

## ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ





## СОДЕРЖАНИЕ

## TOM 98, HOMEP 4, 2024

| ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ<br>ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ   |    |  |  |  |
|--|----|--|--|--|
| Разрешение парадокса уравнения Дирака: феноменология<br>С. Ф. Тимашев  | 3  |  |  |  |
| ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ  |    |  |  |  |
| Фазовое равновесие в системе октадекан—пропан/н-бутан<br>И. Ш. Хабриев, В. Ф. Хайрутдинов, Т. Р. Ахметзянов, Л. Ю. Яруллин, И. М. Абдулагатов  | 16 |  |  |  |
| Комплексообразование серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-диметилсульфоксидном растворителе  А. С. Содатдинова, С. М. Сафармамадзода, Т. Р. Усачева, К. С. Мабаткадамзода | 24 |  |  |  |
| ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ  |    |  |  |  |
| Влияние природы промотированных циркониевых носителей на каталитическое поведение катализаторов на основе $Rh$ в реакции раскрытия циклогексана в $H$ -гексан                          |    |  |  |  |
| К. Е. Картавова, М. Ю. Машкин, К. Б. Калмыков, Г. И. Капустин, О. П. Ткаченко, И. В. Мишин, С. Ф. Дунаев, А. Л. Кустов   | 31 |  |  |  |
| ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ   |    |  |  |  |
| Исследование процесса комплексообразования иона $\mathrm{Cu}^{2+}\mathrm{c}\mathrm{L}$ -аминопропионовой кислотой в водном растворе  |    |  |  |  |
| Г. Б. Эшова, Дж. А. Давлатшоева, Ф. Мираминзода, М. Рахимова   | 42 |  |  |  |
| Характер взаимодействия некоторых карбоновых кислот с поверхностью дисперсного льда из водных растворов на фоне KCl  |    |  |  |  |
| В. И. Федосеева  | 49 |  |  |  |
| СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ  |    |  |  |  |
| Оценка энергий диссоциации донорно-акцепторных комплексов соединений элементов 13—15 групп в рамках статистической ЕС-модели   |    |  |  |  |
| Д. А. Дойников, А. С. Завгородний, А. Ю. Тимошкин  | 54 |  |  |  |
| Структура мезилатов пропил-, дипропил- и трипропиламмония по данным метода молекулярной динамики   |    |  |  |  |
| И. В. Федорова, М. А. Крестьянинов, Л. П. Сафонова   | 64 |  |  |  |

| Эффективный алгоритм метода Хартри—Фока с хранением двухэлектронных интегралов в приближении разложения единичного оператора  И. О. Глебов, В. В. Поддубный | 74  |
|---|-----|
| Особенности кристаллической структуры и токсичности полиморфных модификаций родентицидной субстанции «дифенацин»  |     |
| А. Н. Кочетов, Л. А. Носикова, З. А. Кудряшова, В. В. Чернышев, В. А. Тафеенко, С. Ф. Дунаев,<br>А. Ю. Цивадзе  | 86  |
| Сольватное состояние эфира 18-краун-6 в неводных растворителях по данным квантово-химических расчетов   |     |
| И. А. Кузьмина, М. А. Кованова  | 99  |
| ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ  | [   |
| Учет непрямых корреляций взаимодействующих частиц на моно- и бимолекулярные скорости адсорбции и десорбции при хемосорбции  Е. В. Вотяков, Ю. К. Товбин     | 104 |
| Определение области фазы и двухфазного равновесия флюида в пространствах пор<br>Е. С. Зайцева, Ю. К. Товбин   | 114 |
| Применение лазерной десорбции/ионизации для исследования гетерополикислот И. В. Миненкова, А. М. Емельянов, И. Г. Тарханова, А. К. Буряк                    | 130 |
| ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ<br>ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ   |     |
| Явления переноса в системах щелочных металлов Д. К. Белащенко   | 140 |
| Новые электрохимические системы для натрий-ионных аккумуляторов<br>Т. Л. Кулова, И. М. Гаврилин, А. М. Скундин, Е. В. Ковтушенко, Ю. О. Кудряшова           | 156 |
| БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ  |     |
| Роль функциональных групп при комплексообразовании структурных аналогов ароматических аминокислот с пектином  |     |
| Р. Х. Мударисова, О. С. Куковинец, С. В. Колесов, И. В. Новоселов   | 163 |

### \_\_\_\_\_ ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ \_\_\_\_\_ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 620.193.8

К 100-летию создания квантовой механики

### РАЗРЕШЕНИЕ ПАРАДОКСА УРАВНЕНИЯ ДИРАКА: ФЕНОМЕНОЛОГИЯ

© 2024 г. С. Ф. Тимашев

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,

Москва 115409, Россия

e-mail: serget@mail.ru

Поступила в редакцию 09.08.2023 После доработки 09.08.2023 Принята к публикации 04.09.2023

Основываясь на результатах  $\Phi$ . Вильфа о необходимости учета в уравнении Дирака для электрона принятых в квантовой механике правил соответствия, было показано, что уравнение, получаемое при придании физического смысла  $\alpha$ -операторам Дирака, следует рассматривать как феноменологическое уравнение для частицы ненулевого размера — ЕМ-полярона, ранее введенного автором. Это позволило разрешить присущий уравнению Дирака парадокс, состоящий в равенстве скорости перемещаемых частиц скорости света в вакууме c, что a priori нереализуемо, а также понять физическую сущность спина как собственного механического момента ЕМ-полярона. Было показано также, что уравнение Дирака—Вильфа в случае одного пространственного измерения может рассматриваться как обобщение уравнения Шредингера на случай релятивистских энергий.

PACS: 03.65.-w; 03.65. Pm; 03.75.-b

*Ключевые слова*: уравнение Дирака, волна—частица, спин электрона, уравнение Шредингера при релятивистских энергиях частицы.

**DOI:** 10.31857/S0044453724040016, **EDN:** QGFVEP

### введение

Релятивистское уравнение Дирака [1] для электрона является одним из базовых уравнений современной квантовой науки. Оно считается справедливым не только для электронов, но и для других простых (не составных, как нуклоны) частиц со спином  $s=\frac{1}{2}\hbar$ , где  $\hbar$  — постоянная Планка, в частности мюонов, нейтрино. Для кварков как «частиц», входящих в структуру нуклонов, уравнение Дирака тоже считается применимым. При этом есть одно смущающее обстоятельство. В соответствии с выводом [2] этого уравнения оно справедливо лишь для скорости частиц, равной скорости c света в вакууме, что само по себе парадоксально. Действительно, насколько вообще можно говорить

о квантово-механическом уравнении в данном случае, поскольку материальные частицы не могут перемещаться с такими скоростями?

В работах [3, 4] было показано, что решение проблем, связанных с установлением физической сущности квантовой механики, в том числе относящихся к учету эффектов при релятивистских скоростях движения частиц, оказывается возможным при выборе абсолютной базовой системы отсчета, в качестве которой следует выбрать электромагнитную составляющую физического вакуума — ЕМ-вакуум, «привязанный» к расширяющейся («разбухающей») эвклидовой Вселенной. При этом принимается шкала глобального времени *t*, единого для всех точек Вселенной и отсчитываемого с момента

Полагается также, что ЕМ-вакуум воздействует на все материальные тела Вселенной, конкретно на электроны и атомные ядра, которые оказываются открытыми системами для ЕМвакуума. Эти воздействия проявляются через возникновение потенциальной энергии Казимира с определенными граничными условиями на поверхности электронов и атомных ядер и через формирование областей казимировской поляризации, образуемых виртуальными фотонами в приповерхностной области этих частиц, которые фактически должны проявлять себя как неточечные частицы – ЕМ-поляроны.

Фактически через введение казимировских потенциалов опосредованно решается проблема, стоявшая перед Эйнштейном, когда он вводил постоянную гравитации в тензор энергии в Общей теории относительности (ОТО). Он писал, что «вместо скалярной плотности вещества мы должны оперировать с тензором энергии, отнесенным к единице объема. В последний включен не только тензор энергии вещества, но и электромагнитного поля. Однако... описание вещества с помощью тензора энергии, с точки зрения более точной теории, следует рассматривать только как предварительное. В действительности вещество состоит из электрически заряженных частиц и должно само рассматриваться как часть, и притом главная часть, электромагнитного поля. И только тот факт, что мы недостаточно знаем законы электромагнитного поля сконцентрированных зарядов, вынуждает нас при изложении теории оставить истинную форму этого тензора пока неопределенной» ([5], с. 68). Поэтому введение Эйнштейном гравитационной постоянной Gв качестве количественного параметра тензора энергии следует рассматривать как простейший и вынужденный вариант.

В то же время введение казимировской потенциальной энергии частиц (электронов и атомных ядер) в виде  $U(\vec{r}) = -\alpha_C \hbar c/r$ , где  $\vec{r}$  радиус-вектор (мы связываем систему координат с ЕМ-вакуумом и полагаем, что покоящаяся частица локализована в начале координат),  $\alpha_C$  безразмерный параметр, характеризующий интенсивность введенного казимировского взаимодействия (  $\alpha_C = \sqrt{2} - \text{см. ниже}$ ), позволило не только найти подходы к разрешению присущего уравнению Дирака парадокса (см. ниже), но и продвинуться в понимании феномена

t = 0, соответствующего Большому Взрыву. гравитации [3]. Прежде всего, из решения уравнения Шредингера в центрально-симметричном поле казимировского потенциала получаем выражение для положения  $E_{Vi}$  нижнего энергетического уровня, характеризующего энергию связи рассматриваемой частицы с ЕМ-вакуумом при его поляризации под воздействием этой частицы, а также соответствующее выражение  $a_{Vi}$ для размера области ЕМ казимировской поляризации вакуума в окрестности частицы i, т.е. размера ЕМ-полярона:

$$\bar{E}_{Vi} = -\alpha_C^2 \frac{m_i c^2}{2} \xrightarrow{\alpha_C = \sqrt{2}} -m_i c^2;$$

$$a_{Vi} = \frac{\alpha_C \hbar}{m_i c} \xrightarrow{\alpha_C = \sqrt{2}} \frac{2^{1/2} \hbar}{m_i c}.$$
(1)

Выбор величины параметра  $\alpha_C = \sqrt{2}$  в (1) для представления абсолютной величины  $\bar{E}_{V_i}$ как «энергии связи частицы с ЕМ-вакуумом» в виде соотношения, введенного Эйнштейном для «энергии покоя рассматриваемой частицы», вполне понятен. Адекватность такого выбора ас с очевидностью следует из анализа величин энерговыделения  $\Delta E$  при радиоактивных распадах, однозначно показывающих связь эффектов энерговыделения  $\Delta E = \Delta m c^2$  с изменением  $\Delta m$  исходной массы радиоактивного вещества, определяемым разницей энергий связи исходного и конечного продуктов с ЕМ-вакуумом.

Из (1) следует, что радиус области казимировской поляризации ЕМ-вакуума в окрестности электрона при указанном выборе  $\alpha_C$  равен  $a_{Ve}=2^{1/2}\hbar/m_ec=5.2\times10^{-11}$  см. Эта величина может быть принята за «казимировский размер электрона». Введем в рассмотрение величину характерного размера простейшего атома водорода — его «Боровского размера»  $a_R$ , определяемого как значение расстояния электрона от ядра атома водорода (протона), при котором потенциальная энергия электрона  $U_a(a_R)$  в поле ядра равна энергии первого уровня дискретного спектра:  $U_e(a_B)=-e^2/a_B=-m_e e^4/2\hbar^2$  [6], так что  $a_B=2\hbar^2/m_e e^2=1.04{\times}10^{-8}\,$  см. Поскольку величина области казимировской поляризации в окрестности протона оказывается равной  $a_{V_D} = 2.82 \times 10^{-14}$  см, то есть соответствует масштабу действия ядерных сил, то отношение  $a_{Ve}/a_{R}$  можно рассматривать как показатель степени перекрытия (взаимодействия) области казимировской поляризации электрона

в основном состоянии атома водорода с областью казимировской поляризации ядра атома водорода — протона. Можно сказать и иначе: именно это отношение связывает безразмерную величину постоянной тонкой структуры  $\alpha_e$  с безразмерной константой казимировского взаимодействия:

$$\alpha_e = \frac{a_{Ve}}{a_B} \alpha_C = \frac{1}{137}.$$
 (2)

Ниже будет показано, что развитые в [3, 4] представления могут быть использованы для разрешения проблемы указанной парадоксальности уравнения Дирака, основываясь на базовых идеях Ф. Вильфа [7] при реализации квантово-механических принципов соответствия операторов, вводимых при построении этого уравнения, физическим характеристикам движущегося электрона. Будем исходить из записи уравнения Дирака для точечного электрона во внешнем электрическом поле в шредингеровском представлении:

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{x},t)}{\partial t} = \left[c\sum_{j=1}^{3}\hat{\alpha}_{j}\hat{p}_{j} + m_{0}c^{2}\hat{\alpha}_{0} + V(\vec{x},t)\right]\psi(\vec{x},t). (3)$$

Здесь  $m_0$  — масса покоя электрона;  $V(\vec{x},t)$  — потенциальная энергия электрона во внешнем электрическом поле;  $\vec{x}=(x_1,\ x_2,\ x_3)$  и t — пространственные координаты и время соответственно;  $\hat{p}_j=-i\hbar\partial/\partial x_j$  — три оператора компонент импульса (по  $x_1,\ x_2,\ x_3$ );  $\psi(\vec{x},t)$  — четырехкомпонентная комплексная волновая функция (биспинор);  $\hat{\alpha}_0,\ \hat{\alpha}_1,\ \hat{\alpha}_2,\ \hat{\alpha}_3$  — линейные операторы над пространством биспиноров, которые действуют на волновую функцию. Эти операторы подобраны так, что каждая пара их антикоммутирует, а квадрат каждого равен единице:

 $\hat{lpha}_i\hat{lpha}_j=-\hat{lpha}_j\hat{lpha}_i$ , где  $i\neq j$ , и индексы i и j меняются от 0 до 3;

$$\widehat{lpha}_i^2=1$$
 для  $i$  от  $0$  до  $3.$ 

В обсуждаемом представлении эти операторы выражаются матрицами размера 4×4, называемыми альфа-матрицами Дирака:

$$\hat{\alpha}_{0} = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad \hat{\vec{\alpha}} = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\vec{\sigma}} \\ \hat{\vec{\sigma}} & 0 \end{pmatrix};$$

$$\hat{\sigma}_{1} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_{2} = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_{3} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$
(4)

Здесь 0 и  $I-2\times 2$  нулевая и единичная матрицы соответственно;  $\sigma_j$  (j=1,2,3) — матрицы Паули, которые были введены Паули для векторного оператора спина  $\hat{\vec{s}} = \langle 1/2 \rangle \cdot \hbar \, \hat{\vec{\sigma}} \, ([8], c. 491)$ .

Необходимо подчеркнуть, что указанные операторы  $\hat{\alpha}_i$  были введены как чисто математические образы, безотносительно принципа соответствия в квантовой механике. Согласно этому принципу, каждой рассматриваемой физической характеристике обязан соответствовать оператор, и обратно: каждому оператору в квантовой механике должна соответствовать физическая характеристика и формула преобразования оператора этой характеристики должна быть идентична формуле преобразования самой характеристики. При этом Дирак указывал, что операторы  $\hat{\alpha}_i$  (при *i* от 0 до 3) «описывают некоторые новые степени свободы, относящиеся к какому-то внутреннему движению электрона» ([2], с. 335). Но в то же время при выводе своего уравнения Дирак, скорее всего, вынужденно связал компоненты оператора скорости частицы не с компонентами оператора  $\hat{p}_i$  импульса (что могло ожидаться), а с компонентами оператора  $\hat{\alpha}_i$  (см. формулу (24), §69 из [2]):

$$\hat{x}_i = c\hat{\alpha}_i. \tag{5}$$

Поскольку собственные значения оператора  $\hat{\alpha}_i$  равны  $\pm 1$ , то соотношение (5) однозначно приводит к тому, что измерение проекции скорости частицы, причем не только свободной, но и в присутствии поля, должно давать значения либо  $\dot{x}_{i} = +c$ , либо  $\dot{x}_{i} = -c$ . Такое заключение следует считать a priori нереализуемым и заведомо противоречащим экспериментально наблюдаемым данным: электроны, фиксируемые в экспериментах, могут характеризоваться различными скоростями, меньшими c, в том числе существенно меньшими скорости с света в вакууме. Вполне естественно, что на парадоксальность этого заключения неоднократно указывалось в литературе (см., в частности, [8, 9]). Именно в связи с введенным Дираком волновым уравнением Паули писал в 1933 году: «В противоположность нерелятивистской квантовой механике, которую можно считать логически замкнутой, в релятивистской волновой механике мы располагаем сегодня лишь отдельными фрагментами» ([8], с. 529). Следует констатировать, что применительно к уравнению

Дирака эта фрагментарность сохраняется и спустя 90 лет после этого комментария Паули.

Парадоксальность уравнения Дирака усиливается его «фундаментальной ролью в релятивистской квантовой механике и в квантовой теории поля, поскольку оно оказалось применимым к описанию движения частиц со спином  $\frac{1}{2}$  (в единицах  $\hbar$ )» [10]. Как отмечается в [10], на этой основе была не только получена формула Зоммерфельда-Дирака, характеризующая тонкую структуру спектра атома водорода, но и с точностью около 4% описывается величина лэмбовского сдвига, открытого в 1947 году, спустя 8 лет после публикации уравнения Дирака. Эффективность использования уравнения Дирака проявляется в применении не только к электронам, но и к другим элементарным частицам со спином  $s = \frac{1}{2} \hbar$  — фермионам (мюонам, нейтрино), а также к кваркам.

Но при этом возникает и общий вопрос: с чем связана такая фундаментальность уравнения Дирака, которое в силу указанной причины — скорости с для рассматриваемых частиц — понять невозможно? И существует ли для электрона вообще уравнение 1-го порядка типа уравнения Дирака, справедливое при произвольных кинетических энергиях электрона, релятивистских и нерелятивистских? Возможное разрешение проблемы указанной парадоксальности уравнения Дирака или его «фрагментарности», как более мягко выразился Паули, представлены в данной статье.

### УРАВНЕНИЕ ДИРАКА-ВИЛЬФА

Проблема установления связи введенных Дираком операторов  $\hat{\alpha}_i$  (при i от 0 до 3) с физическими характеристиками, «описывающими некоторые новые степени свободы, относящиеся к внутреннему движению электрона» ([2], с. 335), частично была разрешена Ф. Вильфом [7] при рассмотрении внутренней динамики электрона, определяющей его спин. Поскольку Вильф рассматривал электрон как точечную частицу, для придания его логике физической обоснованности будем рассматривать электрон, следуя [3, 4], не как точечную частицу, а как частицу конечного размера – ЕМ-полярон с указанным выше характерным размером  $a_{Ve} = 2^{1/2} \hbar / m_0 c = 5.2 \times 10^{-11} \text{ см.}$  Для реализации процедуры Вильфа введем вместо  $\hat{\alpha}_0$  и  $\vec{\alpha}$  два размерных оператора:

$$\hat{\tau}_{e} = \tau_{e0} \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 - I \end{pmatrix}$$

$$\text{M} \ \hat{R}_{je} = R_{e0} \hat{\alpha}_{0} \hat{\alpha}_{j} = R_{e0} \begin{pmatrix} 0 & \sigma_{j} \\ -\sigma_{j} & 0 \end{pmatrix} \equiv R_{e0} \hat{\alpha}_{0j},$$

$$(6)$$

которым ставятся в соответствие некий временной интервал  $\tau_{e0}$  (период) и компоненты  $R_{e0}\sigma_j$  радиус-вектора  $\vec{R}$  точки сферы — поверхности ЕМ-полярона:

$$\tau_{e0} = \frac{2^{1/2} \hbar}{m_0 c^2}, R_{e0} = \frac{2^{1/2} \hbar}{m_0 c}.$$
(6a)

При этом перемещение центра инерции ЕМ-полярона характеризуется импульсом  $\vec{p}=m_u\vec{u}$ , где  $m_u$  и  $\vec{u}$  — соответственно масса и вектор скорости электрона в базовой системе отсчета, связанной с ЕМ-вакуумом. Здесь следует указать, что Вильф при введении параметров  $\tau_{e0}$  и  $R_{e0}$  уравнения Дирака для точечного электрона полагал:  $\tau_{e0}=\hbar/m_0c^2$ ,  $R_{e0}=\hbar/m_0c$ .

Что касается скалярного оператора  $\hat{\tau}_e$ , то ему можно поставить в соответствие характерное время перестройки области казимировской поляризации ЕМ-вакуума в окрестности электрона как ЕМ-полярона при его вращении и поступательном движении, которое сопровождается обменом виртуальными фотонами с ЕМ-вакуумом. Именно при таком обмене реализуется своего рода «смазка» при движении частицы (см. [3]). При релятивистских скоростях электрона казимировская поляризация ЕМ-вакуума в направлении движения резко падает из-за потери доли «смазки» во фронтовой и противоположной ей областях казимировской поляризации электрона, сопротивление движению возрастает, вследствие чего возрастает инерционная масса (потенциальная энергия) электрона. Согласно [3], в ультрарелятивистском случае, при  $u \to c$ , для возрастающей массы движущегося электрона получаем  $m_u = m_0 \eta_u \equiv m_0 \left(1 - u^2/c^2\right)^{-1/2}$ . При этом величина характерного размера релятивистского полярона  $R_{eu}=R_{e0}\left(1-u^2/c^2\right)^{1/2}$  в направлении его движения из-за потери доли «смазки» резко падает, возрастает сопротивление движению, вследствие чего возрастает инерционная масса (потенциальная энергия) электрона. Скалярному оператору  $\hat{\tau}_0$  в этом случае ставится в соответствие уменьшающееся время  $\tau_{eu}=\tau_{e0}\left(1-u^2/c^2\right)^{1/2}$  перестройки области казимировской поляризации ЕМ-вакуума, необходимой для движения электрона.

Для введения операторов  $\hat{\tau}_e$  и  $\hat{R}_{ej}$  в уравнение (3), следуя Вильфу [7], подействуем на уравнение (1) оператором  $\hat{\tau}_e$  и перейдем к уравнению

$$i\hbar\hat{\tau}_{e}\frac{\partial\psi(\vec{x},t)}{\partial t} = \left[R_{e}\sum_{j=1}^{3}\hat{\alpha}_{0j}\hat{p}_{j} + \hat{p}_{e}m_{0}c^{2}\hat{\alpha}_{0}^{2} + V(\vec{x},t)\tau_{e}\hat{\alpha}_{0}\right]\psi(\vec{x},t). \tag{7}$$

С использованием этих операторов уравнение Дирака приобретает вид:

$$\begin{split} &\left\{\left[\alpha_0\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}-V\right)-\right.\right.\\ &\left.-m_0c^2I\right]-\frac{R_e}{\tau_e}\sum_{j=1}^3\alpha_{0j}\widehat{p}_j\right\}\psi(\vec{x},t)=0. \end{split} \tag{7a}$$

Будем называть это волновое уравнение для ЕМ-полярона как неточечной частицы с размером  $R_{e0} = 2^{1/2} \hbar / m_0 c$  и спином ½  $\hbar$  уравнением Дирака-Вильфа. Поскольку для электрона  $R_{e0}/\tau_{e0} = c$ , то уравнение (7a) фактически является исходным уравнением Дирака, но, в отличие от исходного уравнения, оно справедливо для произвольных скоростей частицы, нерелятивистских и релятивистских. Тогда становится понятным, почему исходное уравнение Дирака, которое, как указывалось, *a priori* парадоксально, так органически вошло в квантовую науку, причем и в тех случаях, когда скорости частицы заметно меньше скорости с. Автор полагает, что указанный парадокс, который более 90 лет связывался с уравнением Дирака, можно считать разрешенным именно вследствие рассмотрения электрона как «казимировского ЕМ-полярона» с ненулевым размером.

