <p><i>Лянгузов Н.В.</i> 165</p> <p>М</p> <p><i>Магомедов М.М.</i> 82</p> <p><i>Магомедов М.Н.</i> 218, 220</p> <p><i>Майфат Д.А.</i> 158, 160</p> <p><i>Макаров В.В.</i>267</p> <p><i>Макарова Р.А.</i>331, 335</p> <p><i>Малащенко Е.Ю.</i>359</p> <p><i>Малкорова И.П.</i> 177, 224</p> <p><i>Мальшев М.Д.</i> 48</p> <p><i>Мальшева Н.Е.</i> 128</p> <p><i>Мальшикина О.В.</i> 128, 161, 163</p> <p><i>Мальков А.А.</i>312</p> <p><i>Мальцева Н.А.</i> 84</p> <p><i>Манаенков О.В.</i>222</p> <p><i>Мануковская В.Е.</i>338</p> <p><i>Мариничева К.А.</i>226</p> <p><i>Мартюгов С.В.</i> 183</p> <p><i>Матвеев А.А.</i> 194, 196</p> <p><i>Матвеева В.Г.</i> 222, 308</p> <p><i>Матвиенко В.Г.</i> 228, 230</p> <p><i>Матюшенко А.А.</i>300</p>	<p><i>Мерецкий А.М.</i>192</p> <p><i>Метлов Л.С.</i> 232, 234</p> <p><i>Мещерякова А.А.</i>236</p> <p><i>Милькина Л.В.</i>126</p> <p><i>Миньков А.Л.</i>257</p> <p><i>Мирошниченко Е.А.</i> 253, 345</p> <p><i>Митрофанов М.С.</i>238</p> <p><i>Михайлова Е.Л.</i>244</p> <p><i>Михайлова Н.В.</i>240</p> <p><i>Михальчук В.М.</i> 84</p> <p><i>Михеев С.А.</i>340</p> <p><i>Москаленко И.В.</i>347</p> <p><i>Моталов В.Б.</i> 126, 170, 198</p> <p><i>Мошников В.А.</i>347, 363</p> <p><i>Мурадова Л.С.</i> 82</p> <p><i>Мясниченко В.С.</i>297</p> <p>Н</p> <p><i>Небывалова К.К.</i>242</p> <p><i>Невечеря О.И.</i>331</p> <p><i>Неелова А.</i> 38</p> <p><i>Немов С.А.</i> 34</p> <p><i>Непша Н.И.</i> 185, 280</p> <p><i>Никадон М.В.</i>359</p> <p><i>Никифорова Г.Е.</i>317</p> <p><i>Никифорова Т.Е.</i> 86, 103, 244</p> <p><i>Николаева Е.В.</i>247</p> <p><i>Никольский В.М.</i> 209, 215, 285</p> <p><i>Никошвили Л.Ж.</i>50</p> <p><i>Нотфуллин А.А.</i>361</p> <p>О</p> <p><i>Ожегова Л.Д.</i>351</p> <p><i>Орехова Н.А.</i>250</p> <p><i>Орлов М.Ю.</i>253</p> <p><i>Орлов Ю.Д.</i> 54, 201, 253, 267, 345</p> <p><i>Осовская И.И.</i>44</p> <p>П</p> <p><i>Павлов А.В.</i>255</p> <p><i>Павлов Д.А.</i> 75</p> <p><i>Палазник П.А.</i>63</p> <p><i>Пантелеенко Ф.И.</i> 174, 257</p> <p><i>Парфенова М.Д.</i> 90</p> <p><i>Пастушенков Ю.Г.</i> 199, 340</p> <p><i>Патапович М.П.</i> 63, 359</p> <p><i>Пахомов П.М.</i> 38, 292</p> <p><i>Педько Б.Б.</i> 75</p> <p><i>Петров М. Р.</i>259</p> <p><i>Петрукевич П.В.</i>250</p> <p><i>Покинтелица Е.А.</i>294</p> <p><i>Полев О.В.</i>297</p> <p><i>Положенцев О.Е.</i>167</p> <p><i>Полотнянко Н.А.</i>318</p>
--	---

Четырнадцатая Всероссийская научная конференция с международным участием
«Химическая термодинамика и кинетика»