Более того, именно с введением характерного размера во вращательном движении электрона  $\Phi$ . Вильф [7] связывал понимание физической сущности собственного механического момента электрона — его спина. Правда, Вильф рассматривал точечный электрон, и ему приходилось вводить сложную траекторию движения этой материальной точки: движение по круговой орбите с радиусом  $R_0$  вокруг некоторой оси,

проходящей через центр окружности, и общее перемещение в пространстве этого центра как центра массы. Введение в рассмотрение ЕМ-полярона как объекта, вращающегося вокруг оси с определенной угловой скоростью и обладающего собственным моментом импульса, фактически материализует идею Вильфа.

Для конкретизации представления о природе спина электрона можно рассмотреть два случая: принять, что основная масса «сферического» ЕМ-полярона либо распределена равномерно по шару, либо сосредоточена в его приповерхностной области («вращающаяся сфера»). При вращении «шара» относительно оси, проходящей через центр, величина его момента инерции  $J_B = \langle 2/5 \rangle \cdot m_0 R_{e0}^2$ , а при вращении сферы соответствующая величина равна  $J_S = \langle 2/3 \rangle \cdot m_0 R_{e0}^2$ . Естественно полагать, что циклическая частота о, вращения вводимого ЕМ-полярона оценивается как отношение линейной скорости вращения  $u_r$  поверхности к величине радиуса  $R_{e0}$ :  $\omega_r = u_r/R_{e0}$ . Поскольку величина модуля собственного механического момента - спина электрона равна  $L_{Se} = \sqrt{s(s+1)} \, \hbar = \langle \sqrt{3}/2 \rangle \cdot \hbar$ , то оценку величины  $u_r$  получим из соотношения:

$$k_{B(S)}m_0R_{e0}^2\omega_r = L_{Se},$$
 (8)

где  $k_B = 2/5$  — при вращении шара,  $k_S = 2/3$  — при вращении сферы. После соответствующих подстановок получаем:

$$u_r = (\sqrt{3}/2k_{R(S)}) \cdot c, \qquad (9)$$

так что  $u_r = 1.53c$  — при вращении шара,  $u_r = 0.92c$  — при вращении сферы.

Здесь сразу следует заметить, что ограничения скорости ниже величины c, согласно [3], относятся лишь к перемещениям материальных объектов относительно базовой системы отсчета — ЕМ-вакуума и связаны с происходящими перестройками области казимировской поляризации частиц. Поэтому обе полученные оценки для случая вращающегося шара представляются допустимыми.

Следует также заметить, что развитые представления вполне соответствуют ранее развиваемым общим взглядам на природу спина электрона [11], согласно которым спин может

трактоваться как циркулирующий поток энергии в волновом поле электрона. Естественно, что для существования таких циркуляционных процессов или вращения области казимировской поляризации, как в рассматриваемом случае, требуется постоянная «подпитка» энергией, которая возможна только со стороны базовой среды — ЕМ-вакуума [4].

Для иллюстрации возможных приложений введенного уравнения в следующем разделе будут рассмотрены простейшие примеры использования уравнения Дирака-Вильфа для решения квантово-механических задач в случае двух измерений (x, t) — при переносе электрона по одной координате в условиях воздействия электрического поля V(x), потенциальная энергия которого зависит только от координаты. В этом случае задача упрощается и при рассмотрении волновой функции уравнения (7) как биспинора, определяемого четырьмя  $\psi_i(x, t)$  функциями, где i = 1, 2, 3 и 4, уравнение Дирака-Вильфа (ДВ) распадается на две одинаковые пары взаимосвязанных двух уравнений для волновых функций в виде спиноров [12, 13]. В одной из пар взаимосвязанными оказываются образующие спинор функции  $\psi_1(x, t)$  и  $\psi_4(x, t)$ , а в другой — образующие спинор волновые функции  $\psi_2(x, t)$  и  $\psi_3(x, t)$ . Фактически первая из указанных пар рассматривается как совокупность двух связанных уравнений для волновой функции электрона, вторая пара уравнений – для волновой функции позитрона (состояния с отрицательной энергией). Следует подчеркнуть, что получающиеся пары уравнений между собой никак не связаны, если взаимодействие электрона со сторонним электрическим полем не оказывается отталкивательным (V(x) > 0), причем при потенциальной энергии, большей энергии возможного образования пары электрон-позитрон, когда  $V(x) > 2m_0c^2$  (см. ниже).

Мы ограничимся здесь рассмотрением именно таких процессов, когда исключена генерация пар частица и античастица, и при этом будем рассматривать стационарные процессы, когда  $\psi_i(x,t) = \tilde{\psi}_i(x) \exp\left(-iEt/\hbar\right)$ , где E — энергия системы. В этом случае для волновой функции электронной подсистемы, определяемой парой различимых уравнений для компонентов биспинора  $\tilde{\psi}_1(x)$  и  $\tilde{\psi}_4(x)$ , которые в последующем будем обозначать как  $\tilde{f}(x)$  и  $\tilde{g}(x)$  соответственно, получаем систему уравнений:

$$\left[E - V(x) - m_0 c^2\right] \tilde{f}(x) + i\hbar \frac{R_e}{\tau_e} \frac{d\tilde{g}(x)}{dx} = 0, 
\left[E - V(x) + m_0 c^2\right] \tilde{g}(x) + i\hbar \frac{R_e}{\tau_e} \frac{d\tilde{f}(x)}{dx} = 0.$$
(10)

После дифференцирования второго уравнения по координате эту систему можно представить в виде:

$$\frac{d^{2}\tilde{f}(x)}{dx^{2}} + \frac{1}{E + m_{0}c^{2} - V(x)} \frac{dV(x)}{dx} \frac{d\tilde{f}(x)}{dx} + \frac{\tau_{e}^{2}}{\hbar^{2}R_{e}^{2}} \left\{ \left[ E - V(x) \right]^{2} - \left( m_{0}c^{2} \right)^{2} \right\} \tilde{f}(x) = 0, \quad (10a)$$

$$\tilde{g}(x) = -\frac{i\hbar R_{e}}{\tau_{e} \left[ E + m_{0}c^{2} - V(x) \right]} \frac{d\tilde{f}}{dx}.$$

Следует указать, что при представлении уравнения Дирака—Вильфа в виде (10) и (10а) компоненты спинора  $\tilde{f}(x)$  и  $\tilde{g}(x)$  характеризуют волновую функцию и ее производную, так что для сопряжения решений на границах областей с различными сторонними потенциалами следует просто требовать непрерывности функций  $\tilde{f}(x)$  и  $\tilde{g}(x)$  соответственно.

Фактически уравнения (7), (10) и (10а) материализуют волну-частицу, базовый объект квантовой механики, который до сих пор вводился лишь гипотетически в виде образа волны де Бройля, не вписываясь в аппарат и уравнения квантовой механики, выражая лишь саму идею совмещения в одном объекте волновых и корпускулярных свойств. Действительно, обычно постулируемая волна-частица де Бройля из-за вынужденно приписываемой ей временной дисперсии должна распадаться на микроскопических расстояниях. Поэтому любой серийный электронный микроскоп просвечивающего типа фактически работает вопреки ортодоксальной трактовке, и в практике электронной микроскопии приходится считать, что внутри микроскопа волна де Бройля фактически сопровождает электрон и без распада проходит значительное расстояние от катода до детектора.

Здесь следует подчеркнуть, что именно введение ЕМ-вакуума как базовой материальной среды и представление о казимировской поляризации ЕМ-вакуума в окрестности элементарных частиц и атомных ядер обусловило возможность рассмотрения образа волны-частицы в рамках

квантовой механики. Действительно, перемещение каждой частицы i в ЕМ-вакууме как ЕМ-полярона с массой  $m_{i0}$ , характерным размером  $R_{i0}$  и скоростью u фактически означает перемещение фиксируемой по размеру локальной гетерогенности ЕМ-вакуума как уединенной волны с импульсом  $p=m_{in}u$  и энергией:

$$E = \sqrt{\frac{R_{i0}^2}{\tau_{i0}^2} p^2 + m_{i0}^2 c_0^4} = m_{iu} c^2.$$
 (11)

Из (11) следует, что при использовании уравнения DW необходимо требовать  $R_{i0}/\tau_{i0}=c$ , как это реализуется при переносе электронов, или предполагать, что из-за релаксационной перестройки областей поляризации Казимира, которая определяет скорость обмена виртуальными фотонами между поляроном и электромагнитным вакуумом, когда при переносе рассматриваемых частиц в вакууме [11, 12] происходит их эффективная перенормировка масс:  $m_{iu}$   $m_{ieff} = (R_{i0}/c\tau_{i0})m_{iu}$ . В этом случае  $p_{ieff} = m_{ieff}$ , и полная энергия передаваемого им полярона представляется в виде:

$$E = \sqrt{c^2 p_{ieff}^2 + m_{i0}^2 c^4} \quad m_{ieff} c^2.$$
 (12)

Длина волны  $\lambda_{iDW}$ , создаваемая такой движущейся неоднородностью электромагнитного вакуума, естественным образом связана с характерным размером  $R_{i0}$  полярона Казимира, а циклическая частота  $_{i0}$  релаксационной перестройки области поляризации Казимира электромагнитного вакуума вблизи перемещаемой частицы при ее перемещении естественным образом связана с параметром  $\tau_{i0}$ , введенным в уравнение Дирака—Вильфа, так что  $\omega_{i0} = 2\pi/\tau_{i0}$ . Если мы охарактеризуем движение рассматриваемого возмущения электромагнитного вакуума волновым числом  $k_{iDW} = 2$  /  $_{iDW}$ , то получим выражение:

$$u_{iph} = {}_{i0}/k_{iDW} = {}_{iDW}/\tau_{i0} = R_{i0}/\tau_{i0}$$
 (13)

для фазовой скорости  $u_{iph}$  волны, возникающей в электромагнитном вакууме при движении электромагнитного полярона. При переносе электронов  $u_{iph} = c$ . Используя (12), мы получаем групповую скорость  $u_{ig} = dE/dp_{ieff} = u$  волны Дирака—Вильфа как общей уединенной волны (переносимого электромагнитного полярона) и электромагнитное возмущение вакуума, сопровождающее этот перенос.

Поскольку в данном случае подстройка фазы общей уединенной волны не зависит от частоты, определяясь постоянной величиной — отношением  $R_{i0}/\tau_{i0}$ , то временная дисперсия отсутствует и размывания волны-частицы Дирака—Вильфа электрона, других стабильных элементарных частиц и стабильных атомных ядер по мере их распространения не будет происходить.

Что касается переноса электрона как ЕМполярона Дирака-Вильфа, то это полностью соответствует не только феномену просвечивающей электронной микроскопии, но и пионерскому исследованию Л. Бибермана, Н. Сушкина и В. Фабриканта [14], в котором было экспериментально подтверждено, что волновые свойства присущи не только потоку электронов, но и каждому электрону в отдельности. Было показано, что даже в случае неинтенсивного электронного пучка, когда каждый электрон проходит через прибор независимо от других, возникающая при длительной экспозиции дифракционная картина не отличается от дифракционных картин, получаемых при короткой экспозиции для потоков электронов, в миллионы раз более интенсивных. Электрон (его кинетическая энергия составляла  $E_{\rho} = 72$  кэВ) проходил прибор за  $8.5 \times 10^{-9}$  с, затем в течение в 30 000 раз (!) большего интервала времени (в среднем) прибор оставался пуст, и лишь после этого через него проходил новый электрон. Очевидно, что при таком огромном интервале времени между последовательными прохождениями вероятность одновременного прохождения хотя бы двух электронов ничтожна. Введенные представления об электроне как казимировском поляроне позволяют понять результаты этой классической, но мало цитируемой работы В.А. Фабриканта и его учеников, а также обосновать базовую гипотезу ортодоксальной квантовой механики об адекватности образа волна-частица Дирака-Вильфа применительно к элементарным частицам и атомным ядрам.

### УРАВНЕНИЕ ДИРАКА-ВИЛЬФА В РЕШЕНИИ ПРОСТЕЙШИХ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

### «Парадокс Клейна»

Обычно при упоминании выражения «парадокс» в связи с релятивистским уравнением Дирака [1] имеется в виду не обсуждаемая выше

величина с скорости частиц в этом уравнении, а парадоксальность результата статьи Клейна [15], опубликованной в 1929 году, через год после публикации [1]. В статье Клейна (см. также [12, 13, 16]) анализировалась возможность проникновения релятивистских электронов через потенциальные барьеры при использовании уравнения Дирака для оценки вероятностей такого процесса. Квантовой механике к тому времени было всего три года. Парадоксальность полученного Клейном результата состояла в том, что при анализе проникновения электронной волны, падающей на отталкивающий, бесконечно протяженный и достаточно высокий по энергии потенциальный барьер V(x), превышающий величину  $2m_0c^2$ , где  $m_0$  — масса покоя электрона, расчет показывал, что электрон при полной энергии электрона, меньшей энергии потенциального барьера, может туннелировать в область бесконечно отталкивающего потенциала, не испытывая при этом экспоненциального затухания, характерного для процессов туннелирования. При этом отраженный от потенциальной ступеньки электронный поток при энергиях электрона, превышающих  $2m_0c^2$ , превосходил падающий на нее поток. Как показали последующие исследования [17], при энергиях электрона, превышающих  $2m_0c^2$ , задача одного тела в данном случае теряет смысл из-за инициирования эффекта Швингера [18] - процесса самопроизвольной генерации электрон-позитронных пар из вакуума в сильном электрическом поле области возрастания величины энергетического барьера для электрона (протяженность этой области должна быть порядка комптоновской длины волны).

В работе [17] рассматривалась задача рассеяния релятивистских электронов на одномерным потенциале конечной ширины при использовании уравнения Клейна-Гордона-Фока, содержащего вторую производную по времени. Было получено, что сумма отраженных и прошедших через барьер токов всегда в точности равна току падающих частиц, и показано, что отмеченное Клейном превышение тока прошедших через барьер частиц над током падающих частиц обусловлено увеличением полного числа частиц в результате рождения электрон-позитронных пар при инициирующем воздействии напряженности электрического поля барьера. При этом, как было показано, электроны с энергиями, меньшими энергии потенциального

барьера, свободно распространяться в области барьера не могут.

Наиболее общий подход к интерпретации парадокса Клейна, базирующийся на использовании волновых уравнений, включающих вторую производную по времени, представлен в работе [9], в которой были проанализированы два типа уравнений указанного типа: вводимое для скалярных материальных полей уравнение Клейна— Гордона-Фока и вводимое для спинорных полей квартионное уравнение [19], название которого обусловлено тем, что общее решение указанного уравнения выражается через четыре ортогональных биспинора (квартиона). Конкретно в работе [9] показано, что при высоте энергетического барьера V(x), превышающей величину  $2m_0c^2$ , парадокс Клейна находит наглядную и последовательную интерпретацию, связанную с топологией пространства состояний материальных полей, описываемых квартионными уравнениями. Пространство состояний свободной частицы представляет собой две гиперплоскости в четырехмерном пространстве, отделенные запрещенной зоной шириной  $E_{\it gap} = 2m_0c^2$ : одна из гиперплоскостей связана с положительно частотными решениями волновых уравнений, а вторая – с отрицательно частотными. Если высота скачка потенциальной энергии меньше ширины запрещенной зоны  $V(x) < 2m_0c^2$ , то в стационарном случае эволюция частиц, состояния которых принадлежат к положительно и отрицательно частотным зонам состояний, происходит независимо друг от друга.

Проведенный анализ полностью подтвердил основные заключения, сделанные в работе [17], то есть практически снял все вопросы, относящиеся к «парадоксу Клейна». Однако переход от волнового уравнения Дирака с использованием первого порядка по временной производной к волновым уравнениям Клейна-Гордона-Фока и квартионным уравнениям, включающим вторую временную производную, фактически смещает исходно рассматриваемую проблему, ориентированную на использование уравнения Дирака. Действительно, размерность релятивистского пространства состояний уравнений Клейна-Гордона-Фока вдвое шире, чем размерность пространства состояний материального поля, описываемого уравнениями с первой производной по времени, как это имеет место при рассмотрении уравнения Шредингера. Поэтому в случае уравнений, включающих

вторую временную производную, возможно произвольное задание волновой функции  $\psi$  и  $\partial \psi / \partial t$  для некоторого момента времени t, и в отличие от уравнения Шредингера, обеспечивающего возможность вероятностной интерпретации рассматриваемых процессов, выражение для плотности частиц  $\rho_0 = \psi \psi^*$  не является в общем случае положительно определенной величиной. И это указывает на необходимость рассматривать в общем случае одновременно частицы с различными знаками заряда [20] — электроны и позитроны.

Именно постулирование процессов генерации электронно-позитронных пар по механизму Швингера в сильном электрическом поле обычно и имеется в виду при обсуждении парадокса Клейна. В то же время оценка критической величины  $F_{cr}$  напряженности электрического поля, при превышении которой такие пары могут продуцироваться в постоянном электрическом поле в вакууме,  $F_{cr} = \pm m_0^2 c^3 / e \hbar \approx 4 \times 10^{16} \text{ B/cm} (\text{cm. (6.41)})$ в [18]), показывает, что такие напряженности реально недостижимы. Поэтому обнаруженный недавно в работе [21] процесс образования электронов и позитронов в условиях приложения высокого электрического поля к системе, формируемой сверхрешеткой графена на гексагональном нитриде бора, и интерпретированный авторами [21] как смесь туннелирования Зенера и туннелирования Клейна, вряд ли может связываться с процессом, предсказанным Швингером. Как полагает автор, в указанной системе, возможно, реализовалось межзонное туннелирование - инициированные отталкивающим электрическим полем переходы электронов с отрицательных уровней в системе заполненных энергетических зон («море Дирака»), сформированных электронными подсистемами реальных атомов исследуемой в экспериментах [21] системы, на положительные уровни и образование при этом в заполненных состояниях «дырок» как позитронов, по аналогии с известными процессами в полупроводниках.

Но остается вопрос о том, насколько рассматриваемый Швингером процесс «вырывания» частицы и античастицы из вакуума при наложении достаточно сильного электромагнитного поля при отсутствии каких-либо других частиц может быть реализован. Как указывалось выше, согласно развиваемым в работах [3, 4] представлениям электрон является неточечной частицей вследствие

поляризации ЕМ-вакуума в его окрестности и формирования при этом области казимировской поляризации, формируемой виртуальными фотонами, с характерным размером  $a_{Ve} = 2^{1/2} \hbar / m_e c = 5.2 \times 10^{-11}$  см. Здесь важно указать, что локализованным виртуальным фотонам при заданной длине  $\lambda$  волны и энергии ηω/2 ставится в соответствие масса  $\Delta m_{\lambda} = \hbar \left( 2\pi c \lambda^{-1} - \omega_{eff} \right) / (2c^2)$ , где частота  $\omega_{eff} = 2\pi u_{eff} / \lambda$  определяется эффективной скоростью света  $u_{eff}$  в области казимировской поляризации ЕМ-вакуума в окрестности электрона. Тогда при полной локализации виртуального фотона, когда  $u_{eff} \to 0$ , так что  $\omega_{eff} \to 0$ , имеем:  $\Delta m_{\lambda} = \hbar \, \omega / (2c^2)$ . Это означает, что вследствие воздействия кулоновского поля исходного электрона в локализованных виртуальных фотонах неизбежно проявляются индуцируемая дипольная составляющая и затравочная масса, которые при воздействии стороннего электрического поля должны возрастать. Вопрос о том, насколько вследствие таких процессов может понизиться величина  $F_{cr}$  напряженности электрического поля по сравнению с указанной выше величиной «по Швингеру», чтобы реализовалась гетеролитическая диссоциация виртуальных фотонов с образованием пар  $e^+e^-$  в EM-вакууме в присутствии электрона, играющего роль катализатора, пока остается открытым. С этой точки зрения интерес могли бы представить экспериментальные исследования возможности образования  $e^+e^-$  пар при воздействии фотонов с энергиями  $E_{ph} \leq 2m_0c^2$  на потоки электронов в сильном электрическом поле (своего рода аналог эффекта Келдыша-Франца [22]).

Поскольку все принципиальные вопросы, относящиеся к проблеме «парадокса Клейна», можно считать разрешенными, интерес может представлять получение конкретных выражений для волновой функции электрона в задаче Клейна при рассмотрении уравнения Дирака-Вильфа для произвольных энергий электронов как вне энергетического барьера V(x), так и в области барьера. При использовании исходного, «релятивистского уравнения Дирака» такая постановка задачи исключена. При этом для определенности ограничим себя рассмотрением случая, когда  $V(x) < 2m_0c^2$ , так что рождения электрон-позитронных пар не происходит. Будем полагать, что электронная волна из одномерной области ( $-\infty < x < 0$ ) падает

на отталкивающий, бесконечно протяженный (область  $0 \le x < \infty$ ) потенциальный барьер V(x). Полную энергию электрона E будем представлять в виде  $E = \varepsilon + m_0 c^2$ , где  $\varepsilon - \kappa$ инетическая энергия электрона, для которой справедливо:  $\varepsilon < m_0 c^2$ .

Представляя падающие на потенциальный барьер электроны из области x < 0 при V(x) = 0 как плоские волны с заданным импульсом  $p = m_u u$ , т.е. полагая, что  $\tilde{f}(x) = f(x) \exp(ipx/\hbar)$  и  $\tilde{g}(x) = g(x) \exp(ipx/\hbar)$ , получаем на основе (10) систему уравнений относительно f(x) и g(x):

$$[E - V(x) - m_0 c^2] f(x) - pcg(x) = 0,$$

$$[E - V(x) + m_0 c^2] g(x) - pcf(x) = 0.$$
(14)

Из условия равенства нулю детерминанта этой системы уравнений следует соотношение:

$$p^2c^2 = E^2 - \left(m_0c^2\right)^2,\tag{15}$$

используя которое, из уравнений (14) определяем волновую функцию в области ( $-\infty < x < 0$ ) для падающей и отраженной волн при введении коэффициента отражения B:

$$\psi(x,t) = \begin{cases}
\left(\frac{p/\hbar}{(E - m_0 c^2)}/\hbar c\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} px\right) + \\
+ B\left(\frac{-p/\hbar}{(E - m_0 c^2)}/\hbar c\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} px\right)
\end{cases} \times \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right).$$
(16)

Полагаем, что для отраженной волны составляющие  $\tilde{f}(x)$  и  $\tilde{g}(x)$  пропорциональны  $\exp(-ipx/\hbar)$ .

Выражение для волновой функции электрона в области отталкивающего барьера,  $0 \le x < \infty$ , при использовании соотношений  $E = \varepsilon + m_0 c^2$ 

и 
$$p=\sqrt{2m_0\varepsilon\left(1+rac{\varepsilon}{2m_0c^2}
ight)}$$
 при  $\varepsilon/m_0c^2<1$  может

быть получено из выражения (15) при заменах  $E \to E - V$  и  $p \to iq$ , где

$$p = \sqrt{\frac{\left(V - \varepsilon\right)^{2}}{c^{2}} - 2m_{0}\left(V - \varepsilon\right)},$$

$$q = \sqrt{2m_{0}\left(V - \varepsilon\right) - \frac{\left(V - \varepsilon\right)^{2}}{c^{2}}}.$$
(17)

В результате для волновой функции в области  $0 \le x < \infty$  получаем при введении коэффициента проникновения F волны в область отталкивательного потенциала:

$$\psi(x, t) = F \begin{bmatrix} -\frac{i}{\hbar}q \\ \frac{V-\varepsilon}{\hbar c} \end{bmatrix} \exp \left[ -\frac{1}{\hbar}qx - i\frac{1}{\hbar}Et \right].$$
 (18)

Представленные выражения для волновых функций показывают, что уравнение Дирака—Вильфа может адекватно использоваться во всем диапазоне возможных энергий электронов, как нерелятивистских, так и релятивистских, при  $\varepsilon/m_0c^2$  < 1. При больших энергиях электронов необходимо учитывать процессы генерации  $e^+e^-$ -пар, инициируемые при высоких значениях напряженности электрического поля в области границы потенциального барьера.

В качестве граничных условий будем рассматривать непрерывность значений волновых функций (16) и (18) на границе x=0 [5, 15]. Соответствующие уравнения для определения коэффициентов отражения B и проникновения F волны в область отталкивательного потенциала имеют вид:

$$p(1-B) = -iqF,$$
  

$$\varepsilon(1+B) = (V-\varepsilon)F.$$
(19)

Учитывая, что q/p = i, из (19) следует:

$$B = 1 - \frac{2\varepsilon}{V}, \quad F = \frac{2\varepsilon}{V}, \tag{20}$$

так что

$$B + F = 1. ag{20a}$$

Это означает, что электрон как волна-частица при энергии, меньшей энергии рассматриваемого барьера, частично «поглощается» барьером и переносится в глубину барьера. Причем для ультрарелятивистских электронов, как следует из вводимых релятивистских поправок (17) к «туннельному» импульсу q при принятых нами ограничениях  $2\varepsilon/V < 1$  при  $V/(2m_0c^2) < 1$ , глубина проникновения в барьер существенно увеличивается.

Что касается рассмотренного выше простейшего варианта уравнения Дирака—Вильфа для случая двух измерений (x, t) — при переносе

частицы по одной координате, то он, этот вариант, с учетом соотношений (11) и (12) может стать количественной основой для материализации восходящей к де Бройлю идеи о волнах частиц материи, продуцируемых при движении не только элементарных частиц и атомных ядер, но и объектов больших масштабов. Здесь имеется в виду появление в последние годы ряда работ, в которых исследовались дифракционные и интерференционные явления, вызываемые потоками молекул разных размеров — от фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  [23] до молекул с молекулярными массами  $\sim 10\,000$  а.е.м. [24, 25].

### «Прямоугольный потенциальный ящик» [6]

В качестве второго примера анализа одномерного движения электрона на основе уравнения Дирака—Вильфа рассмотрим движение в прямоугольной потенциальной яме [6], представляя координатную зависимость потенциальной энергии электрона V(x) в виде:

$$\begin{cases} V(x) = V_0 < 0 & \text{при } 0 < x < a, \\ V(x) = 0 & \text{при } x < 0, x > a. \end{cases}$$
 (21)

Очевидно, что при условии  $V_0 < E < 0$ , где E — энергия электрона, спектр электрона должен быть дискретным, а при E > 0 имеется непрерывный спектр двукратно вырожденных уровней.

В области 0 < x < a из уравнений (10а) Дирака—Вильфа с учетом (6а) следует:

$$\frac{d^{2}\tilde{f}(x)}{dx^{2}} + \frac{\tau_{e}^{2}}{\hbar^{2}R_{e}^{2}} \left[ (E - V_{0})^{2} - \left(m_{0}c^{2}\right)^{2} \right] \tilde{f}(x) = 0,$$

$$\tilde{g}(x) = -\frac{i\hbar R_{e}}{\tau_{e} \left[ E + m_{0}c^{2} - V(x) \right]} \frac{d\tilde{f}}{dx}.$$
(22)

Преследуя лишь задачу иллюстрации определения уровней энергии E электрона в такой потенциальной яме, ограничимся рассмотрением предельного случая (см. [6], § 22) достаточно высоких стенок потенциальной ямы  $V_0$ , когда движение электрона происходит лишь на участке, ограниченном точками x=0 и x=a, так что исключается «туннельный» выход за пределы этого участка, и в указанных точках для волновых функций  $\tilde{f}(x)$  и  $\tilde{g}(x)$  следует выбрать условия  $\tilde{f}=0$  и  $\tilde{g}=0$ .

Решение для  $\tilde{f}(x)$  ищем в виде:

$$\tilde{f}(x) = C \sin\left(\frac{p}{\hbar}x + \delta\right),$$
 (23)

где

$$p = \frac{\tau_e}{R_e} \sqrt{(E - V_0)^2 - (m_0 c^2)^2}.$$
 (24)

Из условия  $\tilde{f}=0$  при x=0 следует  $\delta=0$ , после чего из того же условия при x=a получаем равенство  $\sin(pa/\hbar)=0$ , из которого следует:

$$pa/\hbar = n\pi. \tag{25}$$

где n — целые положительные числа начиная с единицы. После представления полной энергии E электрона в виде  $E = E^* + m_0 c^2$  и подстановки этого выражения в (24) с учетом (6а) на основе уравнения (25) получаем квадратное уравнение для положений уровней энергии  $\varepsilon_n$  электрона относительно дна рассматриваемой потенциальной ямы:

$$\left(E_n^* - V_0\right)^2 + 2m_0c^2\left(E_n^* - V_0\right) - \frac{\pi^2\hbar^2c^2}{a^2}n^2 = 0.$$
 (26)

Отсюда следует:

$$E_{n}^{*} - V_{0} = m_{0}c^{2} \sqrt{1 + \frac{\pi^{2}\hbar^{2}c^{2}}{\left(m_{0}c^{2}\right)^{2}a^{2}}} - \left(m_{0}c^{2}\right)^{2} \approx$$

$$\approx \varepsilon_{n} \left[1 - \frac{\varepsilon_{n}}{2m_{0}c^{2}} + \frac{2\varepsilon_{n}^{2}}{\left(2m_{0}c^{2}\right)^{2}}\right], \tag{27}$$

где первое слагаемое в правой части приводимого разложения

$$\varepsilon_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_0 a^2} n^2 \tag{28}$$

является именно тем выражением, которое рассматривается в нерелятивистской квантовой механике для определения уровней энергии частицы в прямоугольной потенциальной яме [6]. Следует указать, что приводимое разложение, показывающее, если  $2\varepsilon_n^2/\left(2m_0c^2\right)^2 <<1$ , релятивистские поправки к величине  $E_n$ , справедливо до достаточно высоких уровней возбуждения, когда величина  $\varepsilon_n$  может быть

сопоставима с  $m_0 c^2$  (второе слагаемое в правой части (27)).

Естественно, что в соответствии с (27) волновую функцию (компоненты биспинора  $\tilde{f}(x)$ ,  $\tilde{g}_n(x)$ ), равно как и импульс p, определяющий волновую функцию (23) для каждого из возможных значений энергии  $\varepsilon_n$ , следует характеризовать нижним индексом n, то есть представлять как  $\tilde{f}_n(x)$ ,  $\tilde{g}_n(x)$  и  $p_n$  соответственно. Выражения для нормированных компонентов биспинора  $\tilde{f}_{n}(x)$  и  $\tilde{g}_{n}(x)$  в этом случае имеют вид:

$$\tilde{f}_{n}(x) = \sqrt{\frac{\varepsilon_{n} - V_{0} + 2m_{0}c^{2}}{a(\varepsilon_{n} - V_{0} + m_{0}c)^{2}}} \sin\left(\frac{p_{n}}{\hbar}x\right),$$

$$\tilde{g}_{n}(x) = -i\sqrt{\frac{\varepsilon_{n} - V_{0}}{a(\varepsilon_{n} - V_{0} + m_{0}c^{2})}} \cos\left(\frac{p_{n}}{\hbar}x\right).$$
(29)

Рассмотренные в данном разделе простые примеры дают основания считать, что уравнения (10) и (10а) фактически можно рассматривать как обобщение одномерного уравнения Шредингера на случай произвольных, в том числе релятивистских, скоростей частиц ненулевого размера.

### ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Основной результат представляемой статьи установление причин, по которым уравнение Дирака при всей кажущейся парадоксальности (скорость частиц равна скорости света в вакууме!) демонстрирует полное соответствие экспериментальным данным и вполне обоснованно рассматривается как базовое уравнение современной квантовой науки. Понимание этих причин стало возможным благодаря работе Вильфа [7], который в поисках соответствия уравнения Дирака канонам квантовой механики, а конкретно – принципу соответствия, согласно которому каждому оператору должна ставиться в соответствие наблюдаемая физическая величина, «увидел» возможность введения в уравнение Дирака на основе использованных Дираком α-матриц операторов присущей электрону внутренней структуры – собственного радиуса-вектора и некоторого характерного времени. Здесь сразу следует указать, что при построении своего уравнения Дирак, как указано выше, понимал, что вводимые им α-матрицы должны быть связаны с физическими

характеристиками, описывающими некоторые новые степени свободы, относящиеся ко внутреннему движению электрона, но в рамках представлений об электроне как точечной частице это было сделать невозможно. Вильф, также рассматривая электрон как точечную частицу и опираясь на вводимые им новые операторы, характеризующие динамику собственно электрона, а также на факт существования у электрона собственного механического момента 1/2  $\hbar$  — спина, предложил вариант возможной траектории электрона, но это не была траектория «свободно движущегося электрона».

И лишь использование ранее развитых автором представлений об электроне как ЕМполяроне конечного размера [3, 4] позволило обобщить уравнение Дирака и представить уравнение Дирака-Вильфа для электрона как уравнение для частицы конечного размера при произвольных энергиях этой частицы, нерелятивистских и релятивистских. Тем самым была разрешена проблема 90-летней давности: установлена природа парадоксальности релятивистского уравнения Дирака и понята физическая сущность возникновения спина как механического момента электрона. Было показано также, что уравнение Дирака-Вильфа в случае одного пространственного измерения, когда волновые функции вводятся в виде спиноров, а не биспиноров, может рассматриваться как обобщение уравнения Шредингера на случай релятивистских энергий.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dirac P.A.M. The quantum theory of the electron // Proc. Roy. Soc. A. 117. 1928. P. 610.
- Дирак П.А.М. Принципы квантовой механики. 2. М.: Наука-Физматлит, 1979. 480 с.
- *Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 8. C. 1093. [*Timashev S.F.* // Russ. J. of Phys. Chem. A. 2022. V. 96. №. 8. P. 1615. © Pleiades Publishing, Ltd., 2022. DOI: 10.1134/S0036024422080246

https://rdcu.be/cUWGM]

- Тимашев С.Ф. // Там же. 2022. Т. 96. № 12. С. 1695.
- Эйнштейн А. Сущность теории относительности / Собр. науч. трудов. И. Работы по теории относительности. М.: Наука, 1966. 881 с.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Госиздат-Физматлит, 1963. 704 с.

- 7. Вильф Ф. Опусы теоретической физики. М.: Ko- 17. Nikishov A.I. // Nucl. Phys. B. 1970. V. 21. P. 346. гито-Центр, 2004. 222 с.
- Паули В. Общие принципы волновой механики. М.-Л.: Гостехиздат, 1947. 689 с.
- Андреев А.В. // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. 2010. Т. 2. № 1–2.
- 10. Соколов А.А., Тернов И.М. Релятивистский электрон. М.: Наука-Физматлит, 1974. 395 с.
- 11. Ohanian H.C. // American J. of Physics. 1986. V. 54. № 6. P. 500.
- 12. Dombey N., Calogeracos A. // Phys. Rep. 1999. V. 315. P. 41.
- 13. Calogeracos A., Dombey N. History and Physics of The Klein Paradox // Contemp. Phys. 1999. V. 40. P. 313. arXiv:quant-ph/9905076v1
- 14. Биберман Л., Сушкин Н. // Докл. АН СССР. 1949. T. LXVI. C. 185.
- 15. Klein O. // Z. Phys. 1929. V. 53. P. 157.
- 16. Bongaarts P.J.M., Ruijsenaars S.N.M. // Annals of Physics. 1976. V. 101. P. 289.

- 18. Schwinger J. // Phys. Rev. 1951. V. 82. № 5. P. 664.
- 19. Андреев А.В. Релятивистская квантовая механика: частицы и зеркальные частицы. М.: Физматлит. 2009. 628 с.
- 20. Соколов А.А., Тернов И.М. Релятивистский электрон. М.: Наука-Физматлит, 1974. 395 с.
- 21. Berdyugin A.I., Xin N., Gao H. et al. // Science. 2022. V. 375. Issue 6579. P. 430.
- 22. Келдыш Л.В. // Вестн. РАН. 2016. Т. 86. № 12. C. 1059.
- 23. Arndt M., Nairz O., Voss-Andreae J. et al. // Nature. 1999. V. 401. Issue 6754. P. 680.
- 24. Arndt M., Dörre N., Eibenberger S. et al. // Atomic Interferometry, Proceedings of the Enrico Fermi International School of Physics. V. 188. Ed. G.N. Tino, M. Kasevich (IOS Press, 2014). ArXiv: 1501.07770v1
- 25. Eibenberger S., Gerlich S., Arndt M. et al. // Phys Chem Chem Phys. 2013. 15:14696-700. DOI:10.1039/c3cp51500a

### **———** ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ **——**

УДК 544.351.3

## ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ОКТАДЕКАН-ПРОПАН/*н*-БУТАН

© 2024 г. И. Ш. Хабриев<sup>а</sup>, В. Ф. Хайрутдинов<sup>а, b</sup>, Т. Р. Ахметзянов<sup>а</sup>, Л. Ю. Яруллин<sup>а</sup>, И. М. Абдулагатов<sup>а, c, d, \*</sup>

<sup>а</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

<sup>b</sup>Инженерно-внедренческий центр «Инжехим», Казань, Россия

<sup>с</sup>Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

<sup>d</sup>Институт проблем геотермии и возобновляемой энергии ОИВТ РАН, Махачкала, Россия

\*e-mail: ilmutdina@gmail.com

Поступила в редакцию 05.06.2023 После доработки 27.08.2023 Принята к публикации 29.10.2023

В работе приведены результаты экспериментального исследования фазового равновесия (PTxy-зависимости) системы H-октадекан—пропан/H-бутан для трех изотерм (403.15, 423.15, 443.15) К в интервале давлений (от 0.89 до 7.24) МПа с использованием оптической ячейки высокого давления. Полученные PTxy-данные были использованы для оценки критических параметров смеси, где концентрации обеих фаз совпадают (x=y при фиксированных P и T).

*Ключевые слова: н*-октадекан, пропан/*н*-бутановая смесь, фазовое равновесие, растворимость, критическая точка, фазовая диаграмма.

**DOI:** 10.31857/S0044453724040028, **EDN:** QFSMAV

### ВВЕДЕНИЕ

Данная работа является продолжением цикла работ авторов, посвященных исследованию термодинамических основ сверхкритических флюидных экстракционных (СКФЭ) процессов утилизации отходов [1—4], в том числе выделения углеводородов парафинового ряда из асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) в рамках очистки скважин от отложений [5]. При реализации процесса СКФЭ очистки нефтяных скважин от АСПО ключевую роль играет растворимость, т.е. фазовое равновесие жидкость—газ, или PTxy-зависимость (где x — концентрация растворяемого вещества в жидкой фазе и y — в паровой фазе), компонентов АСПО в сверхкритических флюидных средах.

Данные о фазовом равновесии (*PTxy*) крайне важны для проектирования процессов сепарации, для оптимизации и повышения эффективности процесса нефтеотдачи с помощью

сверхкритических флюидов. Сверхкритическая флюидная технология широко применяется в химической, нефтяной и пищевой промышленности. Помимо углекислого газа легкие углеводороды, такие как пропан и н-бутан, и их смеси широко используются как сверхкритический растворитель. Выбор эффективного растворителя и режимные характеристики сверхкритической флюидной технологии определяются на основе надежных и достоверных РТху-данных о фазовом равновесии в системах, участвующих в этих процессах. Моделирование фазового равновесия сложных систем является наиболее удобным инструментом для сокращения материальных расходов и времени на трудоемкие экспериментальные измерения. Поэтому надежные данные о фазовом равновесии нужны для моделирования таких систем, проверки надежности предсказания различных моделей, выявления недостатков и устранения их, совершенствования существующих моделей на основе новых,

надежных РТху-данных. Как известно, для разработки таких моделей необходимы параметры взаимодействия для смесей (правила смешения). Определение параметров бинарного взаимодействия требует точных данных о фазовом равновесии (PTxy) в широком диапазоне температур. Поэтому данная работа имеет важное практическое и научное (фундаментальное) значения. н-Октадекан наряду с такими углеводородами, как нафталин [6], гексадекан [7], тетрадекан [8] и дифенил [9], является одним из связующих АСПО, но в то же время ценным компонентом. Растворимость (фазовое равновесие жидкостьгаз) н-октадекана в сверхкритическом диоксиде углерода и пропане [10-12] относительно хорошо исследовано. Например, в работе [10] исследована растворимость двадцати пяти парафиновых модельных соединений, в том числе н-октадекана в сверхкритическом диоксиде углерода при (310 и 320) К и в диапазоне давлений (от 12 до 20) МПа. Eustaquio-Rincón и Trejo [11] экспериментально исследовали фазовое равновесие н-октадекана в сверхкритическом СО при температурах от (310 до 353) К и давлениях (от 10 до 20) МПа. Измерения проводились на VLE-аппарате полупроточного типа. Они показали, что растворимость н-октадекана в сверхкритическом СО<sub>2</sub> возрастает по мере увеличения давления. Давление в системе было измерено с точностью ± 2 кПа, температура измерена с точностью  $\pm$  0.05 K, а состав определен с точностью  $\pm 0.0002$  мольные доли.

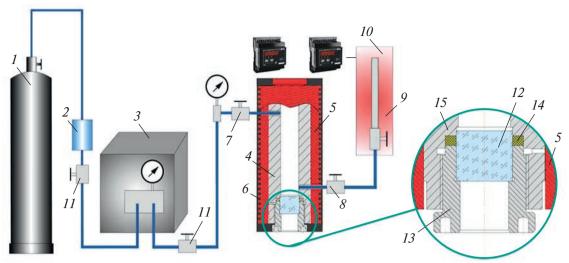
Экспериментальные исследования и моделирование растворимости н-октадекана и эквимолярной смеси н-октадекан/фенантрен в сверхкритическом пропане приведены в работе [12]. Исследования проведены динамическим методом при двух температурах (390 и 420) К в интервале давлений (от 3.5 до 6) МПа. Результаты измерений хорошо согласуются с предсказанием модели. Как нам известно, других источников данных о фазовом равновесии исследуемых нами систем в литературе нет. Литературный поиск был проведен с использованием базы данных НИСТ [14]. В данной работе нами исследована фазовое равновесие (РТху-зависимость) н-октадекана в готовой для применения (коммерческой) сверхкритической бинарной смеси с известным составом 0.653 пропан/0.347 н-бутан при трех изотермах (403.15, 423.15, 443.15) К в интервале давлений (от 0.89 до 7.24) МПа с использованием оптической ячейки высокого давления.

Бинарные растворители удобны для практического использования тем, что путем изменения концентраций компонентов можно оптимально подобрать критические параметры смеси для приспособления ее в конкретные технологические условия. Пропан и н-бутан, а также их смесь являются хорошими растворителями для тяжелых углеводородов. Критические параметры (пропана:  $T_{\text{кp}}$ =369.82 K,  $P_{\text{кp}}$ =4.247 МПа; *н*-бутана:  $T_{\text{кp}}$ =425 K,  $P_{\text{кp}}$ =3.797 МПа) [7, 13, 14] и их смесей хорошо известны и являются относительно низкими, особенно критическое давление ( $P_{\text{кр}}$ =4.31 МПа) для смеси (0.653 пропан/ 0.347 н-бутан), используемой для данных исследований [6-9]. Полученные нами точные экспериментальные данные о фазовом равновесии н-октадекана в сверхкритической бинарной смеси пропан/н-бутан, могут быть использованы для повышения эффективности экстракционного процесса удаления парафинов из АСПО и очистки скважины от отложений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использован *н*-октадекан (CAS 593-45-3) марки «ч.д.а.» с долей основного продукта не менее 99.6 мас. %. Поставщик – компания «Реахим». Готовая к применению пропан-н-бутановая смесь имеет массовый состав: 65.3 % пропана и 34.7 % *н*-бутана (OOO «UralOrgSynthesis»). Критические параметры данной пропан/*н*-бутановой смеси равны:  $T_{\rm KD}$ =390.25 K,  $P_{\rm KD}$ =4.31 МПа [6–9]. Измерения фазового равновесия ( $P-T-w_L-w_G$ -зависимости, где  $w_L$  массовая доля H-декана в жидкой фазе и  $w_G$  в паровой фазе) в системе н-октадекан + пропан/н-бутан проводились статическим методом оптической ячейки высокого давления. Экспериментальная установка, методика измерений концентраций фаз, процедура отбора образца из газовой и жидкой фаз, оценка погрешностей измерений подробно описаны в наших предыдущих работах [6-9]. Ниже дается краткая информация о методе и процедуре измерений.

Экспериментальная установка (рис. 1) состоит из системы создания, регулирования и измерения давления и температуры, сосуда фазового равновесия, системы вакуумирования, системы перемешивания, отбора и сепарации образца, а также аналитической части для определения концентрации равновесных фаз.



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки для исследования фазового равновесия бинарных систем с использованием оптической ячейки высокого давления: I — баллон, 2 — фильтр-осушитель, 3 — насос, 4 — оптическая ячейка высокого давления, 5 — медная рубашка, 6 — термоизоляция, 7 — вентиль для отбора верхней (газовой) фазы, 8 — вентиль для отбора нижней (жидкой) фазы, 9 — пробоотборник, 10 — термостатирующая ванна, 11 — вентиль, 12 — сапфировое окно, 13 — крышка ячейки, 14 — кольцо уплотнительное (резиновое с полиимидным покрытием), 15 — корпус ячейки.

Для проведения статического эксперимента оптическая ячейка заполняется на одну треть исследуемым веществом — H-октадеканом. Затем, чтобы избавиться от воздуха, вся система вакуумируется с помощью вакуумного насоса. Далее ячейку нагревали до нужной температуры и подавали в нее с помощью насоса высокого давления пропан/н-бутановую смесь с заданной концентрацией (65.3 мас. % пропана и 34.7 мас. % н-бутана) до достижения требуемого экспериментального значения давления. В целях быстрого достижения равновесия в двухфазной системе содержимое оптической ячейки подвергали интенсивному перемешиванию в течение 30-40 мин, используя специальный механизм перемешивания. Факт достижения состояния термодинамического равновесия в системе устанавливали одним или двумя контрольными опытами с помощью отбора проб на анализ и/или по изменению давления оптической ячейки. Постоянство (стабильность) давления и температуры в пределах флуктуаций, а также устойчивость границы раздела фаз жидкость-газ принимались как критерии достижения термодинамического равновесия в системе. После установления фазового равновесия (приблизительно через 30-40 мин) перемешивание прекращается и проводится отбор образца из жидкой или паровой фаз (см. ниже) при постоянных Р и Т. Затем отобранные фазы разделяются на жидкую (н-октадекан) и газообразную (пропан/н-бутан) фазы при комнатной температуре

(см. также ниже). Концентрация разделенных фаз определялись методом взвешивания пустого (до отбора) и заполненного (после отбора) контейнера (пробоотборника). Окончательное уравнение для расчета концентраций фаз в массовых долях ( $w_L$  и  $w_G$ ) имеет вид:

$$w_L / w_G = \frac{m_{\text{C18}}}{m_{\text{C3}+C4} + m_{\text{C18}}},$$
 (1)

где  $m_{\rm C_{18}}$  и  $m_{\rm C_3/C_4}$  — массы разделенных n-октадекана и смеси пропан/n-бутан соответственно. Суммарная расширенная (k=2) абсолютная погрешность измерения температуры равна  $0.15~\rm K$ , а относительные погрешности измерений давления и концентраций фаз, при доверительной вероятности 0.95, равны  $0.002~\rm (или~0.2~\%)$  и  $0.03~\rm (или~3~\%)$  соответственно. Оценка погрешностей измеряемых величин (температуры, давления, концентрации компонентов) проводилась по методике, рекомендованной НИСТ [15].

### МЕТОДИКА ОТБОРА ПРОБ И ПРОЦЕДУРА РАЗДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ

#### Процедура отбора образца

Отбор проб (т.е. массы, отбираемой из сосуществующих равновесных фаз исследуемой системы) из закрытой равновесной VLE-ячейки

высокого давления приводился после установления полного фазового равновесия между сосуществующими фазами (см. выше). После завершения отбора из-за перепада давления фазовое равновесие в системе нарушается. Перед следующим измерением система заново приводится в состояние фазового равновесия при ином давлении P(T) при этом постоянная, изотермический процесс VLE-измерения). При этом составы фаз также меняются. Через некоторое время при раскачивании системы для интенсивного перемешивания и ожидании 30-40 мин, когда система полностью перемешается, давление выходит на плато в пределах флуктуаций. Перед отбором проб из сосуществующих фаз систему оставляем некоторое время (30 мин) без перемешивания для полного разделения фаз. Процесс разделения может продолжаться некоторое время, даже после установления равенства температур и давлений сосуществующих фаз. В противном случае образец может быть неоднородным: содержать часть материала (компонента) из другой фазы.