Попов В.Р.	165	Сморчков К.Г.	287
Прозоров Д.А.	290	Соболь О.В.	294
Прокопьева Т.М.	55	Соколов Д.Н.	280, 297
Пронин В.П.	260	Солнышкин А.В.	27, 100, 151, 153
Пронин И.А.	363	Солоненко А.П.	300
Пронин И.П.	153, 260	Солопаев А.А.	27, 100
Пруцакова Н.В.	165, 167	Старицын М.В.	260
Пуйтов В.В.	141, 172, 263, 269, 304	Степачева А.А.	131
Пухтеев А.О.	250	Страумал Б.Б.	145
Р		Суворов А.А.	147
Разумова Н.Г.	55	Сульман А.М.	308, 324
Растрига Н.В.	211	Сульман М.Г.	222, 308
Рихмайер А.М.	265	Сухов П.В.	120
Рихмайер М.А.	265	Сысоенков М.Р.	25
Рогатко М.И.	331, 333	Сямиуллина А.А.	314
Рогозина А.А.	194, 196	Т	
Родин С.В.	267	Талызин И.В.	109, 242, 263, 269, 304
Родина М.В.	267	Таперко Г.В.	333
Романов А.А.	263, 269, 304	Тарасевич В.А.	294
Рудская А.Г.	167	Титов С.А.	236
Румянцев В.С.	73	Тихонов Б.Б.	308
Румянцев Р.Н.	290	Тихонова Г.А.	78
Русакова Н.П.	179	Токарев Г.Г.	70
Рыбаков Д.И.	141	Томашевская Е.Ю.	145
Рыжкова Д.А.	271	Томина Е.В.	88, 236, 338
Рюмин М.А.	317	Торосян Г.О.	310
С		Туляев И.П.	355, 357
Савватеева М.В.	147	Туманов Г.А.	312
Савина К.Г.	185, 280	Туровская М.К.	314
Садовая И.В.	273	Туровский Н.А.	314
Самедов З.С.	275	Туровцев В.В.	315
Самойлова Е.Э.	203	Тюрин А.В.	317, 318
Самсонов В.М.	242, 263, 269, 277, 304	Тюрин Т.Г.	319
Самуилов А.Я.	36, 183	У	
Самуилов Я.Д.	36, 183	Утоплов А.А.	165, 167
Сафаров А.Р.	32	Ф	
Светлаков О.Ю.	105	Федорова А.А.	213, 322
Сдобняков Н.Ю.	41, 185, 279, 280, 297	Феофанова М.А.	209, 285
Северюков В.Е.	283	Филатова А.Е.	324
Семейкин А.С.	59	Филипкова К.П.	359
Семенова Е.М.	41, 67, 199, 283	Фролова С.А.	294
Семенова Р.Г.	331, 335	Х	
Сенкевич С.В.	260	Хан Зуи Линь	326
Сергеева О.Н.	75, 151, 153, 260	Харитончик Р.А.	250
Сергиевский В.В.	238	Хижняк С.Б.	336
Сидоренко Е.Н.	165	Хижняк С.Д.	46, 292
Скобин М.И.	209, 285	Хилько С.Л.	329, 331, 333, 335
Смирнов А.С.	115, 287	Ходосова Н.А.	338
Смирнов Д.В.	290	Ходунков В.П.	147
Смирнов Н.Н.	111, 365	Хорошилов А.В.	177, 317, 318
Смирнова А.А.	290		
Смирнова К.А.	292		

Четырнадцатая Всероссийская научная конференция с международным участием
«Химическая термодинамика и кинетика»

Храповский Г.М.....	247	Шевченко А.Е.	300
Ц		Шевчук Н.О.	319
Цветков А.И.....	340	Шелест В.С.	335
Цветков В.П.....	340	Шеретов Ю.В.	353
Ч		Шиман Д.И.	361
Чабак И.Е.	84	Шиманская Е.И.	324
Чалов К.В.....	357	Шипилов С.С.	73
Чареев Д.А.	318	Ширялин И.М.	355, 357
Чачков Д.В.....	247	Шлыков С.А.	322
Череповская А.А.....	343	Шмелев М.А.	224
Чернов А.П.	345	Щ	
Чернова Е.М.	253, 265, 345	Щуко А.В.	359
Чесноков А.Ю.	215	Э	
Чинь Н.Х.	63, 359	Эфендиева М.Р.	30
Чичельницкий Н.В.....	226	Ю	
Ш		Юрkitович Я.Н.	361
Шажко Я.В.	351	Я	
Шакирова Д.Д.	347	Якушова Н.Д.....	363
Шаповалов В.В.....	273, 349	Яшкова Д.Н.	111, 365
Шаповалова Т.В.	349		
Шарофидинов Ш.Ш.	153		