### Процедура разделения компонентов

Процедуру разделения экстрагированного образца (пробы), который представляет собой смесь н-октадекана и смеси пропан/н-бутан, на газообразные (пропан/н-бутановую смесь) и твердые или жидкие (н-октадекан) компоненты в зависимости от температуры разделения проводили путем охлаждения пробоотборника до 294 К (при комнатной температуре). Извлеченный образец выдерживали при 294 К в течение 40 мин для полного отделения газообразной смеси (пропан/н-бутан) от твердого н-октадекана (температура плавления H-октадекана  $T_{\rm m}$  — между 301 и 303 К). При этой температуре н-октадекан, предварительно растворенный в сверхкритической (пропан/н-бутан) смеси, осаждается в тяжелую (конденсируемую) твердую фазу и легкая (неконденсируемая) газофазная (пропан/н-бутановая) смесь отделяется от твердой фазы (н-октадекана). Для полного удаления газофазной (пропан/н-бутановой) смеси из твердого н-октадекана после выпуска первой партии пропан/н-бутановой смеси в пробоотборнике создают вакуум для удаления остатков пропан/н-бутанового газа, растворенного в твердой фазе (н-октадекан) при комнатной температуре. Эта процедура

обеспечивает полное удаление всей газовой фазы (пропан/н-бутана) из твердого н-октадекана. Экспериментально установлено, что оптимальной температурой для разделения газовой (пропан/ $\mu$ -бутан) и твердой ( $\mu$ -октадекан) фаз является комнатная температура (294 К). Мы попытались проводить разделение летучей и конденсируемой фаз при различных температурах выше и ниже температуры плавления. При этом существенной разницы в определении концентрации н-октадекана мы не обнаружили. Во избежание возможного удаления н-октадекана вместе с паровой фазой при его выпуске из пробоотборника на его выходной клапан была установлена ловушка для частиц твердой фазы. Таким образом, в данном исследовании мы предположили, что паровая фракция, удаляемая из экстрагированного образца, практически не содержит н-октадекана. Это предположение было дополнительно проверено хроматографическими анализами как жидкой, так и паровой фаз. Поэтому предлагаемый метод не требует хроматографического анализа составов выделенных проб, так как непосредственно определяется масса паровой и жидкой фаз (гравиметрическим способом, см. ниже). Хроматографический анализ использовался в данной работе только для проверки (подтверждения) гравиметрического анализа путем определения наличия следов каждого компонента в разделенных образцах (пропан/н-бутан) и н-октадекана.

В настоящей работе мы измеряли составы газовой и жидкой фаз в системе н-октадекан + пропан/ $\mu$ -бутан в весовых, а не в мольных долях. Определение состава в мольных долях н-октадекана и компонентов пропан/бутановой смеси в данном методе является проблемой, так как в рамках данного метода невозможно точно определить соотношение пропан/н-бутан в жидкости и паровой фазе. Нет гарантии, что соотношение пропан/н-бутан будет постоянным при любых экспериментальных температурах и давлениях. В этом случае очень полезно использовать комбинированные, как гравиметрические, так и хроматографические, методы для точного измерения мольных долей компонентов в газовой и жидкой фазах. Поэтому в настоящей работе мы приводим только массовые доли н-октадекана и смеси пропан/н-бутан в газовой и жидкой фазах, т.е. проводили исследования фазового равновесия (или растворимость

H-октадекана в сверхкритической бинарной смеси пропан/H-бутан с заданной концентрацией) в системе H-октадекана + пропан/H-бутан в массовых долях H-октадекана и пропан/H-бутана, без разделения концентраций пропана и H-бутана (см. табл. 1).

Согласно данной процедуре, отбор проб из газовой и жидкой фаз производится раздельно, т.е. при изотермических условиях и разных давлениях. После быстрого отбора проб из любой фазы (газовой или жидкой с помощью разных клапанов) при заданных Т и Р фазовый равновесный состав компонентов и давление смещаются (изменяются). Следовательно, в данном методе следующий отбор проб из другой фазы при тех же T и P условиях становится невозможным. Поэтому следующий отбор проб производился после перемешивания образца в течение 30-40 мин с использованием качающего механизма и достижения равновесного состояния при других экспериментальных Т и P условиях. Через некоторое время (примерно

30-40 мин) давление выходит на плато и перемешивание прекращается. После достижения равновесия при других P и T условиях проводим отбор проб из паровой или жидкой фаз и анализируем их состав путем разделения компонентов. Для удобства анализ фаз (жидкой или газовой) проводили раздельно при различных T и P условиях.

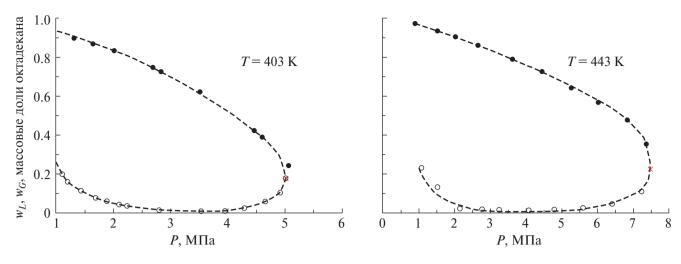
## ПРОЦЕДУРА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ РАВНОВЕСНЫХ ФАЗ

Для отбора проб использовался пробоотборник относительно большого объема 4.1 см<sup>3</sup> для уменьшения экспериментальной погрешности в определении составов (масс компонентов взвешиванием). Гравиметрический метод был использован для определения концентраций компонентов смеси в жидкой и паровой фазах, отобранных из оптической ячейки высокого

**Таблица 1.** Экспериментальные данные  $(P-T-w_L-w_G)$  по фазовому равновесию системы  $\mu$ -октадекан—пропан/ $\mu$ -бутан

| Р, МПа | С <sub>н-октадекан</sub> ,<br>мас. доля | $C_{_{ m пропан/}{\it n-} 6  m yran}, \ { m мас.} \ { m дол}{ m Я}$ |
|--------|---|---|
|        | T = 403.15  K                           | мис. долл   |
|        | Паровая фаза                            |   |
| 0.98   | 0.271                                   | 0.729   |
| 1.68   | 0.036                                   | 0.964   |
| 2.24   | 0.034                                   | 0.966   |
| 2.80   | 0.025                                   | 0.975   |
| 3.53   | 0.017                                   | 0.983   |
| 4.29   | 0.011                                   | 0.989   |
| 4.91   | 0.105                                   | 0.895   |
|        | Жидкая фаза                             |   |
| 0.89   | 0.936                                   | 0.064   |
| 1.31   | 0.898 0.102                             |   |
| 1.64   | 0.867                                   | 0.133   |
| 2.01   | 0.834                                   | 0.166   |
| 2.69   | 0.747                                   | 0.253   |
| 2.83   | 0.725                                   | 0.275   |
| 3.51   | 0.622                                   | 0.378   |
| 4.46   | 0.424                                   | 0.576   |
| 4.60   | 0.389                                   | 0.611   |
| 5.06   | 0.244                                   | 0.756   |
|        | 423.15 K                                |   |

| Р, МПа | $C_{_{H	ext{-}\mathrm{OKTAJEKAH}}},$ мас. доля | $C_{ m пропан/\it{n}-бутан},$ мас. доля |
|--------|--|---|
|        | Паровая фаза                                   |   |
| 1.10   | 0.260  | 0.740                                   |
| 1.61   | 0.095  | 0.905                                   |
| 2.49   | 0.017  | 0.983                                   |
| 3.34   | 0.008  | 0.992                                   |
| 4.04   | 0.014  | 0.986                                   |
| 4.73   | 0.014  | 0.986                                   |
| 5.53   | 0.024  | 0.976                                   |
| 6.11   | 0.048  | 0.952                                   |
|        | Жидкая фаза                                    |   |
| 1.02   | 0.940  | 0.060                                   |
| 1.39   | 0.917  | 0.083                                   |
| 1.73   | 0.879  | 0.121                                   |
| 2.51   | 0.811  | 0.189                                   |
| 3.32   | 0.732  | 0.268                                   |
| 4.03   | 0.658  | 0.342                                   |
| 4.84   | 0.558  | 0.442                                   |
| 5.62   | 0.417  | 0.583                                   |
| 5.87   | 0.356  | 0.644                                   |
| 6.16   | 0.279  | 0.721                                   |
|        | 443.15 K                                       |   |
|        | Паровая фаза                                   |   |
| 1.07   | 0.232  | 0.768                                   |
| 1.52   | 0.133  | 0.867                                   |
| 2.15   | 0.022  | 0.978                                   |
| 2.77   | 0.019  | 0.981                                   |
| 3.25   | 0.017  | 0.983                                   |
| 4.08   | 0.014  | 0.986                                   |
| 4.79   | 0.018  | 0.982                                   |
| 5.60   | 0.026  | 0.974                                   |
| 6.42   | 0.047  | 0.953                                   |
| 7.24   | 0.109  | 0.891                                   |
|        | Жидкая фаза                                    |   |
| 0.89   | 0.972  | 0.028                                   |
| 1.52   | 0.932  | 0.068                                   |
| 2.02   | 0.903  | 0.097                                   |
| 2.66   | 0.860  | 0.140                                   |
| 3.63   | 0.788  | 0.212                                   |
| 4.45   | 0.724  | 0.276                                   |
| 5.27   | 0.641  | 0.359                                   |
| 6.03   | 0.566  | 0.444                                   |
| 6.84   | 0.476  | 0.524                                   |
| 7.37   | 0.353  | 0.647                                   |



**Рис. 2.** Изотермическая  $P-w_L-w_G$  фазовая диаграмма системы H-октадекан—пропан/H-бутан:  $w_L$  — массовая доля H-октадекан в жидкой фазе (белые кружочки);  $w_G$  — массовая доля H-октадекан в паровой фазе (темные кружочки) при двух температурах. Пунктирные линии — интерполяционные значения.

давления. Составы фаз определяли следующим образом. Перед отбором проб пустой пробоотборник взвешивали на электронных весах Vibra с погрешностью  $10^{-4}$  г. Затем взвешивали пробоотборник вместе с отобранной пробой. Извлеченный из ячейки фазового равновесия образец в пробоотборнике представляет собой смесь (пропан/н-бутан) в качестве растворителя и н-октадекана в качестве растворенного вещества. Смесь (пропан/н-бутан) была отделена от н-октадекана по методике, описанной выше (см. также некоторые подробности в наших предыдущих публикациях [6-9]). Массу разделенной смеси (пропан/н-бутан) в пробоотборнике определяли как разницу между заполненным и пустым пробоотборником. Аналогично определяли массу н-октадекана, т.е. рассчитывали ее как разницу между массой вещества, оставшегося после полного выхода паровой фазы (смеси пропан/н-бутан), и массой пустого пробоотборника. Массовые доли н-октадекана в жидкой или паровой фазах определяли согласно (1). Более подробная процедура отбора, разделения компонентов и определения их концентрации приведена в наших предыдущих работах [6-9].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты экспериментального исследования фазового равновесия системы октадекан—пропан/*н*-бутан с использованием оптической ячейки высокого давления приведены на рис. 2 и в табл. 1.

На основе полученных экспериментальных  $P-T-w_L-w_G$  -данных были определены значения критических параметров H-октадекан+пропан/H-бутановой смеси из условия, где концентрации обеих (жидкости и газа) фаз совпадают (x=y или  $w_L=w_G$ ) при фиксированных значениях P и T, используя графоаналитический метод. Полученные значения критических параметров приблизительно равны: w=0.178 массовая доля H-октадекана, H0.198 массовая доля H0.198 массовая доля H0.225 массовая доля H0.225 массовая доля H0.249 МПа.

На рис. 3 приведена P—T-фазовая диаграмма системы  $\mu$ -октадекан + пропан/ $\mu$ -бутановой смеси вместе с критической кривой в  $P_{\rm C}$ - $T_{\rm C}$ -проекции и кривыми давления насыщенных паров чистых компонентов [13].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе экспериментально исследовано фазовое равновесие ( $P-T-w_L-w_G$  -зависимость) системы H-октадекан—пропан/H-бутан для трех значений температур (403.15, 423.15, 443.15) К в интервале давлений (от 0.89 до 7.24) МПа с использованием оптической ячейки высокого давления. На основе полученных экспериментальных значений  $P-T-w_L-w_G$  были определены значения критических параметров смеси на критической кривой системы H-октадекан + пропан/H-бутан: W = 0.178 массовые доли H-октадекана, H = 403.15 K, H = 5.08 МПа;

w=0.198 массовые доли H-октадекана,  $T_{\rm C}=423.15$  K,  $P_{\rm C}=6.45$  МПа; w=0.225 массовые доли H-октадекана,  $T_{\rm C}=443.15$  K,  $P_{\rm C}=7.49$  МПа. С практической точки зрения, замена растворителя/экстрагента — сверхкритического диоксида углерода на пропан/H-бутановую смесь позволяет значительно (почти в 2 раза) уменьшить давление процесса сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) и улучшить растворяющие способности H-октадекана в пропан/H-бутановой смеси. Поэтому готовая к употреблению (имеющаяся коммерчески) пропан/H-бутановая смесь может быть рекомендована для коммерческого применения в СКФЭ-процессах.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии и наноматериалы» ФГБОУ ВО «КНИТУ».

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10129, https://rscf.ru/project/22-79-10129/

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Khairutdinov V.F., Akhmetzyanov T.R., Gabitov F.R. et al. // Petroleum Science and Technology. 2016. T. 34. № 4. P. 372.
- 2. Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Zaripov Z.I. et al. // Pet. Sci. Tech. 2019. T. 37. № 3. P. 290.
- 3. *Хайрутдинов В.Ф., Гумеров Ф.М., Хабриев И.Ш. и др.* // Экология и промышленность России. 2020. Т. 24. № 9. С. 4.
- 4. *Khairutdinov V.F., Akhmetzyanov T.R., Gumerov F.M. et al.* // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2017. T. 51. № 3. P. 299.
- 5. *Хайрутдинов В.Ф.*, *Салихов И.З.*, *Гумеров Ф.М. и др.* // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2021. Т. 16. № 2. С. 51.
- 6. Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Khabriev I.S. et al. // Fluid Phase Equilibria. 2020. V. 510. 112502.
- 7. *Khairutdinov V.F., Gumerov F.M., Zaripov Z.I. et al.* // The J. of Supercritical Fluids. 2020. V. 156. 104628.
- 8. *Khairutdinov V.F.*, *Gumerov F.M.*, *Khabriev I.S. et al.* // Fluid Phase Equilibria. 2023. V. 564. 113615.
- 9. Khairutdinov V.F., Khabriev I.S., Akhmetzyanov T.R. et al. // J. Molecular Liquids. 2021. V. 342. 117541.
- 10. *Schmitt W.J.*, *Reid R.C.* // Chem. Eng. Communications. 1988. V. 64. № 1. P. 155.

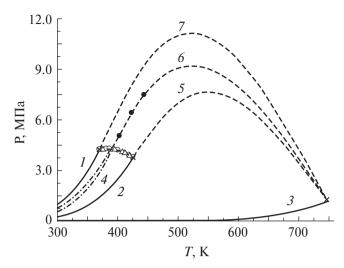


Рис. 3. Р-Т-фазовая диаграмма тройной системы  $\mu$ -октадекан + (0.347 пропан/0.653  $\mu$ -бутан) и бинарных подсистем н-октадекан + пропан и н-октадекан + н-бутан. Сплошные линии – давления насыщенных паров чистых компонент (пропан -1,  $\mu$ -бутан — 2, и  $\mu$ -октадекан — 3), рассчитанных из REFPROP [13]; ' - критические точки чистых компонент; • - критические параметры смеси н-октадекан + (0.347 пропан/0.653  $\mu$ -бутан) (данная работа); (о и  $\triangle$ ) — критические параметры бинарной системы пропан/н-бутан [6-8]. Штрихпунктирная кривая (4) — P—T-фазовая диаграмма пропан +  $\mu$ -бутан системы, рассчитанной по GERG-модели [13]. Пунктирные кривые - критические кривые подсистем h-октадекан + h-бутан (5), смеси h-октадекан + $+(0.347 \text{ пропан}/0.653 \text{$ *н* $-бутан}) (6) и$ *н*-октадекан ++ пропан (7).

- 11. Eustaquio-Rincón R., Trejo A. // Fluid Phase Equilibria. 2001. V. 185. P. 231.
- 12. *Dimitrelis D., Prausnitz J.M.* // J. Chem. Eng. Data. 1989. V. 34. № 3. P. 286.
- 13. Lemmon E.W., Huber M.L., McLinden M.O. NIST Standard Reference Database 23, NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties, REFPROP, version 10.0, Standard Reference Data Program. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. 2018.
- 14. Frenkel M., Chirico R., Diky V. et al. NIST Thermo Data Engine, NIST Standard Reference Database 103b-Pure Compound, Binary Mixtures, and Chemical Reactions, Version 5.0. National Institute of Standards and Technology, Boulder, Colorado Gaithersburg, MD. 2010.
- Taylor B.N., Kuyatt C.E. // Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results; NIST Technical Note 1297. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg. 1994.

### **———** ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ **———**

УЛК 546.814-31+546.057

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СЕРЕБРА(I) С 1-МЕТИЛ-2-МЕРКАПТОИМИДАЗОЛОМ В ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

© 2024 г. А. С. Содатдинова\*, а, С. М. Сафармамадзодаа, Т. Р. Усачеваb, К. С. Мабаткадамзода

<sup>а</sup>Таджикский национальный университет, 734025, Душанбе, Республика Таджикистан

<sup>b</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

\*e-mail: anjuman87@mail.ru

Поступила в редакцию 04.07.2023 После доработки 04.10.2023 Принята к публикации 06.10.2023

В работе представлены термодинамические параметры кислотно-основных равновесий 1-метил-2-меркаптоимидазола (1МИ) и его комплексообразования с ионом серебра(I) в водно-диметилсульфоксидных растворителях. Анализ сольватационых вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса протонирования 1МИ показал, что практически нулевые значения изменения энергии Гиббса переноса реакции из воды в растворитель состава 0.1 мол. доли ДМСО обусловлены полной компенсацией сольватационного вклада протонированного 1-метил-2-меркаптоимидазола и протона, а также незначительным изменением в сольватном состоянии 1МИ. При более высоких концентрациях ДМСО в растворителе рост отрицательных значений энергии Гиббса переноса протонирования 1МИ сопровождается преобладающим вкладом от усиления сольватации протонированной формы 1МИ наряду с негативным вкладом от пересольватации протона и 1МИ. Установлено, что как в воде, так и в водно-диметилсульфоксидных растворителях ион серебра(I) образует с 1МИ три комплексных частицы, устойчивость которых увеличивается с ростом содержания ДМСО. Стабилизация 1МИ и иона серебра при переносе из воды в растворители Н<sub>2</sub>О-ДМСО вносит отрицательный вклад в изменение энергии Гиббса переноса реакции образования монокомплекса.

*Ключевые слова*: серебро(I), диметилсульфоксид, 1-метил-2-меркаптоимидазол, энергия Гиббса переноса реакции, комплексообразование, сольватация.

DOI: 10.31857/S0044453724040036, EDN: QFMTCK

### **ВВЕДЕНИЕ**

Серосодержащие соединения меркаптоимидазол и его производные являются интересными объектами для изучения ввиду того, что они проявляют различные свойства и применяются во многих направлениях: сельском хозяйстве, фармацевтике и т.д. Их реакции с ионами металлов интересны тем, что механизм взаимодействий зависит от многочисленных факторов, таких как катализатор, растворитель, заместители в реагентах, и является малоизученным.

Проведенное ранее обобщение результатов исследований реакций комплексообразования

ионов Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup> с аммиаком, алифатическими и ароматическими моно- и диаминами, краун-эфирами, а также лигандами карбоксилатного типа в смесях воды с органическими растворителями различных классов позволило установить закономерности и особенности в изменении термодинамических характеристик реакций комплексообразования и сольватации реагентов с участием N- и Одонорных лигандов [1]. Было установлено, что в смесях воды с сильно координирующими растворителями, такими как диметилсульфоксид, в изменении устойчивости аминных комплексов отражается действие двух сольватационных

вкладов противоположной направленности. С одной стороны, более слабая сольватация аммиака и аминов диметилсульфоксидом по сравнению с водой должна способствовать упрочнению их комплексов с ионами металлов. Однако увеличение устойчивости сольватокомплексов центрального иона с DMSO дает противоположный вклад в смещение равновесия комплексообразования, который лишь частично компенсируется изменением сольватации комплексного иона.

Результаты исследования реакционной способности меркаптоимидазолов в водно-органических растворителях представлены в единичных работах. В частности, в [2, 3] методом межфазного распределения рассчитаны коэффициенты распределения энергии Гиббса переноса 2-меркаптоимидазола (2МИ), 1-метил-2-меркаптоимидазола (1МИ) и их комплексообразование с серебром(I) при переносе из воды в водно-этанольные растворители. Анализ влияния водно-этанольного растворителя на изменение энергии Гиббса переноса реакции образования монокомплексов иона серебра(I) с 2МИ и с 1МИ и сольватацию реагентов показал, что во всей области составов водноэтанольного растворителя наблюдается компенсационный эффект сольватационных вкладов центрального иона и лиганда, при этом изменения сольватного состояния комплексных частиц ( $[Ag(2MИ)]^+$ ,  $[Ag(1MИ)]^+$ ) определяют характер протекания реакции. Такое соотношение сольватационных вкладов реагентов существенно отличается от установленных ранее для реакций комплексообразования ионов д-металлов с N- и O-лигандами различных классов [1]. Авторы работы [3] эти отличия связывают с природой лиганда, поскольку координация молекул 1МИ и 2МИ к иону серебра(I) происходит посредством атома серы.

В работе [4] нами определены константы устойчивости комплексов серебра(I) с 2-мер-каптоимидазолом в смешанном растворителе вода—диметилсульфоксид (ДМСО) при 298.15 и 308.15 К. Установлено, что с повышением температуры устойчивость комплексов снижается. Зависимость  $\lg \beta_1$  от состава растворителей вода—ДМСО имеет минимум при концентрации диметилсульфоксида 0.1 мол. доли. Стабилизация иона серебра(I) и 2МИ при переходе от воды к растворителю вода—ДМСО вносит отрицательный вклад в изменение энергии

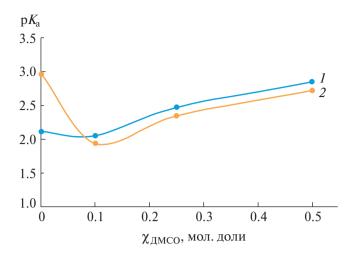
Гиббса комплексообразования, а сольватация комплексной частицы способствует комплексообразованию. В результате значения энергии Гиббса переноса увеличивается до 5 кДж/моль при 0.5 мол. доли ДМСО.

Анализ данных литературы показал, что исследования по установлению влияния растворителя вода - диметилсульфоксид на термодинамические характеристики комплексообразования иона серебра(I) с меркаптопроизводными имидазола, за исключением нашей работы [4], не проводились. В этой связи, в продолжение наших исследований, в данной работе изучено влияния водно-диметилсульфоксидного растворителя на кислотно-основные равновесия 1-метил-2-меркаптоимидазола и его комплексообразование с ионом серебра(I). Проанализировано соотношение сольватационных вкладов реагентов в изменение констант ионизации 1МИ и устойчивости монолигандного комплекса серебра(І). Изучение кислотно-основных равновесий в растворах 1-метил-2-меркаптоимидазола представляет отдельный научный интерес, но и является составной частью исследований термодинамики реакций комплексообразования с его участием.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения констант протонирования 1-метил-2-меркаптоимидазола в водно-диметилсульфоксидных растворителях использовали гальванический элемент, состоящий из стеклянного электрода, обратимого относительно ионов водорода, и хлорсеребряного электрода. В качестве титранта использовали раствор соляной кислоты с концентрацией 0.01~моль/л в растворителях  $H_2O$ —ДМСО. Значения рН измеряли с помощью рН-метра марки РН-150МП. Температуру в ячейке поддерживали постоянной с использованием водяного термостата с точностью  $\pm 0.1~\text{°C}$ .

При исследовании комплексообразования серебра(I) с 1МИ начальные концентрации  $AgNO_3$  и 1МИ составляли  $1.0\times10^{-4}$  моль/л и  $1.0\times10^{-2}$  моль/л соответственно. Ионную силу титранта и раствора в потенциометрической ячейке поддерживали постоянной (0.1 моль/л  $NaClO_4$ ). В качестве индикаторного электрода использовали пластинку из серебра. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Титрование раствора  $AgNO_3$  раствором



**Рис. 1.** Зависимости р $K_{\rm a}$  от  $\chi_{\rm ДМСО}$  для 1-метил-2-меркаптоимидазола (1) и 2-меркаптоимидазола (2) при 298.15.

1МИ проводили в растворителях  $H_2O$ —ДМСО, содержащих 0.10, 0.25, 0.50 мол. доли ДМСО. Измерение потенциала системы  $Ag^+/Ag$  при потенциометрическом титровании проводили с помощью рН-метра марки РН-150МП с погрешностью  $\pm 0.1$  мВ. Расчет равновесного состава присутствующих в растворе частиц осуществлялся с помощью программы KEV [5] с учетом констант ионизации 1-метил-2-меркаптоимидазола, полученных в данной работе.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термодинамика кислотно-основных равновесий 1-метил-2-меркаптоимидазола

В табл. 1 приведен пример экспериментальных результатов рН-метрического титрования раствора 1МИ раствором HCl ( $C^{o}_{HCl}$ =0.01 н.) в смешанном растворителе, содержащем 0.1 мол. доли ДМСО, а также рассчитанные по этим данным равновесные концентрации 1МИ и его протонированной формы в соответствии с методикой, приведенной в [6]. Величину р $K_{a}$  рассчитывали по уравнению:

$$pK_{a} = pH + lg[HA^{+}] - lg[A].$$
 (1)

На рис. 1 представлена динамика изменений значений р $K_a$  1-метил-2-меркаптоимидазола

и 2-меркаптоимидазола [4] при переносе из воды в растворители  $H_2O-\mathcal{L}MCO$  переменного состава.

В смешанном растворителе, содержащем от 0.0 до 0.1 мол. доли ДМСО, наблюдается возрастание основных свойств 2-меркаптоимидазола. Значения р $K_a$  1МИ в воде и в растворителе состава 0.1 мол. доли. ДМСО различаются в пределах экспериментальной погрешности (табл. 2). Дальнейшее увеличение содержания ДМСО в растворителе приводит к плавному уменьшению основных свойств обоих лигандов (рис. 1).

Изменение кислотно-основных свойств 1МИ при переносе из воды в растворители  $H_2O-$ ДМСО проанализировано с позиции сольватационно-термодинамического подхода [7]. Данные об энергии Гиббса переноса 1МИ из воды в растворитель вода—ДМСО взяты из работы [8]. Изменения энергии Гиббса переноса протона  $(\Delta_{\rm tr}G_{\rm H}^{-+})$  заимствованы из работы [9]. Изменение энергии Гиббса реакции протонирования в воде и в водно-диметилсульфоксидных растворителях рассчитаны по уравнению:

$$\Delta_r G^0 = -2.3RT \lg K. \tag{2}$$

Величины изменения энергии Гиббса реакции протонирования 1МИ при переносе из воды в водно-диметилсульфоксидные растворители ( $\Delta_{\rm tr}G^0_{\rm r}$ ) определяли по уравнению:

$$\Delta_{\rm tr} G^0_{\rm r} = \Delta_{\rm r} G^0_{\rm H_2O-JMCO} - \Delta_{\rm r} G^0_{\rm H_2O}.$$
 (3)

Значения энергии Гиббса переноса протонированной формы ( $\Delta_{\rm tr} G^0{}_{\rm H1MM}{}^+$ ) рассчитывали по формуле:

$$\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r}}^{0} = \Delta_{\text{tr}}G_{\text{H1MM}}^{0}^{+} - \Delta_{\text{tr}}G_{H}^{0}^{+} - \Delta_{\text{tr}}G_{\text{1MM}}^{0}.$$
 (4)

На рис. 2 приведена динамика сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса присоединения протона 1-метил-2-меркаптоимидазолом в растворителях вода — диметилсульфоксид.

При переносе из воды в растворители  $H_2O-$ ДМСО наблюдается монотонное усиление сольватации 1МИ. Аналогичное влияние оказывает водно-диметилсульфоксидный растворитель состава 0.0-0.3 мол. доли ДМСО на изменения в сольватном состоянии

2-меркаптоимидазола [4]. Однако, в отличие от 1МИ, в интервале 0.3—0.5 мол. доли ДМСО сольватация 2-меркаптоимидазола ослабевает. Вероятно, эти различия обусловлены вкладом от пересольватации метильной группы в молекуле 1МИ.

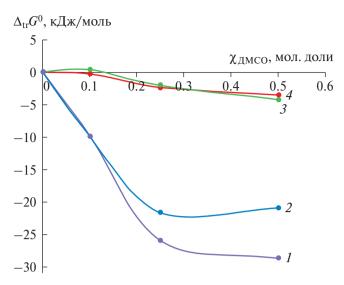
В работе [10] отмечено, что атомы кислорода молекулы DMSO способны к образованию водородной связи с молекулами воды. Предположение об образовании водородных связей между молекулами апротонного ДМСО и протолитического EtOH подтверждено расчетами, проведенными в работе методом молекулярной динамики [11]. Можно предположить, что изменения в сольватном состоянии 1МИ и 2МИ в растворителях H<sub>2</sub>O—ДМСО преимущественно обусловлены вкладом от универсальной сольватации лигандов при уменьшении протонодонорных свойств среды с уменьшением содержания воды в бинарном растворителе.

Анализ сольватационых вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса протонирования 1МИ показал, что практически нулевые значения изменения энергии Гиббса переноса реакции из воды в растворитель состава 0.1 мол. доли ДМСО обусловлены полной компенсацией сольватационного вклада протонированного 1-метил-2-меркаптоимидазола и протона, а также незначительным изменением в сольватном состоянии 1МИ. Последующие добавки ДМСО до 0.5 мол. доли приводят к преобладанию сольватационного вклада Н1МИ<sup>+</sup> над сольватационным вкладом Н и к усилению сольватации 1МИ. В результате значения  $\Delta_{\rm tr} G^0_{\rm r}$  становятся более отрицательными, несмотря на негативный вклад от пересольватации протона и 1МИ.

Можно отметить, что сольватное состояние протонированного лиганда определяется сольватным состояние протона. Усиление сольватации частицы и протона наблюдается при начальных добавках ДМСО до 0.25 мол. доли. Последующие добавки ДМСО не оказывают значительного влияния на изменения в сольватном состоянии Н1МИ<sup>+</sup> и H<sup>+</sup>.

Термодинамика комплексообразования иона серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом

В водном растворе серебро(I) с 1МИ последовательно образует три комплексные частицы, устойчивость которых с возрастанием



**Рис. 2.** Изменение энергии Гиббса протонированной формы 1-метил-2-меркаптоимидазола ( $\Delta_{\rm tr}G^0_{\rm H^1MM}^+,I$ ), протона ( $\Delta_{\rm tr}G^0_{\rm H}^+$ , I), реакции протонирования 1-метил-2-меркаптоимидазола ( $\Delta_{\rm tr}G^0_{\rm r}$ , I) и 1-метил-2-меркаптоимидазола (I0 дигования 4) при переносе из воды в растворители I1,0—ДМСО.

температуры уменьшается [12]. Математическая обработка результатов потенциометрического титрования в растворителях  $H_2O$ —ДМСО по программе KEV также дает удовлетворительные результаты для образования моно-, двух- и трехзамещенного комплексов по реакциям:

$$H^+ + 1MH = H1MH^+, \tag{5}$$

$$Ag^{+} + 1MH = \left[Ag(1MH)\right]^{+}, \tag{6}$$

$$Ag^{+} + 2(1MH) = [Ag(1MH)_{2}]^{+},$$
 (7)

$$Ag^{+} + 3(1MU) = [Ag(1MU)_{3}]^{+}.$$
 (8)

В табл. 3 приведены константы устойчивости комплексов серебра(I) с 1-метил-2-меркапто-имидазолом в растворителях вода—ДМСО при 298.15 К. Константы с i=1,2,3 относятся к процессам (6), (7) и (8) соответственно. Так как константы устойчивости 1МИ комплексов были определены в очень разбавленных растворах, то их можно принять за термодинамические. Подобное допущение широко применяется при исследовании реакций комплексообразования в водно-органических растворителях [13].

**Таблица 1.** Результаты рН-метрического титрования 1-метил-2-меркаптоимидазола в смешанном растворителе, содержащем 0.1 мол. доли ДМСО,  $C_{1\text{MM}}$ =0.01 моль/л

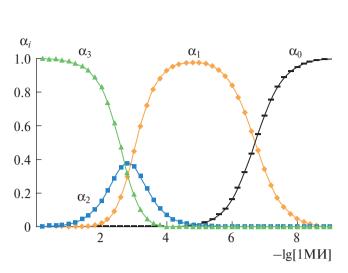
|                                    |      | 110111   |                                |                    |
|------------------------------------|------|--|--------------------------------|--------------------|
| Титрант: 0.01н.<br>раствор HCl, мл | рН   | [Н1МИ] <sup>+</sup> ×10 <sup>4</sup> ,<br>моль/л | [1МИ]×10 <sup>3</sup> , моль/л | $p K_{\mathrm{a}}$ |
| 0.00                               | 5.59 | 0  | 10.00                          | -                  |
| 0.05                               | 4.98 | 0.999  | 9.990                          | 2.984              |
| 0.10                               | 3.98 | 1.996  | 9.980                          | 2.290              |
| 0.15                               | 3.6  | 2.991  | 9.970                          | 2.090              |
| 0,20                               | 3.43 | 3.984  | 9.961                          | 2.050              |
| 0.25                               | 3.26 | 4.975  | 9.951                          | 1.981              |
| 0.30                               | 3.17 | 5.964  | 9.942                          | 1.975              |
| 0.35                               | 3.08 | 6.951  | 9.991                          | 1.957              |
| 0.40                               | 3.01 | 7.937  | 9.921                          | 1.949              |
| 0.45                               | 2.94 | 8.920  | 9.911                          | 1.935              |
| 0.50                               | 2.88 | 9.901  | 9.901                          | 1.926              |
| 0.60                               | 2.84 | 11.858   | 9.881                          | 1.975              |
| 0.65                               | 2.80 | 12.833   | 9.872                          | 1.974              |
| 0.70                               | 2.76 | 13.807   | 9.862                          | 1.972              |
| 0.75                               | 2.72 | 14.779   | 9.852                          | 1.967              |
| 0.80                               | 2.69 | 15.748   | 9.843                          | 1.970              |
| 0.85                               | 2.66 | 16.716   | 9.833                          | 1.971              |
| 0.90                               | 2.63 | 17.682   | 9.823                          | 1.971              |
| 1.00                               | 2.62 | 19.608   | 9.804                          | 2.018              |
|                                    |      |  |                                | 2.05±0.05          |

**Таблица 2.** Величины р $K_{\rm a}$  1-метил-2-меркаптоимидазола в воде и водно-диметилсульфоксидных растворителях при 298.15 К

| χ ДМСО мол. доли | 0.0       | 0.1       | 0.25      | 0.5       |
|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $pK_a$           | 2.11±0.04 | 2.05±0.05 | 2.47±0.04 | 2.85±0.04 |

**Таблица 3.** Константы устойчивости комплексов серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в растворителях вода—ДМСО при 298.15 K, I = 0.1 моль/л

| χ ДМСО, мол. доли | $\lg eta_1$ | $\lg eta_2$ | $\lg eta_3$ |
|-------------------|-------------|-------------|-------------|
| 0.00              | 6.34±0.02   | 9.77±0.03   | 12.38±0.03  |
| 0.10              | 6.72±0.13   | 9.92±0.10   | 12.65±0.10  |
| 0.25              | 7.53±0.06   | 10.57±0.19  | 13.18±0.15  |
| 0.50              | 7.96±0.30   | 11.02±0.20  | 13.38±0.20  |



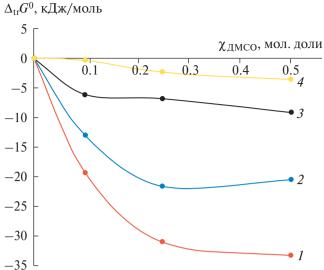
**Рис. 3.** Зависимости  $\alpha_i$  от  $-\lg[1MИ]$  для 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов серебра(I) при 298.15 K,  $\chi_{\rm ДMCO} = 0.1$  мол. доли:  $\alpha_0 - {\rm Ag}^+$ ,  $\alpha_1 - [{\rm Ag}(1MИ)]^+$ ,  $\alpha_2 - [{\rm Ag}(1MИ)_2]^+$ ,  $\alpha_3 - [{\rm Ag}(1MИ)_3]^+$ .

Как видно из данных табл. 3, устойчивость комплексных частиц возрастает с ростом содержания ДМСО в растворителе. На рис. 3 приведена диаграмма распределения последовательно образующихся комплексов серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-диметилсульфоксидном растворителе, содержащем 0.1 мол. доли ДМСО.

Изменения энергии Гиббса переноса реакции образования монозамещенного комплекса серебра(I) с 1МИ и сольватации реагентов в водно-диметилсульфоксидных растворителях приведены на рис. 4.

При переносе реакции образования монозамещенного комплекса серебра(I) с 1МИ из воды в водно-диметилсульфоксидные растворители значения  $\Delta_{\rm tr}G^0_{\rm r}$  становятся более отрицательными. Стабилизация 1МИ и иона серебра(I) вносит отрицательный вклад в изменение энергии Гиббса переноса реакции. Изменения в сольватном состоянии 1МИ незначительны. В результате численные значения  $\Delta_{\rm tr}G^0_{\rm [Ag(IMU)]}^+$  наиболее отрицательны и сольватационный вклад комплексной частицы, в основном, определяет изменение энергии Гиббса переноса реакции.

Ранее [4] при исследовании комплексообразования иона серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом



**Рис. 4.** Влияние водно-диметилсульфоксидных растворителей на изменение энергии Гиббса переноса реакции образования монозамещенного комплекса серебра(I) с 1МИ и сольватации реагентов:  $I - \Delta_{\rm tr} G^0_{\rm [Ag(1MU)]}^+$ ,  $2 - \Delta_{\rm tr} G^0_{\rm Ag}^+$  [8],  $3 - \Delta_{\rm tr} G^0_{\rm r}$ ,  $4 - \Delta_{\rm tr} G^0_{\rm 1MU}$ .

было установлено, что в воде устойчивость моно- и бис-комплексов выше, чем в растворителе вода—диметилсульфоксид состава 0.5 мол. доли ДМСО. Для монокомплекса наблюдалось незначительное увеличение устойчивости при начальных добавках ДМСО до 0.1 мол. доли, а затем — монотонное уменьшение значений  $lg\beta_1$ . Для бис-комплекса наблюдалось монотонное уменьшение устойчивости во всем исследованном составе водно-диметилсульфоксидного растворителя.

Различное влияние растворителя  $H_2O-$ ДМСО на устойчивость комплексов серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 2-меркаптоимидазолом обусловлено более существенным усилением сольватации 2МИ по сравнению с 1МИ при добавках ДМСО до 0.3 мол. доли. В результате устойчивость комплексов Ag(I) с 2МИ уменьшается, а с 1МИ — увеличивается.

Особенностью в термодинамике комплексообразования Ag(I) с 1МИ в растворителях вода—диметилсульфоксид является увеличение устойчивости комплекса с ростом содержания ДМСО в растворителе за счет значительной стабилизации сольватной оболочки комплексной частицы при усилении сольватации иона металла и лиганда.

Работа выполнена в НИИ Таджикского национального университета в рамках государственного задания РТ, проект № ГР0119ТJ00981. Обсуждение результатов проведено совместно при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00526, https://rscf.ru/project/23-23-00526.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Комплексообразование в неводных средах. Сольватационный подход к описанию роли растворителя / Под ред. В.А. Шарнина. М.: Физматлит, 2018. 277 с.
- Сурайе С.Б., Содатдинова А.С., Сафармамадзода С.М., Саидов С.С. // Вестник ТНУ. 2022. С. 326.
- 3. *Содатдинова А.С., Усачева Т.Р., Сафармамадзода С.М.* // Изв. ВУЗов. Сер.: Химия и хим. технологии. 2022. Вып. 65. № 8. С. 22. https://doi.org/10.6060/ivkkt
- 4. Bobosaidzoda S.S., Sodatdinova A.S., Akimbekova Kh. et al. // Inorganics. 2023. V. 11. P. 199. https://doi.org/10.3390/inorganics11050199

- Работа выполнена в НИИ Таджикского нацио- 5. *Meshkov A.N., Gamov G.A.* // KEV: Talanta. 2019. V. 198. P. 200.
  - 6. *Алберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот оснований. М.-Л.: Химия, 1964. 175 с.
  - 7. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Агафонов А.В. и др. Комплексообразование в неводных растворах (Проблемы химии растворов). М.: Наука, 1989. 256 с.
  - 8. *Содатдинова А.С.* // Вестн. пед. ун-та. 2022. № 2. С. 120.
  - 9. *Kalidas C.* // Chemical reviews. 2000. V. 100. № 3. P. 820.
  - 10. *Amey R.L.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 9. P. 3358. DOI: 10.1021/j100855a061
  - 11. *Волкова М.А., Кузьмина И.А., Одинцова Е.Г., Шарнин В.А.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 8. С. 1199. DOI: 10.1134/S0044453719080326
  - Содатдинова А.С., Сафармамадзода С.М. // Журн. Изв. НАНТ. Отд. физ. мат. хим. геол. и тех. наук. 2021. № 1. С. 90.
  - 13. *Леденков С.Ф., Шарнин В.А.* // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технологии. 2005. Т. 48. Вып. 2. С. 12.

### — ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ —

УДК: 54.057, 544.47

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРОМОТИРОВАННЫХ ЦИРКОНИЕВЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА ПОВЕДЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ Rh В РЕАКЦИИ РАСКРЫТИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА В *н*-ГЕКСАН

© 2024 г. К. Е. Картавова<sup>a</sup>, М. Ю. Машкин<sup>a, b</sup>, К. Б. Калмыков<sup>a</sup>, Г. И. Капустин<sup>b</sup>, О. П. Ткаченко<sup>b</sup>, И. В. Мишин<sup>b</sup>, С. Ф. Дунаев<sup>a</sup>, А. Л. Кустов<sup>a, b, \*</sup>

<sup>а</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия

<sup>b</sup> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия

\*e-mail: kyst@list.ru

Поступила в редакцию 28.08.2023 После доработки 28.08.2023 Принята к публикации 11.09.2023

В связи с ростом спроса на энергию возникает необходимость поиска источников дополнительных видов топлива. Возможным вариантом решения данной проблемы является использование смесей дизельного топлива с легким газойлем, при этом требуется соответствие стандартам по цетановому числу. Перспективным для решения данной задачи представляется процесс раскрытия кольца циклических углеводородов. В данной работе катализаторы на основе родия с циркониевыми носителями, допированными добавками других, стабилизирующих поверхность оксида циркония оксидов (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), синтезированы и охарактеризованы методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота; проведены рентгенофазовый анализ и сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом, ИК-спектроскопией диффузного отражения с CD<sub>3</sub>CN в качестве молекулы-зонда, а также каталитические исследования в реакции раскрытия кольца циклогексана. Катализатор Rh/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> является наиболее селективным по отношению к *н*-гексану (77 %) при температуре 300 °C. Образец Rh/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> обладал наибольшей производительностью по отношению к *н*-гексану: достигнутый выход составил 6.6 ммоль<sub>*н*-гексана</sub>  $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$  ч<sup>-1</sup>.

*Ключевые слова*: раскрытие цикла, родий, оксид циркония, гетерогенный катализ, циклогексан, *н*-гексан.

**DOI:** 10.31857/S0044453724040041, **EDN:** OFJCAE

### **ВВЕДЕНИЕ**

Поскольку потребность в ископаемом топливе в последние десятилетия значительно возросла [1], перспективным представляется смешивание дизеля и легкого газойля. Эта фракция подходит по количеству атомов углерода, но не соответствует стандартам из-за низкого цетанового числа (требуемое цетановое число не менее 47) и по содержанию полиароматических продуктов. Гидрирование полиароматических соединений до нафтеновых не решает проблемы низких цетановых

чисел, хотя и снижает содержание полиароматики в смеси. Возможным решением проблемы может стать раскрытие циклических углеводородов до линейных [2], поскольку чем больше линейных алканов в смеси, тем выше цетановое число [3]. Изоалканы менее предпочтительны по сравнению с линейными алканами, поскольку они не позволяют эффективно изменять цетановое число до необходимых значений [4]. Для раскрытия нафтеновых колец до *н*-алканов необходимо создать соответствующий высокоактивный и селективный катализатор.

Для исследования процесса раскрытия цикла могут быть использованы различные циклические углеводороды: декалин, тетралин, пергидроиндан, метилциклогексан и т.д. [5]. В качестве модельной реакции раскрытия кольца можно использовать раскрытие циклогексана в H-гексан [6-9], поскольку молекула циклогексана является простейшим алициклическим углеводородом, обладающим приемлемой стабильностью. Реакция раскрытия кольца протекает на монофункциональных кислотных катализаторах, металлических катализаторах, осажденных на кислом или некислом носителе (с образованием бифункциональных или монофункциональных металлических катализаторов соответственно) [10]. Среди предложенных механизмов реакции бифункциональный механизм раскрытия цикла представляется оптимальным для улучшения качества топливной смеси из-за достаточно высокой активности и селективности по продуктам раскрытия цикла и более низкой селективности к изомеризации и гидрокрекингу [11].

Предпринимались попытки использовать каталитические системы на основе неблагородных металлов [2, 12], однако наиболее активными и селективными до сих пор остаются катализаторы на основе благородных металлов. Среди них родий, рутений и платина являются наиболее активными, причем высокоселективными по отношению к линейным алканам оказались катализаторы на основе родия [6, 9].

Обычно в данной реакции применяются катализаторы на основе традиционных носителей, таких как цеолиты, пористые оксиды алюминия, кремния, титана [13—15] Сообщалось об успешном применении силикагеля SBA-15 [16]. В процессе реакции важную роль играют как кислотные центры носителя, так и металлические центры [17]. Сообщается, что кислотные центры средней силы способствуют процессу раскрытия кольца, изомеризации и крекингу [9, 18], но процесс крекинга играет значительную роль в том случае, когда в цеолите присутствуют сильные кислотные центры [18].

Целью данной работы являлась оценка влияния различных носителей на основе диоксида циркония, промотированных другими оксидами, на каталитическое поведение родийсодержащих катализаторов на их основе в модельной реакции раскрытия кольца циклогексана.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

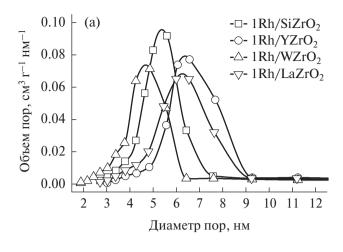
Материалы и методы. При приготовлении катализаторов использовались следующие материалы: коммерчески доступные носители фирмы Saint-Gobain:  $ZrO_2$  допированный  $SiO_2$  (далее  $SiZ-rO_2$ ) оксидом ландана ( $LaZrO_2$ ), иттрия ( $YZrO_2$ ), вольфрама ( $WZrO_2$ ), титана ( $TiZrO_2$ ). В качестве прекурсора Rh использовали ( $NH_4$ ) $_3$ RhCl $_6$ ×H $_2$ O производства фирмы Alfa Aesar, размер частиц катализатора составлял 0.25-0.5 мм.

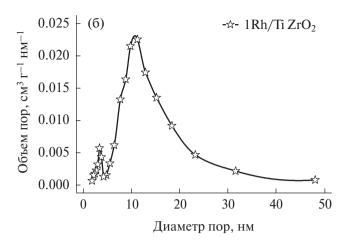
Нанесение Rh проводили методом пропитки избытком раствора указанной соли в дистиллированной воде для получения образцов с соотношением  $m_{\rm Rh}/(m_{\rm Rh}+m_{\rm носитель})=0.01$ . Затем полученные образцы сушили при 90 °C в течение 3 ч и прокаливали при 550 °C в течение 4 ч. Перед каталитическими испытаниями образцы восстанавливали водородом в реакторе (50 мл/мин, p=40 атмосфер, 450 °C) в течение 3 ч. Полученные образцы обозначены как 1Rh/XZrO<sub>2</sub>, где X— допирующий компонент (La, Y, W, Ti).

Анализ текстурных характеристик катализаторов проводили путем анализа изотерм адсорбции-десорбции  $N_2$ , измеренных при 77 К на приборе ASAP 2020 Plus (Micromeritics, США). Для определения удельной площади поверхности и пористости по изотермам адсорбции-десорбции использовались методы БЭТ, БДХ и метод t-графика. Перед адсорбцией  $N_2$  образцы вакуумировали при 300 °C при давлении  $10^{-5}$  Торр в течение 4 ч.

СЭМ-микрофотографии и ЭДС-спектры были получены с помощью электронного микроскопа LEO EVO 50 XVP (Karl Zeiss) с энергодисперсионным спектрометром INCA-Energy 350 (Oxford Instruments).

DRIFT-спектры регистрировали на спектрометре NICOLET Protege 460, оснащенном приставкой диффузного отражения, разработанной в Институте органической химии имени Н.Д. Зелинского [3], при комнатной температуре. Диапазон волновых чисел составлял 6000—400 см<sup>-1</sup> с шагом 4 см<sup>-1</sup>. Количество спектров составляло 500 для получения соответствующего отношения сигнал/шум. Перед регистрацией спектров образцы нагревали до 400 °C и выдерживали при давлении 10<sup>-3</sup> Торр в течение 2 ч, скорость нагрева составляла 5 °C/мин. В качестве молекулы-зонда использовали CD<sub>3</sub>CN. Адсорбцию CD<sub>3</sub>CN проводили при комнатной температуре





**Рис. 1.** Распределение пор по размерам для нанесенных катализаторов: a)  $1Rh/SiZrO_2$ ,  $1Rh/YZrO_2$ ,  $1Rh/WZrO_2$ ,  $1Rh/LaZrO_2$ ; б)  $1Rh/TiZrO_2$ .

и давлении насыщенных паров 96 Торр. Интенсивности полос поглощения определялись в единицах Кубелки—Мунка. В качестве стандарта использовали порошок  $CaF_2$ . Регистрация и обработка спектров проводились с помощью программы OMNIC.

Рентгеновскую дифракцию проводили на образцах после прокаливания, использовали дифрактометр ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific) с излучением Си  $K_a$  со скоростью сканирования  $1.2^\circ$  в минуту в диапазоне  $10<20<70^\circ$ . Для идентификации использовали данные базы ICCD.

Каталитическую реакцию раскрытия кольца циклогексана проводили при температурах в интервале 275—350 °С и давлении 40 атм. Реакционная смесь состояла из 0.0170 мл/мин жидкого циклогексана (испаряемого в реакторе) и водорода (50 мл/мин). Загрузка катализатора составляла 0.3 см<sup>3</sup>. Состав реакционной смеси анализировали в режиме online с помощью газового хроматографа «Хроматэк Кристалл 5000» с пламенно-ионизационным детектором, оснащенным колонкой ZB-1 60 м × 0.32 мм. Селективность по h-гексану (S) рассчитывали по формуле:  $S = n_{n$ -гексан / ( $n_{n$ -гексан +  $\Sigma n_i$ ), где  $n_i$  — количество молей каждого продукта реакции, исключая h-гексан.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Низкотемпературная адсорбция-десорбция  $N_2$ 

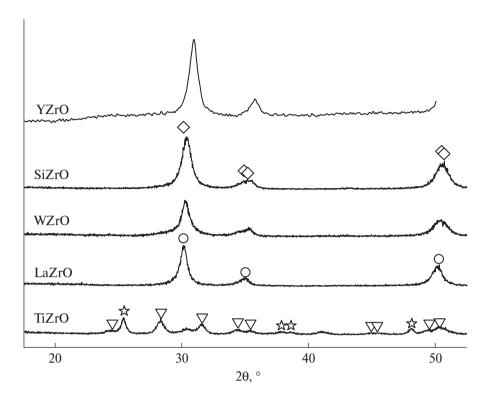
Результаты низкотемпературной адсорбциидесорбции  $N_2$  (рис. 1) показали, что все образцы

**Таблица 1.** Текстурные характеристики катализаторов с 1 мас. % Rh, полученные методами БДХ и БЭТ

| •                      | F   |  |   |  |
|------------------------|---|--|---|--|
| Образец                | $A_{\mathrm{E} \ni \mathrm{T}}, \ \mathrm{M}^2 \Gamma^{-1}$ | $V_{\text{общ}}, \\ \text{cm}^3 \Gamma^{-1}$ | $V_{\text{мезо}},$ $\text{cm}^3\Gamma^{-1}$ |  |
| 1Rh/SiZrO <sub>2</sub> | 121   | 0.25   | 0.25  |  |
| 1Rh/WZrO <sub>2</sub>  | 112   | 0.187  | 0.18  |  |
| 1Rh/LaZrO <sub>2</sub> | 101   | 0.23   | 0.22  |  |
| 1Rh/YZrO <sub>2</sub>  | 97  | 0.22   | 0.22  |  |
| 1Rh/TiZrO <sub>2</sub> | 87  | 0.28   | 0.27  |  |

носителей имеют близкие и относительно большие удельные площади поверхности - около  $100 \text{ м}^2\Gamma^{-1}$ . В то же время пористость образцов различна и уменьшается в следующем порядκe: 1Rh/TiZrO<sub>2</sub> > 1Rh/SiZrO<sub>2</sub> > 1Rh/LaZrO<sub>2</sub> > $1Rh/YZrO_2 > 1Rh/WZrO_2$ . Все образцы, кроме 1Rh/TiZrO<sub>2</sub>, демонстрируют мономодальное распределение пор по размерам с максимумами распределения при 5-6 нм, в то время как 1Rh/TiZrO<sub>2</sub> имеет бимодальное распределение пор по размерам с двумя максимумами при 3 и 10 нм, причем само распределение по размерам оказалось гораздо более широким. Положение максимумов несколько увеличивается для образцов 1Rh/XZrO<sub>2</sub> в следующем порядке, где X: W > Si > La > Y.

Таким образом, за исключением  $1Rh/TiZrO_2$ , образцы катализаторов имеют близкие текстурные характеристики (табл. 1) и отличаются положением максимума мономодального распределения. Для образца  $1Rh/TiZrO_2$  наблюдается



**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов родийсодержащих катализаторов. Символами обозначены позиции рефлексов баз из базы ICDD:  $\nabla$  — бадделеит [00-037-1484],  $\Diamond$  — тетрагональный диоксид циркония [00-050-1089],  $\bigcirc$  — кубический диоксид циркония [00-049-1642],  $\updownarrow$  — анатаз [00-021-1272].

максимум в области еще больших пор, однако все поры также являются мезопорами (т.е. лежат в диапазоне диаметров 2—50 нм [19]).

Рентгенофазовый анализ. На дифрактограммах образцов родийсодержащих катализаторов (рис. 2) наблюдаются исключительно фазы, относящиеся к носителям. Допирующие добавки и родий не видны как отдельные фазы, за исключением оксида циркония с оксидом титана: в этом случае наблюдается образование фазы анатаза. Образцы с носителями  $ZrO_2$  и  $WZrO_2$  демонстрируют только широкие рефлексы фазы тетрагонального диоксида циркония, образец  $LaZrO_2$  — фазу кубического диоксида циркония, а образец  $TiZrO_2$  — фазы кубического диоксида циркония, бадделеита и анатаза, согласно базе данных ICDD.

Расчет размеров кристаллитов по уравнению Шеррера показывает их совпадение для образцов  $1Rh/SiZrO_2$  и  $1Rh/WZrO_2$  на 16 нанометрах, в то время как в образце с носителем, допированным оксидом лантана, размер кристаллитов был оценен в 20 нм.

В случае образцов, для которых допирующие добавки не демонстрируют рефлексы

индивидуальных фаз, частицы этих оксидов распределены по объему образца в виде аморфной фазы, возможно, с очень мелкими частицами. Можно предложить и другое объяснение, основанное на встраивании легирующих элементов в структуру оксида циркония, однако из-за большой ширины пиков утверждать этого достоверно нельзя.

СЭМ-РСМА. Все образцы носителей исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Для всех образцов поверхность частиц выглядит гомогенной, однако состав поверхности на различных участках для одного и того же образца несколько различается.

В энергодисперсионных спектрах (рис. 3) для образца оксида циркония обнаружено присутствие оксида кремния в небольших количествах. Мольное соотношение Zr/X, где X — второй компонент смешанного носителя, для исследованных поверхностей меняется следующим образом (усредненная величина):  $SiZrO_2(19.7) \approx YZrO_2(19.5) > LaZrO_2(12.0) > WZrO_2(11.0) > TiZrO_2(0.8)$ . Таким образом, образцы имеют различный поверхностный состав как по виду допирующего оксида, так и по его

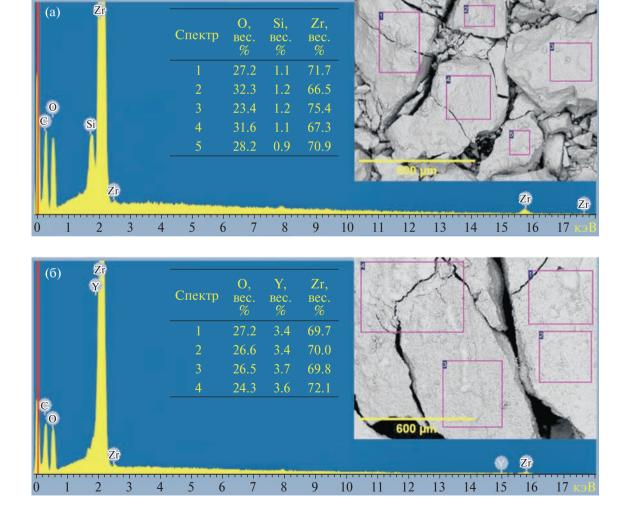
содержанию. В случае образца, где вторым компонентом является оксид титана, наблюдаемое его количество на поверхности превышает количество оксида циркония.

 $\it UK$ -спектроскопия диффузного отражения. Все образцы нанесенных родийсодержащих катализаторов были исследованы методом  $\it UK$ -спектроскопии диффузного отражения с использованием дейтерированного ацетонитрила в качестве тестовой молекулы. Спектры образцов после термовакуумной обработки, после адсорбции  $\it CD_3CN$  и разностные кривые представлены на рис. 4. Во всех случаях наблюдается наличие нескольких полос поглощения; отнесение полос к конкретным типам связей приведено в табл. 2.

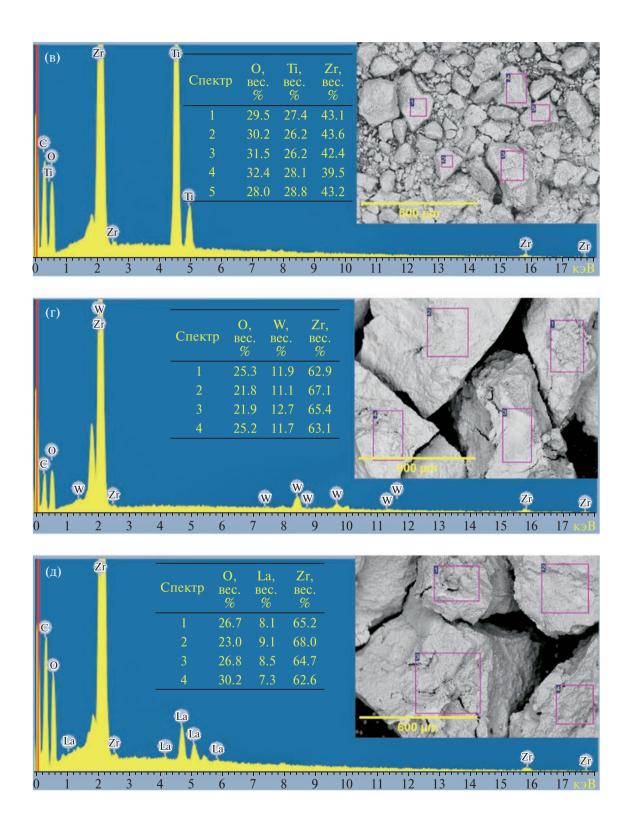
Анализ спектров образцов до и после адсорбции дейтероацетонитрила показывает, что для всех образцов, за исключением 1Rh/ZrO<sub>2</sub>,

сдвига полос поглощения при адсорбции ацетонитрила-d3 не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии бренстедовской кислотности. В случае образца  $1 \text{Rh}/\text{ZrO}_2$  в спектре появляется новая широкая полоса с максимумом при  $3550 \text{ cm}^{-1}$  и, таким образом, наблюдается сдвиг частоты колебания OH-группы при адсорбции  $CD_3CN$ , равный  $215 \text{ cm}^{-1}$ , характерный для слабых бренстедовских кислотных центров. Однако в спектре не обнаружена полоса в районе частот колебаний C=N-связи, характерных для этих центров. Присутствие колебаний связи Si-OH согласуется с данными PCMA о наличии в образце  $ZrO_2$  небольших количеств  $SiO_2$ .

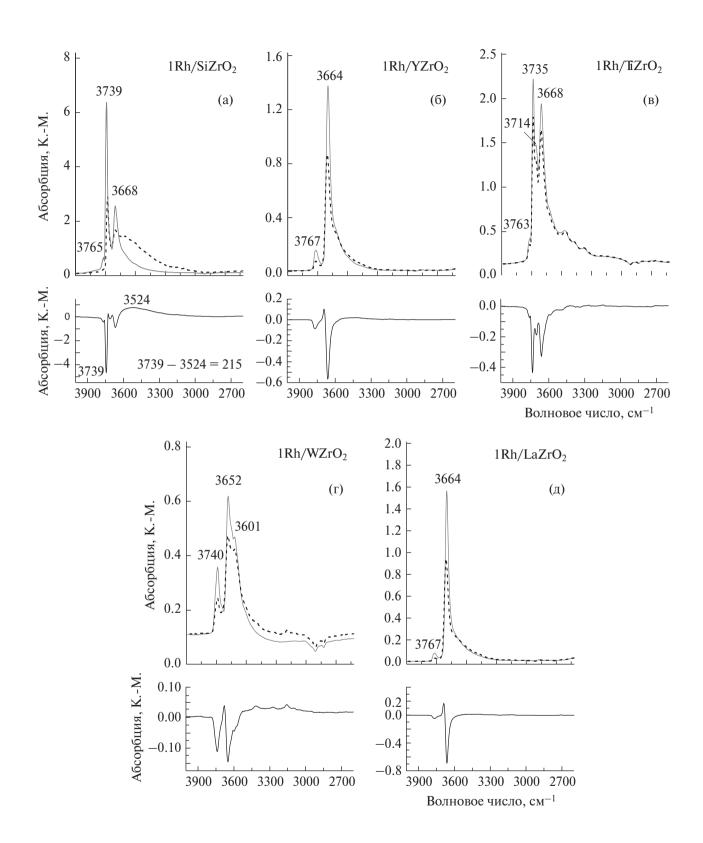
На рис. 5 приведены ИК-спектры диффузного отражения в области частот валентных колебаний СN связей в  $CD_3CN$ . Для всех образцов наблюдается уменьшение полосы ~2300 см $^{-1}$ , характерной для этих колебаний, при



**Рис. 3 (начало).** Энергодисперсионные спектры, микрофотографии СЭМ и элементный состав по областям для образцов носителей на основе диоксида циркония:  $SiZrO_2$  (a),  $YZrO_2$  (б),  $TiZrO_2$  (в),  $WZrO_2$  (г),  $LaZrO_2$  (д).



**Рис. 3 (окончание).** Энергодисперсионные спектры, микрофотографии СЭМ и элементный состав по областям для образцов носителей на основе диоксида циркония:  $SiZrO_2(a)$ ,  $YZrO_2(6)$ ,  $TiZrO_2(B)$ ,  $WZrO_2(r)$ ,  $LaZrO_2(\pi)$ .

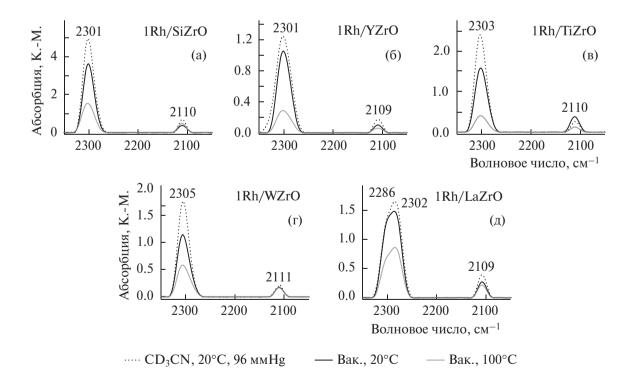


**Рис. 4.** ИК-спектры диффузного отражения образцов катализаторов:  $1Rh/SiZrO_2$  (a),  $1Rh/YZrO_2$  (б),  $1Rh/TiZrO_2$  (в),  $1Rh/WZrO_2$  (г),  $1Rh/LaZrO_2$  (д) в области гидроксильных групп. Сплошные линии — после вакуумной обработки при 400 °C, пунктирные линии — после адсорбции  $CD_3CN$ . Нижний ряд — разностные кривые.

Таблица 2. Отнесение полос в ИК-спектрах диффузного отражения в области ОН-групп

|                        | ,                                    |  |                                 |
|------------------------|--------------------------------------|--|---------------------------------|
| Образец                | Частота,<br>см <sup>-1</sup>         | Тип связи  | Ссылки                          |
| 1Rh/SiZrO <sub>2</sub> | 3765<br>3739<br>3668                 | $Zr^{4+}$ -OH линейные изолированные Si-OH изолированные ( $Zr^{4+}$ ) $_{2;3}$ -OH мостиковые или Si-OH-группы, связанные водородной связью         | [20–25]<br>[20, 26–32]          |
| 1Rh/YZrO <sub>2</sub>  | 3767<br>3664                         | $Zr^{4+}$ —OH линейные изолированные $(Zr^{4+})_{2;3}$ —OH мостиковые *  | то же                           |
| 1RhTiZrO <sub>2</sub>  | 3763<br>3735<br>3714 (плечо)<br>3668 | $Zr^{4+}$ —ОН линейные изолированные $Zr^{4+}$ —ОН изогнутые изолированные $Ti^{4+}$ —ОН линейные суперпозиция мостиковых ОН-групп $ZrO_2$ , $TiO_2$ | [20-22, 25, 33-35]              |
| 1Rh/WZrO <sub>2</sub>  | 3740<br>3652<br>3601                 | ${ m Zr^{4+}-OH}$ линейные изолированные OH-группы ${ m ZrO_2}$ мостиковые поверхностные OH-группы ${ m WO_3}$                                       | [20-22, 25, 33, 34]<br>[36, 37] |
| 1Rh/LaZrO <sub>2</sub> | 3767<br>3664                         | 3767 суперпозиция поверхностных ОН-групп ZrO <sub>2</sub>  |                                 |

<sup>\*</sup> Обе полосы могут являться суперпозицией поверхностных ОН-групп  $ZrO_2$  и  $Y_2O_3$  (для оксида иттрия ОН-группы находятся в диапазоне 3706—3675 см $^{-1}$  [21, 37, 41, 42]).



**Рис. 5.** ИК-спектры диффузного отражения образцов родийсодержащих катализаторов:  $1Rh/SiZrO_2$  (a),  $1Rh/YZrO_2$  (б),  $1Rh/TiZrO_2$  (в),  $1Rh/WZrO_2$  (г),  $1Rh/LaZrO_2$  (д) в условиях адсорбции-десорбции  $CD_3CN$  (96 ммHg) (точечная линия), вакуумированных при 20 °C (черная кривая) и при 100 °C (серая кривая).

| mineral mark works out that the epithelians of increases the fraction of the southern described in the first section of the fraction of the first section of |                              |   |  |                    |
|--|------------------------------|---|--|--------------------|
| Образец  | Частота,<br>см <sup>-1</sup> | Голубой сдвиг, см <sup>-1</sup>                           | Отнесение  | Ссылки             |
| 1Rh/SiZrO <sub>2</sub>   | 2301                         | 48  | ЛКЦ (координационно-<br>ненасыщенные катионы Zr <sup>4+</sup> )        | [20, 32, 41]       |
| 1Rh/YZrO <sub>2</sub>  | 2301                         | 48  | ЛКЦ (координационно-<br>ненасыщенные катионы $Zr^{4+}$ и $Y^{3+}$ )    | [20, 32, 41]       |
| 1RhTiZrO <sub>2</sub>  | 2303                         | 50  | ЛКЦ (координационно-<br>ненасыщенные катионы $Zr^{4+}$ и $Ti^{4+}$ )   | [20, 26, 32]       |
| 1Rh/WZrO <sub>2</sub>  | 2305                         | 52  | ЛКЦ (координационно-<br>ненасыщенные катионы Zr <sup>4+</sup> )        | [20, 32]           |
| 1Rh/LaZrO <sub>2</sub>   | 2286<br>2305<br>(плечо)      | 33<br>(на La <sup>3+</sup> )<br>52 (на Zr <sup>4+</sup> ) | * ЛКЦ (координационно-<br>ненасыщенные катионы $Zr^{4+}$ и $La^{3+}$ ) | [20, 32,<br>44–48] |

**Таблица 3.** Сдвиги полос валентных колебаний CN-групп при взаимодействии с  $CD_3CN$  и голубой сдвиг валентных колебаний п  $C^oN$  по сравнению с частотой в газовой фазе (2253 см $^{-1}$ ) [43]

Обозначения: ЛКЦ — льюисовские кислотные центры. Полоса при  $2110 \text{ см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям C-D-связей в  $CD_3$ -группе. \* Отнесение обосновано в том числе отсутствием сдвига в спектре колебаний OH-групп (рис. 4, табл. 2).

вакуумировании при комнатной температуре. Также данная полоса сохраняется при вакуумировании образцов при нагревании до 100 °C. Отнесение частот к кислотным центрам представлено в табл. 3.

Все образцы демонстрируют присутствие лью-исовских кислотных центров одинаковой силы (с учетом шага регистрации спектров 4 см $^{-1}$ ). Сдвиг полосы  $\delta$  C=N на образцах также отличается незначительно и составляет 48–52 см $^{-1}$ .

#### Каталитические испытания

Все нанесенные катализаторы на основе родия были изучены в реакции раскрытия кольца циклогексана; результаты приведены на рис. 6. По конверсии циклогексана образцы образуют следующий ряд по убыванию:  $1Rh/LaZrO_2 > 1Rh/YZrO_2 > 1Rh/SiZrO_2 > 1Rh/WZrO_2 > 1Rh/TiZrO_2$ . По селективности по *н*-гексану значительно лучше других проявил себя образец  $1Rh/TiZrO_2$ . Следующим, но значительно менее селективным является образец  $1Rh/SiZrO_2$ . Сравнение образцов с точки зрения получаемого выхода *н*-гексана показывает, что наиболее перспективным в этом отношении является образец  $1Rh/SiZrO_2$ .

Таким образом, несмотря на то что наибольшую селективность по целевому продукту

показывает образец  $1Rh/TiZrO_2$ , из-за низкой конверсии циклогексана выход по *н*-гексану оказывается небольшим. В области более высоких температур соотношение производительностей образцов меняется, и при 350 °C наибольший выход демонстрирует образец  $1Rh/TiZrO_2$ , что обусловлено ростом конверсии при умеренном падении селективности по *н*-гексану.

#### ВЫВОДЫ

В рамках подходов к решению проблемы низких цетановых чисел смесей легкого газойля и дизеля путем раскрытия колец циклических углеводородов была синтезирована серия родиевых катализаторов с 1 масс. % родия. При этом варьировали состав носителей: использовали смешанные коммерчески доступные носители фирмы Saint Gobain на основе диоксида циркония. Изучены их текстурные характеристики методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, при этом показано, что удельная поверхность образцов убывает в следующем ряду:  $1Rh/SiZrO_2 > 1Rh/WZrO_2 > 1Rh/LaZrO_2 > 1Rh/$  $YZrO_2 > 1Rh/TiZrO_2$ . При этом даже на образцах с наименьшей удельной поверхностью ее величины остаются достаточно большими: все образцы имеют поверхности в диапазоне  $90-120 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ . По данным рентгеноспектрального микроанализа поверхности мольное соотношение Zr/X,

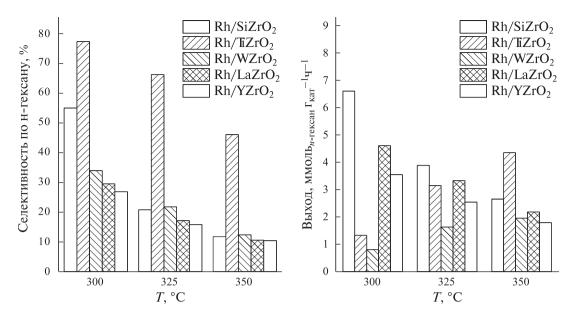


Рис. 6. Результаты каталитических испытаний нанесенных родиевых катализаторов с различными носителями в реакции раскрытия циклогексана в н-гексан.

где X – второй компонент смешанного носите- 5. ля, для исследованных поверхностей меняется следующим образом (усредненная величи- 6. Kustov L.M., Vasina T.V., Masloboishchikova O.V. на):  $SiZrO_2(19.7) \approx YZrO_2(19.5) > LaZrO_2(12.0) >$  $WZrO_2(11.0) > TiZrO_2(0.8)$ . По итогам изучения каталитических зависимостей в реакции раскрытия циклогексана в н-гексан катализатор Rh/TiZrO<sub>2</sub> является наиболее селективным по отношению к *н*-гексану (77 %) при 300 °C. Образец Rh/SiZrO<sub>2</sub> оказался наиболее продуктивным по отношению к н-гексану: достигну- 9 тый выход составил 6.6 ммоль<sub>*н*-гексана</sub>  $\Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ .

# ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы благодарны Министерству науки и высшего образования Российской Федерации за финансовую поддержку исследований (Соглашение № 075-15-2023-585).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lu Y., Shao M., Zheng C. et al. // Atmos. Environ. 2020. V. 231. P. 117536.
- 2012. V. 286. P. 62.
- Wei Y.-J., Zhang Y.-J., Zhu X.-D. et al. // Appl. Sci. 2022. V. 12. № 7. P. 3549.
- V. 249. P. 1.

- McVicker G.B., Daage M., Touvelle M.S. et al. // J. Catal. 2002. V. 210. № 1. P. 137.
- et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2000. V. 130. P. 227.
- Vasina T.V., Masloboishchikova O.V., Khelkovskaya-Sergeeva E.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. № 2. P. 242.
- Masloboishchikova O.V., Vasina T.V., Khelkovskaya-Sergeeva E.G. et al. // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. № 2. P. 237.
- Kartavova K.E., Mashkin M.Y., Kostin M.Y. et al. // Nanomaterials. 2023. V. 13. № 5. P. 936.
- 10. Calemma V., Ferrari M., Rabl S., Weitkamp J. // Fuel. 2013. V. 111. P. 763.
- 11. Liu Y.J., Liang Z.H., Liu X., Yuan L.J. // Ranliao Huaxue Xuebao / Journal Fuel Chem. Technol. 2022. V. 50. № 5. P. 576.
- 12. Chandra Mouli K., Dalai A.K. // Appl. Catal. A Gen. 2009. V. 364. P. 80.
- 13. Vicerich M.A., Benitez V.M., Especel C. et al. // Appl. Catal. A Gen. 2013. V. 453. P. 167.
- 14. Zhu X., Zhou Q., Xia Y. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2021. V. 32. № 16. P. 21511.
- Moraes R., Thomas K., Thomas S. et al. // J. Catal. 15. Zhu X., Wang J., Yang D. et al. // RSC Adv. 2021. V. 11. № 44. P. 27257.
  - 16. Mouli K.C., Choudhary O., Soni K., Dalai A.K. // Catal. Today. 2012. V. 198. № 1. P. 69.
- Guan C., Zhai J., Han D. // Fuel. Elsevier. 2019. 17. Kustov L.M., Stakheev A.Y., Vasina T.V. et al. // Studies in Surface Science and Catalysis. 2001. V. 138. P. 307.

- A. 2020. V. 94. № 2. P. 317.
- 19. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al. // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. № 9-10. P. 1051.
- 20. Hadjiivanov K. // Adv. Catal. 2014. V. 57. P. 99.
- 21. Köck E.M., Kogler M., Götsch T. et al. // Dalt. Trans. 2017. V. 46. № 14. P. 4554.
- 22. Ouyang F., Kondo J.N., Maruya K., Domen K. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. V. 92. № 22. P. 4491.
- 23. Tsyganenko A.A., Filimonov V.N. // Spectrosc. Lett. 1972. V. 5. № 12. P. 477.
- 24. Tsyganenko A.A., Filimonov V.N. // J. Mol. Struct. 1973. V. 19. № 2. P. 579.
- 25. Ivanov A. V., Kustov L.M. // Russ. Chem. Bull. 2000. V. 49. № 1. P. 39.
- 26. Medin A.S., Borovkov V.Y., Kazansky V.B. et al. // Zeolites. 1990. V. 10. № 7. P. 668.
- 27. Dessau R. // J. Catal. 1987. V. 104. № 2. P. 484.
- 28. Knözinger H., Huber S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1998. V. 94. № 15. P. 2047.
- 29. Pelmenschikov A.G., van Santen R.A., Janchen J., Meijer E. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 42. P. 11071.
- 30. Bräuer P., Ng P.L., Situmorang O. et al. // RSC Adv. 2017. V. 7, № 83. P. 52604.
- 31. *Kustov L.M.* // Top. Catal. 1997. V. 4. № 1–2. P. 131.
- 32. Davydov A. Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces. Wiley Interscience Publ. Wiley, 2003. 466 p.
- 33. *Jung K.-D.*, *Bell A.T.* // J. Catal. 2000. V. 193. № 2. P. 207.

- 18. Kustov L.M., Kustov A.L. // Russ. J. Phys. Chem. 34. Tsyganenko A.A., Filimonov V.N. // Spectrosc. Lett. 1972. V. 5. № 12. P. 477.
  - 35. Ivanov A.V., Kustov L.M., Kazanskii V.B. // Kinet. Catal. 1997. № 38. P. 432.
  - 36. Gotić M., Ivanda M., Popović S., Musić S. // Mater. Sci. Eng. B. 2000. V. 77. № 2. P. 193.
  - 37. Marikutsa A., Yang L., Rumyantseva M. et al. // Sensors Actuators B Chem. 2018. V. 277. P. 336.
  - 38. Manoilova O.V., Podkolzin S.G., Tope B. et al. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 40. P. 15770.
  - 39. Sperling B.A., Maslar J.E., Ivanov S.V. // J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 2018. V. 36. № 3. P. 031513.
  - 40. Nieminen M., Putkonen M., Niinistö L. // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 174. № 2. P. 155.
  - 41. Kannan S.K., Sundrarajan M. // Bull. Mater. Sci. 2015. V. 38. № 4. P. 945.
  - 42. Hadjiivanov K.I., Panayotov D.A., Mihaylov M.Y. et al. // Chem. Rev. 2021. V. 121. № 3. P. 1286.
  - 43. Purcell K.F., Drago R.S. // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 5. P. 919.
  - 44. Chakarova K., Strauss I., Mihaylov M. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2019. V. 281. P. 110.
  - 45. Ragon F., Campo B., Yang Q. et al. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 7. P. 3294.
  - 46. Guillerm V., Ragon F., Dan-Hardi M. et al. // Angew. Chemie. Int. Ed. 2012. V. 51. № 37. P. 9267.
  - 47. Fu G., Bueken B., De Vos D. // Small Methods. 2018. V. 2. № 12. P. 1.
  - 48. Devic T., Wagner V., Guillou N. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2011. V. 140. № 1. P. 25.

# — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ —

УДК 638.162+ 547.466.23+66.096.4

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНА $Cu^{2+}$ С L-АМИНОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2024 г. Г. Б. Эшова $^a$ , \*, Д. А. Давлатшоева $^b$ , Ф. Мираминзода $^a$ , М. Рахимова $^b$ 

<sup>а</sup>Научно-исследовательский институт ТНУ, Душанбе 734025, Таджикистан

ьТаджикский национальный университет, ТНУ, Душанбе 734025, Таджикистан

\*e-mail: eshova81@mail.ru

Поступила в редакцию 08.06.2023 После доработки 26.10.2023 Принята к публикации 30.10.2023

Исследован процесс комплексообразования в гетерогенной системе  $Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H_2O$  классическим методом окислительного потенциала Кларка—Никольского при температуре 298.15 К при ионной силе раствора 1.0 моль/л. Установлено, что в этой системе образуются следующие координационные соединения:  $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ ;  $[CuHL(H_2O)_3]^{2+}$ ;  $[Cu(HL)(OH)(H_2O)_2]^+$ ;  $[Cu(OH)_2(H_2O)_2]^0$ ;  $[Cu(HL)(L)(H_2O)_2]^+$ . Процесс комплексообразования протекает в достаточно широком интервале от рН 1.0 до 8.8. Методом последовательного приближения (итерации) окислительной функции рассчитаны константы образования комплексов, определены области их доминирования, максимальные степени накопления, построены диаграммы их распределения от рН.

*Ключевые слова*: ЭДС, комплексы, медь(II), L-аланин, итерация, константы образования, мольные доли, области существования, диаграммы распределения.

DOI: 10.31857/S0044453724040055, EDN: QFGMNZ

#### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время успешно развивается биокоординационная химия, которая изучает взаимодействие между биологически активными «металлами жизни» и активными лигандами, например аминокислотами и пептидами. Аминокислоты широко используются как пищевые добавки, компоненты кормов для животных, лекарственные средства.

Наибольшее биологическое значение имеют α-аминокислоты. Они представляют собой структурные элементы многих природных соединений, главным образом белков. L-аланин представляет собой заменимую аминокислоту, играет большую роль в обмене азотистых соединений, участвует в стабилизации структуры за счет гидрофобных взаимодействий, формировании L-спирали. Соединения аминокислот с металлами представляют интерес с точки

зрения их возможного биологического значения и применения в медицинских целях. Значения характеризующие кислотные свойства карбоксильной группы аланина —  $pK_{a1} = 2.34$ ; характеризующие кислотность аминогруппы —  $pK_{a2} = 9.60$ , изоэлектрическая точка (pH) — 6.11 [1, 2].

Медь имеет весьма богатую координационную химию. Синтезированные комплексы меди известны в степенях окисления от 0 до +4. Медь — важная составная часть металлопротеидов, регулирующих окислительно-восстановительные реакции клеточного дыхания. Показано, что комплексные соединения меди с аминокислотами обладают значительно большей биологической доступностью, чем неорганические соли меди [3, 4].

В настоящей работе процессы комплексообразования в системе Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H<sub>2</sub>O изучены методом оксредметрии при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 1.0 моль/л (NaNO<sub>3</sub>).

Этот метод является высокочувствительным, недорогим и простым в выполнении эксперимента. Поэтому с его использованием изучены процессы комплексообразования переходных металлов в водных растворах карбоновых кислот и аминокислот при различных концентрационных параметрах [5, 6].

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие реактивы: Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> марки «х.ч.», NaNO<sub>3</sub> марки «ч.д.а.», HNO<sub>3</sub> готовился из фиксанала. Аланин марки «ч.д.а.» применялся без дополнительной очистки. Концентрация гидроксида натрия определялась методом прямого титрования 0.1 М раствором соляной кислоты в присутствии индикатора фенолфталеина [7].

Рабочий медный электрод был приготовлен из меди марки «ос.ч.». Концентрацию раствора нитрата меди(II) устанавливали йодометрическим методом [8].

Для проведения оксредметрических измерений были использованы гальванические элементы, составленные сочетанием трех электродов:

- 1) медный амальгамированный электрод первого рода и насыщенный хлорсеребряный электрод второго рода для измерения ЭДС-цепи;
- 2) насыщенный хлорсеребряный стеклянный для измерения рН среды.

Постоянство ионной силы достигалась добавлением рассчитанных количеств нитрата натрия и гидроксида натрия.

Первый раствор готовился следующим образом: добавлялись в 25 мл колбы определенные количества растворов L-аланина, нитрата меди(II), нитрата натрия и до метки водой. Таким же способом готовился второй рабочий раствор, отличающийся от первого тем, что в данном растворе добавлялось рассчитанное количество нитрата натрия и гидроксида натрия, т.е. по значению рН согласно формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum \left( C_i Z_i^2 \right). \tag{1}$$

Ионная сила рассчитывалась согласно уравнению (1). Затем, титруя первый раствор, вторым измерялись значения E гальванического элемента. Равновесным значением E считалось то, которое не изменялось в течение 2-3 минут.

Для амальгамирования поверхность медного электрода шлифовалась тонкой наждачной бумагой, промывалась дистиллированной водой. Подготовленная таким образом поверхность медного электрода амальгамировалась погружением его на некоторое время в чистую ртуть, находящуюся в сосуде. Оставшиеся на медной пластинке капли ртути растирали фильтровальной бумагой до тех пор, пока амальгама меди не покрывала равномерно всю поверхность. Ртуть, применяемая для амальгамирования, периодически очищалась методом фильтрации и декантации 0.5 %-ной азотной кислотой и водой.

Калибровка медного электрода с целью проверки его подчинения уравнению Нернста заключается в измерении ЭДС первого гальванического элемента в серии растворов, содержащих нитрат меди(II) различной концентрации.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

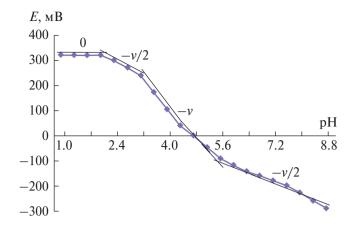
Реакцию комплексообразования меди (II) со всеми формами аланина с учетом гидролиза можно представить уравнением:

$$\begin{split} q \left[ \text{Cu} \left( \text{H}_2 \text{O} \right)_4 \right]^{2+} &+ l \text{H}_5 \text{L} + k \text{H}_2 \text{O} = \\ &= \left[ \text{Cu}_q \left( \text{H}_5 \text{L} \right)_l \left( \text{OH} \right)_k \left( \text{H}_2 \text{O} \right)_j \right]^{2q-k-ls} + \\ &+ k \text{H}_3 \text{O}^+ + j \text{H}_2 \text{O}, \end{split} \tag{2}$$

где q — ядерность комплексов меди(II), l — число лигандов (L $^-$ ), k — число координированных ОН $^-$ -групп, j — число координированных молекул воды, s — число протонов в комплексе.

С учетом уравнения (2) и выражения констант равновесия уравнение электродвижущей силы для гальванического элемента имеет вид [9]:

$$E = E^{0} + \frac{v}{2} \lg C_{0x} + \frac{v}{2} \lg \sum_{q=1}^{2} \sum_{s=0}^{2} \sum_{l=0}^{2} \sum_{k=0}^{2} q \beta_{qslk}^{\frac{1}{q}} \times \left(3\right) \times G_{qslk}^{\frac{q-1}{q}} \left[H_{s} L^{n-}\right]_{q}^{\frac{1}{q}} h^{-\frac{k}{q}},$$



**Рис. 1.** Зависимости ЭДС (E, мВ) системы Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H<sub>2</sub>O от рН при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 1.0;  $C_{\text{Cu}}^{2+}$ = 0.001,  $C_{\text{I}}$  = 0.01 моль/л.

где  $C_{\rm ox}$  — концентрация восстановленной формы, q — число атомов окисленной формы, s — число водородных ионов, l — число атомов лиганда, k — число гидроксильных групп,  ${\rm H}$  — обозначение атома водорода,  ${\rm L}$  — обозначение лиганда, n — ступени ионизации лиганда,  $G_{qslk}$  — равновесная концентрация координационного соединения;  ${\rm B}_{qslk}$  — константа образования этих соединений; h — активность ионов водорода, v = 2.303RT/F (25 °C, v = 59 мВ).

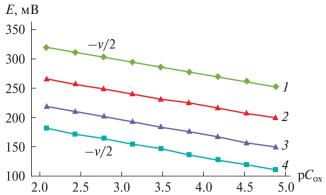
В соответствии с методикой экспериментов [10, 11] вначале были получены зависимости ЭДС (E, мВ) системы от рН (рис. 1).

Частная производная зависимости ЭДС-рН будет иметь вид:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH}\right)_{pC_{\text{ox, pC}_{I}}} = -\frac{v}{2} \left(\frac{sl+k}{q}\right). \tag{4}$$

Согласно теории метода оксредметрии [11], последовательное формирование линейных участков с тангенсами углов наклона, равными 0, -v/2, -v, -v/2, свидетельствует о ступенчатом комплексообразовании Cu(II). Зависимость ЭДС (E, мВ) системы от рН показала, что процесс комплексообразования протекает ступенчато в очень широком интервале рН — от 1.0 до 8.8.

Ядерность (q) образующегося координационного соединения устанавливалась из анализа экспериментальной зависимости ЭДС (E, MB) гальванического элемента от показателя



**Рис. 2.** Зависимости ЭДС (E, мВ) от р $C_{\rm ox}$  для системы  $Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H_2O$  при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 1.0;  $C_{\rm Cu}^{2+}=0.001; C_{\rm L}=0.01$  моль/л. Кривые относятся к рН: 1.60 (I), 3.50 (I), 5.50 (I), 8.40 (I).

концентрации ионов  $Cu^{+2}$  (р $C_{ox} = -lgC_{Cu}^{+2}$ ), которая представлена на рис. 2.

Угловой коэффициент данных линейных зависимостей равен -v/2. Согласно теории оксредметрии и уравнения частной производной

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{\text{ox}}}\right)_{pC_{\text{I,pH}}} = -\frac{v}{2q},\tag{5}$$

q=1, следовательно, можно сделать вывод об образовании при всех значениях рН исследуемых растворов одноядерных комплексов Cu(II).

Анализ частных производных зависимости ЭДС (E, мВ) гальванического элемента от показателя концентрации аланина р $C_{\rm I}$  (р $C_{\rm I}$ =  $-\lg C_{\rm I}$ ):

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_L}\right)_{pC_{\text{ox,pH}}} = \frac{vsl}{2q}$$
 (6)

позволил установить число протонированных лигандов (sl), входящих в состав комплексов Cu(II). На экспериментальных кривых зависимости E– $pC_L$ , которые представлены на рис. 3, формируется линейный участок с тангенсом угла наклона 0. Это свидетельствует об отсутствии комплексообразования с аланином в данных концентрационных условиях.

При увеличении концентрации аланина на данных зависимостях можно выделить линейные участки с угловыми коэффициентами +v/2 и +v. В соответствии с уравнением (6) при четко установленном значении q рассчитываются

| Наклон зависимо | C             |        |  |
|-----------------|---------------|--------|--|
| pH              | $pC_{ox}$     | $pC_L$ | Состав комплексов                                    |
| 0               | _             | _      | [Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>   |
| -v/2            | − <i>v</i> /2 | v/2    | [CuHL(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> |
| -v              | -v/2          | v      | [Cu(HL)(OH)(H2O)2]+                                  |
| − <i>v</i> /2   | −v/2          | _      | $[Cu(OH)_2(H_2O)_2]^0$                               |
| _v              | -v/2          | v      | [Cu(HL)(L)(H2O)2]+                                   |

**Таблица 1.** Стехиометрическая матрица равновесий системы Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala- $H_2O$  для комплексов Cu(II) при температуре 298.15 K и ионной силе раствора 1.0;  $C_{Cu}^{2+}$ = 0.001,  $C_{L}$ = 0.01 моль/л

численные значения sl. Установлено, что в интервале pH  $1.8 \div 6.0$  sl = 1, а при pH 8.5 sl = 2. Следовательно, можно сделать вывод о вхождении во внутреннюю координационную сферу комплекса одного и двух лигандов.

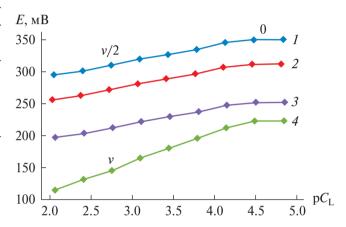
Численные значения тангенсов угла наклона экспериментальных кривых зависимостей ЭДС системы от концентрационных параметров составили основу стехиометрической матрицы (математической модели) имеющихся в растворе равновесий (табл. 1, рис. 1—3, формулы (4)—(6)).

Полный анализ данных стехиометрической матрицы и установленных составов соединений показал формирование в изученной системе координационных соединений комплексов Cu(II).

Далее по данным стехиометрической матрицы составляется химическая модель равновесий системы с численными значениями ядерности комплексных соединений металла, числом протонов в них, количеством координированных лигандов, гидроксильных групп -q, s, l и k соответственно (табл. 2). Химические модели могут быть использованы для составления компьютерных программ и расчета ионных равновесий.

Для вычисления значения констант устойчивости координационных соединений в исследуемой системе, а также определения интервалов рН их существования и подтверждения составов частиц использовался метод минимизации отклонений экспериментальных значений ЭДС от рассчитываемых. При этом  $b_{qslk}$  служили параметрами.

Для этой цели вначале рассчитывали экспериментальное значение окислительной функции  $f_9^0$  по данным зависимости ЭДС от pH раствора по уравнению:



**Рис. 3.** Зависимости ЭДС (E, мВ) от р $C_L$ для системы Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H $_2$ O при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 1.0. Кривые относятся к рН: 1.8 (I), 3.5 (I), 6.0 (I), 8.5 (I).

$$f_9^0 = \frac{1}{C_{\text{ox}}} 10^{\frac{\left(E - E^0\right)2}{v}}$$
 (7)

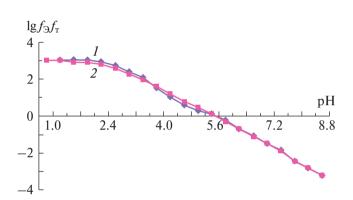
Окислительная функция  $f_3^0$  представляет собой сумму концентрации всех комплексных соединений, которые образуются в системе Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala- $H_2O$ . Затем рассчитывали теоретическое значение окислительной функции  $f_m^0$  с учетом всех возможных составов координационных соединений.

Исходя из предложенных составов координационных соединений, выражение для  $f_m^0$  имеет вил:

$$f_{\rm T}^0 = 1000h^3 / (h^3 + \beta_{1110}K_1C_{a1}h_2 + \beta_{1111}K_1C_{a1}h^2 + \beta_{1002}K_1^2C_{a1}^2h + \beta_{1120}K_1C_{a1}h).$$
(8)

| ()               |                | ZF - | I   | , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,                     | F F               | , - Cu, - L,                                  |
|------------------|----------------|------|-----|---|-------------------|---|
| Cu <sup>2+</sup> | H <sup>+</sup> | L-   | OH- | Состав комплексов   | $b_{qslk}$        | Фрагменты уравнений окислительного потенциала |
| q                | S              | l    | k   |   |                   | системы                                       |
| 1                | 1              | 1    | 0   | [CuHL(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>      | b <sub>1110</sub> | $v \lg(h^3 + b_{1110} K_1 C_{a1} h^2)$        |
| 1                | 1              | 1    | 1   | [Cu(HL)(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> | b <sub>1111</sub> | $vlg(h^3+b_{1111}K_1C_{a1}h^2)$               |
| 1                | 0              | 0    | 2   | $[Cu(OH)_2(H_2O)_2]^0$                                    | $b_{1002}$        | $vlg(h^3+b_{1002}K_1{}^2C_{a1}{}^2h)$         |
| 1                | 1              | 2    | 0   | [Cu(HL)(L)(H2O)2]+  | b <sub>1120</sub> | $vlg(h^3+b_{1120}K_1C_{a1}h)$                 |

**Таблица 2.** Химическая модель реакций образования координационных соединений в системе Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H<sub>2</sub>O при температуре 298.15 К и ионной силе раствора 1.0;  $C_{Cu}^{2+} = 0.001$ ;  $C_{I} = 0.01$  моль/л



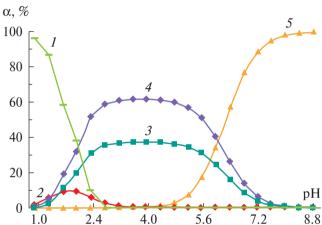
**Рис. 4.** Зависимости логарифмических значений экспериментальной  $-f_{\Im}^0(I)$  и теоретической  $-f_{T}^0(2)$  окислительной функций от pH для системы Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H $_{2}$ O при температуре 298.15 K, ионной силе раствора 1.0;  $C_{\mathrm{Cu}}^{2+}=0.001$ ;  $C_{\mathrm{L}}=0.01$  моль/л.

Численные значения окислительных функций представлены в табл. 3.

Зависимости логарифма теоретической и экспериментальной окислительной функции от рН (рис. 4) кривых 1 и 2, совпадение которых свидетельствует о достоверности результатов, т.е. они идентичны.

При максимальном приближении кривых зависимости  $f_{\Im}^0$  и  $f_{\upoldsymbol}^0$  от рН находятся значения констант образования, которые представлены в таблице модельных параметров (табл. 4). Все расчеты проводились на компьютере по программе Excel [12].

Обозначения:  $\Delta pH$  — область существования комплексов по шкале pH,  $\lg \beta_{qsl\kappa}$  — логарифм константы образования комплексов,  $\alpha$  — максимальная степень накопления.



**Рис. 5.** Зависимости степени накопления комплексов Cu(II) от pH для системы Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H<sub>2</sub>O при температуре 298.15 K, ионной силе раствора 1.0;  $C_{\text{Cu}}^{2+}$  = 0.001;  $C_{\text{L}}$  = 0.01 моль/л;  $I - [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $2 - [\text{Cu}\text{HL}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ,  $3 - [\text{Cu}(\text{HL})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^{+}$ ,  $4 - [\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ ,  $5 - [\text{Cu}(\text{HL})(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^{+}$ .

Вычисления заканчиваются определением конечного варианта мольных долей (степеней накопления) комплексных форм и построением кривой их распределения (рис. 5).

Мольные доли комплексных частиц в растворах с участием ионов окисленной  $a^{\theta}_{qslk}$  формы металла вычисляются с помощью уравнения:

$$\alpha_{qslk}^{o} = [\mathbf{M}_{q} \mathbf{H}_{s} \mathbf{L}_{l} (\mathbf{O} \mathbf{H})_{k}]^{q+} /$$

$$/ \sum_{q=1}^{1} \sum_{s=0}^{1} \sum_{l=0}^{2} \sum_{k=0}^{2} q \beta_{qslk}^{\frac{1}{q}} G_{qslk}^{\frac{q-1}{q}} [\mathbf{H}_{s} \mathbf{L}^{n-}]^{\frac{l}{q}} h^{\frac{-k}{q}}.$$
(9)

Из полученных расчетных данных и диаграммы распределения видно, что в сильнокислой

**Таблица 3.** Значения ЭДС, экспериментальной  $(f_{_9}^{\,0})$ , теоретической  $(f_m^{\,0})$  окислительной функций, их логарифмов в зависимости от pH для системы Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala-H $_2$ O при температуре 298.15 K, ионной силе раствора 1.0;  $C_{\mathrm{Cu}}^{\,\,2^+}=0.001$ ;  $C_{\mathrm{L}}=0.01$  моль/л. Значение кажущейся стандартной ЭДС  $(E^0)-320$  мВ

| pН  | Е, мВ | $f_{\mathfrak{I}}^{0}$ | $f_T^0$  | $\lg f_9^{0}$ | $\lg f_T^{0}$ |
|-----|-------|------------------------|----------|---------------|---------------|
| 1.0 | 320   | 1000                   | 9.61E+02 | 3.0           | 3.0           |
| 1.4 | 320   | 731.82                 | 9.29E+02 | 2.9           | 3.0           |
| 1.8 | 320   | 626.05                 | 8.67E+02 | 2.8           | 2.9           |
| 2.0 | 320   | 535.57                 | 7.55E+02 | 2.7           | 2.9           |
| 2.4 | 300   | 423.76                 | 5.82E+02 | 2.6           | 2.8           |
| 2.8 | 272   | 286.83                 | 3.78E+02 | 2.5           | 2.6           |
| 3.2 | 240   | 131.41                 | 2.04E+02 | 2.1           | 2.3           |
| 3.6 | 172   | 70.38                  | 9.62E+01 | 1.8           | 2.0           |
| 4.0 | 106   | 20.19                  | 4.17E+01 | 1.3           | 1.6           |
| 4.4 | 40    | 10.81                  | 1.73E+01 | 1.0           | 1.2           |
| 4.8 | 0     | 7.32                   | 7.03E+00 | 0.9           | 0.8           |
| 5.2 | -46   | 5.35                   | 2.83E+00 | 0.7           | 0.5           |
| 5.6 | -92   | 2.27                   | 1.13E+00 | 0.4           | 0.1           |
| 6.0 | -118  | 0.89                   | 4.52E-01 | -0.1          | -0.3          |
| 6.4 | -144  | 0.35                   | 1.80E-01 | -0.5          | -0.7          |
| 6.8 | -160  | 0.13                   | 7.17E-02 | -0.9          | -1.1          |
| 7.2 | -180  | 0.054                  | 2.85E-02 | -1.3          | -1.5          |
| 7.6 | -200  | 0.0096                 | 1.13E-02 | -2.0          | -1.9          |
| 8.0 | -228  | 0.0044                 | 4.46E-03 | -2.4          | -2.4          |
| 8.4 | -260  | 0.0028                 | 1.75E-03 | -2.6          | -2.8          |
| 8.8 | -340  | 0.0008                 | 6.86E-04 | -3.1          | -3.2          |

**Таблица 4.** Модельные параметры координационных соединений системы Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala- $H_2O$  при температуре 298.15 K, ионной силе раствора 1.0;  $C_{Cu}^{\ \ 2^+} = 0.001$ ;  $C_L = 0.01$  моль/л

| ΔрΗ     | Состав комплексов  | $\lg\!eta_{qsl\kappa}$ | α, % | рН  |
|---------|--|------------------------|------|-----|
| 1.0-3.2 | [CuHL(H2O)3]2+   | 2.30±0.02              | 9.96 | 2.0 |
| 1.4-7.6 | $[\mathrm{Cu}(\mathrm{HL})(\mathrm{OH})(\mathrm{H_2O})_2]^+$ | 0.59±0.01              | 37.3 | 3.2 |
| 1.4-8.0 | $[Cu(OH)_2(H_2O)_2]^0$                                       | -4.06±0.08             | 61.7 | 3.6 |
| 4.4-8.8 | [Cu(HL)(L)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>     | 8.95±0.08              | 99.7 | 8.8 |

области рН образуется комплекс состава  $[CuHL(H_2O)_3]^{2+}$  с константой образования  $2.30\pm0.02$ , затем формируется смешаннолигандный гидроксокомплекс состава  $[Cu(HL)(OH)(H_2O)_2]^+$ . Процесс гидролиза перебивает комплексообразование с HL, поэтому доля гидроксокомплекса получается больше, чем с чистым ионом аланина, хотя константа образования моноядерного комплекса больше, чем гидрокомплекса.

Таким образом, методом окислительного потенциала Кларка—Никольского изучены процессы образования координационных соединений Cu(II) в системе Cu(Hg)-Cu(II)-L-Ala- $H_2O$  при температуре 298.15 K, ионной силе раствора 1.0 моль/л. Показано, что процесс образования комплексных соединений происходит ступенчато, в широком интервале pH от 1.0 до 8.8. Формирование в системе комплексов состава:  $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ ;  $[CuHL(H_2O)_3]^{2+}$ ;  $[Cu(HL)(OH)(H_2O)_2]^+$ ;  $[Cu(OH)_2(H_2O)_2]^0$ ;  $[Cu(HL)(L)(H_2O)_2]^+$ . Составлены химические модели ионных равновесий, стехиометрическая матрица изученной системы и модельные параметры указанных комплексных соединений.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Работа выполнена в рамках проекта Научно-исследовательского института Таджикского национального университета.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Сыровая А.О., Шаповал Л.Г., Макаров В.А. и др. Аминокислоты глазами химиков, фармацевтов, биологов: в 2-х т. Том. 1. Х.: Щедра садиба плюс, 2014. С. 12–19.
- 2. *Якубке Х.Д*. Аминокислоты. Пептиды. Белки. М.: Мир, 1985. 456 с.
- 3. *Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н.* Медь. М.: Наука, 1990. 979 с.
- 4. *Кабиров Г.Ф., Кадыров Р.Г., Гильметдинов Б.М.* Химия и биогенные свойства 3*d*-элементов (Mn-Zn) и их комплексонатов. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2006. 112 с.
- 5. *Davlatshoeva J.A., Eshova G.B., Rahimova M.M. et al.* // American J. of Chemistry. 2017. 7(2). P. 58. DOI: 10.5923/j.chemistry.20170702.03.
- 6. Эшова Г.Б., Давлатшоева Д.А., Рахимова М. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 4. С. 525. DOI: 10.7868/S0044457X18040207.
- 7. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Пер. с франц. Лурье Ю.Ю. М.: Химия, 1965. 930 с.
- 8. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ: Книга вторая. Изд. 4-е, перераб. М.: Химия, 1976. 480 с.
- 9. *Ёрмамадова С.Г.* Термодинамическая характеристика реакций комплексообразования в системе Fe(III) Fe(II) дибазол вода: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Душанбе, 2006. 189 с.
- 10. *Clark W.M.* Oxidation-Reduktion Potentials of Organic Systems. Baltimore, The Williams and Wilkins Company. 1960. 584 p.
- 11. *Никольский Б.П.* Оксредметрия. Л.: Химия, 1975. 304 с.
- 12. *Уокенбах Д*. Формулы в Excel 2013. М.: Диалектика, 2019. 720 с.

2024

# — ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ —

УЛК 544.723

# ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ДИСПЕРСНОГО ЛЬДА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ФОНЕ КСІ

© 2024 г. В. И. Фелосеева а, б, \*

<sup>а</sup>Институт мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН, Якутск, Россия

<sup>6</sup>Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия

\*e-mail: vifgoreva@gmail.com

Поступила в редакцию 19.07.2023 После доработки 10.10.2023 Принята к публикации 12.10.2023

Исследовано сорбционное взаимодействие муравьиной, уксусной, монохлоруксусной, трихлоруксусной кислот с поверхностью дисперсного льда из водных растворов с фоновым электролитом KCl. Характер изотерм сорбции для всех кислот идентичен. Интегральные и дифференциальные формы кривых свидетельствуют, что при малых концентрациях кислоты переходят из раствора в квазижидкую пленку поверхности льда пропорционально концентрации. При повышении концентрации кислоты происходит подплавление твердой фазы льда, прилегающей к пленке, с увеличением сорбируемого количества вещества. Затем на поверхности частиц формируется адсорбционный слой органических молекул, препятствующий дальнейшей сорбции кислот.

Ключевые слова: дисперсный лед, квазижидкая пленка, сорбция, карбоновые кислоты.

DOI: 10.31857/S0044453724040069, EDN: QFFMTJ

В настоящее время достоверно известно, что на поверхности твердых веществ в области температур, близких к температуре плавления, существует разупорядоченный слой, который называют квазижидким. Его появление связывают с так называемым предплавлением [1]. Исходя из общих знаний о равновесном состоянии гетерогенных систем, можно предположить, что наличие такого слоя может быть обусловлено стремлением системы тем или иным образом снизить величину поверхностной энергии на границе раздела твердой фазы с газообразной, жидкой и даже твердой [2, 3].

Квазижидкая пленка на поверхности льда существует при отрицательных температурах в области значений, наблюдаемых в естественных условиях в мерзлых системах. Разупорядоченный слой экспериментально изучался физическими методами многими авторами, что позволяло оценивать его толщину, интервал температур, в котором он существует,

и некоторые его физические свойства, среди которых следует отметить диффузионные свойства молекул воды [4]. Коэффициент самодиффузии молекул воды в квазижидком слое ( $\sim n \times 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с) лишь на порядок ниже, чем в жидкой фазе воды ( $\sim n \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с) [5], что предполагает возможность проявления этим слоем растворяющих свойств.

Экспериментально их проявление было подтверждено при изучении поверхностных свойств дисперсного льда методом сорбции органических веществ из растворов в гидрофобном органическом растворителе [6]. В бо́льшей степени сорбировались вещества, характеризуемые высокими значениями коэффициента распределения между водой и органическим слоем в обычных условиях [5]. Примечательно, что из широкого ряда опробованных органических веществ активно взаимодействовали с поверхностью дисперсного льда низшие карбоновые кислоты, галогензамещенные уксусной

кислоты и низшие спирты [6]. Переход веществ из гидрофобного растворителя в квазижидкий слой льда должен быть обусловлен наличием в их молекулах полярных групп. На основании этого, по-видимому, оказались результативными исследования роли дисперсного льда в качестве неподвижной фазы в жидкостной хроматографии [7].

Переходный квазижидкий слой существует и в водных системах, что было показано при исследовании сорбционным методом поверхностных свойств дисперсного льда, контактирующего с водным раствором, содержащим молибдат-анионы на фоне КСІ [8]. Закономерности сорбции ионов МоО<sub>4</sub><sup>2-</sup> при разных значениях рН хорошо интерпретировались с точки зрения структурирующего влияния гидроксильных ионов на свойства переходного квазижидкого слоя. Такой подход подтвердился в экспериментах с добавлением вместо гидроксид-анионов ионов магния [9], также обладающих способностью структурировать воду.

Для получения новых данных, характеризующих свойства квазижидкого слоя поверхности дисперсного льда, граничащего с водным раствором, следовало развивать сорбционные исследования с использованием, например, карбоновых кислот, активно проявивших себя в сорбционных экспериментах с гидрофобным растворителем.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились в подземной лаборатории Института мерзлотоведения СО РАН, расположенной в толще многолетнемерзлых пород, при естественных температурах ( $-3 \div -4$  °C). Температура измерялась при проведении каждого эксперимента. Все использованные реактивы имели квалификацию «х.ч.». Для создания условий сосуществования льда с водным раствором использовался электролит KCl, концентрация которого выбиралась в соответствии с диаграммой состояния системы сольвода [5] и составляла в указанном температурном интервале 0.9-1.20 моль/л после пересчета данных [5]. В подготовленном растворе КС1 растворялиськислоты: уксусная, муравьиная, монохлоруксусная, трихлоруксусная - в количествах, достаточных для достижения их концентрации в интервале значений до  $n \times 10^{-3}$  моль/л.

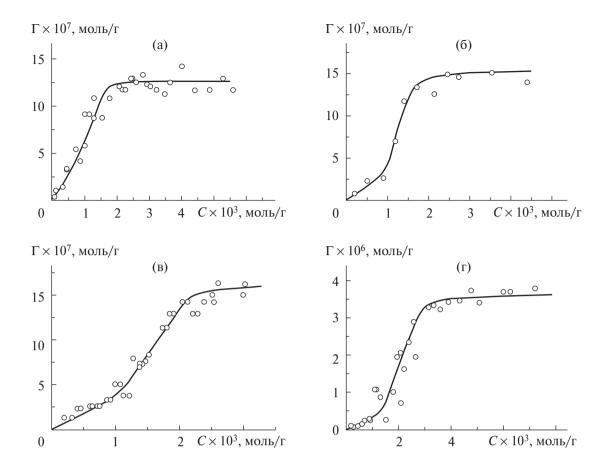
В качестве дисперсного льда использовались образцы снега, отбираемого за городом с наветренной стороны в конце длительного обильного снегопада. Учитывая необходимость достижения фазового состояния, соответствующего температуре окружающей среды, образцы предварительно выдерживались в условиях подземной лаборатории не менее месяца.

При проведении сорбционных исследований две серии растворов по 25 мл с разными концентрациями кислот выдерживались в условиях подземной лаборатории в течение суток. Затем в каждый из растворов добавлялись льдинки, приготовленные из 5 мл дистиллированной воды, что должно было корректировать фазовое равновесие в системе лед – водный раствор. Через сутки к растворам одной из серий добавлялась навеска снега. Из-за малой удельной поверхности кристаллов снега [6] необходима как можно большая навеска. Максимально возможное количество добавляемого дисперсного льда, обеспечивающее достаточное для анализа количество раствора, отделяемого от сорбента через сутки, составляло 6 г. Концентрация кислоты в растворе до и после добавления навески снега определялась титрованием свежеприготовленным раствором NaOH с использованием калибровочного графика при каждом проведении анализа. По разнице определяемых концентраций рассчитывалась величина сорбции кислоты дисперсным льдом. Все эксперименты были выполнены инженером-химиком Аянитовой Т.М.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Формы интегральных изотерм сорбции исследованных кислот (рис. 1) подобны, что выражается в наличии трех характерных областей. При низких концентрациях величина сорбции кислот изменяется практически пропорционально концентрации. С последующим ее увеличением наблюдется быстрый рост сорбции, непременно замедляющийся в точке перегиба с достижением насыщения.

Различие состава, строения и, соответственно, физико-химических свойств рассматриваемых кислот должно проявляться в разном отношении их как к водному раствору, содержащему фоновый электролит КСl, так и к квазижидкой пленке льда. Этот факт определяет различия количественных характеристик изотерм сорбции

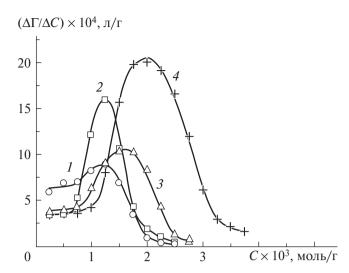


**Рис. 1.** Интегральные изотермы сорбции карбоновых кислот на поверхности дисперсного льда из водного раствора с фоновым электролитом КСІ: уксусной (а), муравьиной (б), монохлоруксусной (в) и трихлоруксусной (г).

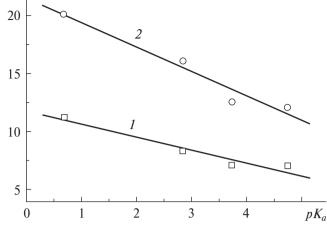
и вызывает определенные затруднения при интерпретации совокупных результатов. Некоторая неопределенность вносится также оттого, что проведение экспериментов в условиях естественных температур подземной лаборатории предполагает возможное изменение температуры от периода к периоду на несколько десятых градуса, иногда даже в пределах одного эксперимента, длящегося до трех суток. Несмотря на это, общий вид изотерм сорбции (см. рис. 1) предполагает некоторое подобие в распределении кислот между раствором и поверхностью дисперсного льда. Формы сорбционных кривых, строго говоря, должны соответствовать характеру распределения в системе протонов, поскольку изменение концентрации кислот в результате сорбции определялось методом нейтрализации. На этом основании интерпретация результатов была проведена с использованием значений р $K_{a}$ , составляющих для исследованных кислот 4.76 (CH<sub>3</sub>COOH), 3.75 (HCOOH), 2.86 (CH<sub>2</sub>ClCOOH), 0.70 (CCl<sub>3</sub>COOH) [10].

Представление изотерм сорбции в дифференциальной форме (рис. 2) позволяет показать изменение характера распределения кислот в системе в зависимости от концентрации под другим углом зрения. Постоянство производной в начале кривых подтверждает, что при малых концентрациях молекулы кислот поступают в квазижидкую пленку льда пропорционально концентрации. Следует напомнить, что основные параметры пленки должны соответствовать концентрации фонового электролита [5], более чем на два порядка превышающей концентрацию кислот. В последующем сорбция кислот достаточно резко возрастает (см. рис. 1, 2). Этот факт может быть следствием подплавления граничащей с квазижидкой пленкой твердой фазы льда, приводящего к увеличению толщины пленки. Последнее обусловливает, соответственно, увеличение сорбции веществ. При дальнейшем возрастании концентрации кислоты сорбция замедляется. Этим отражается установление нового равновесия, где более

 $C \times 10^4$ , моль/л



**Рис. 2.** Дифференциальные изотермы сорбции карбоновых кислот на поверхности дисперсного льда из водного раствора с фоновым электролитом KCl: уксусной (I), муравьиной (2), монохлоруксусной (3) и трихлоруксусной (4).



**Рис. 3.** Зависимости концентрации кислоты, соответствующей началу (I) и завершению (2) замедления подплавления фазы льда, граничащей с квазижидкой пленкой, от показателя кислотности.

важную роль играет граница раздела квазижидкой пленки с объемным раствором.

Начало замедления сорбции определяется на интегральных кривых точками перегиба, а на дифференциальных, соответственно, максимумами. Концентрации, связанные с точками перегиба, для кислот различны. Обратная линейная взаимосвязь их с показателями кислотности (см. рис. 3, линия 1) свидетельствует о том, что подплавление твердой фазы льда для более сильных кислот начинает замедляться при более высоких концентрациях. Следовательно, с увеличением кислотности в квазижидкую пленку в целом может переходить большее количество кислоты. Концентрации кислот, обусловливающие завершение процесса подплавления, также линейно взаимосвязаны со значениями показателя кислотности исследованных карбоновых кислот (см. рис. 3, линия 2). Линейные зависимости 1 и 2 характеризуют разные процессы, поэтому имеют разные углы наклона по отношению к осям координат.

Наблюдаемое замедление сорбции обусловлено, по-видимому, адсорбцией молекул кислот на поверхности частиц льда, граничащей с раствором, что препятствует их миграции из раствора в квазижидкую пленку. Основанием для такого предположения является факт замедления сорбции молибдат-анионов на поверхности

дисперсного льда в присутствии добавленного к раствору этанола [11]. Увеличение концентрации последнего до  $10^{-3}$  моль/л приводило к агрегированию частиц льда, то есть к гидрофобизации их поверхности, возможной лишь из-за адсорбции на них молекул спирта с обращением неполярных групп к водному раствору.

Таким образом, квазижидкая пленка поверхности льда, контактирующего с водным раствором фонового электролита, содержащим карбоновые кислоты, проявляет по отношению к ним растворяющие свойства. Толщина пленки может возрастать при повышении содержания кислоты в системе за счет подплавления примыкающей к пленке твердой фазы льда, сопровождаемого увеличением сорбции кислот. При определенной для каждой из них концентрации подплавление замедляется вследствие адсорбции молекул кислот на границе раздела частиц льда с раствором, препятствующей дальнейшей миграции кислот в квазижидкую пленку.

Тенденция в распределении карбоновых кислот, выявленная в данной работе, безусловна. Для более полного раскрытия феномена квазижидкой пленки льда необходимо увеличить объем экспериментальных исследований физико-химических свойств поверхности дисперсного льда разными методами.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Dash J.G., Rempel A.W., Wettlaufer J.S.* // Rev. Mod. Phys. 2006. V. 78. P. 695.
- Waso K., Jusuke M., Moon S.K., Hideaki K., Shigeyuki K. // J. Ceram. Soc. Jap. 1977. V. 85. № 980. P. 185.
- 3. *Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Липко С.В. и др. //* Докл. РАН. 2009. Т. 423. № 6. С. 801.
- 4. *Ушакова Л.А.* ЯМР дисперсного льда: Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1975. 24 с.
- 5. Справочник химика. Т. III. М.-Л.: Химия, 1965. 1008 с.
- 6. *Федосеева В.И.* Физико-химические закономерности миграции химических элементов в мерзлых грунтах и снеге: Дисс. ... докт. хим. наук. Томск: ТГУ, 2000. 298 с.

- 7. *Tasaki Y., Okada T.* // J. Chrom. A. 2008. V. 1189. № 1–2. P. 72. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.08.050
- 8. *Федосеева В.И.*, *Федосеев Н.Ф.* // Коллоидн. журн. 2010. Т. 72. № 4. С. 574. [*Fedoseeva V.I.*, *Fedoseeva V.F.* // Coll. J. 2010. V. 72. № 4. Р. 583.]
- 9. Федосеева В.И., Федосеев Н.Ф., Бурнашева М.П. // Там же. 2015. Т. 77. № 6. С. 812. [Fedoseeva V.I., Fedoseev N.F., Burnasheva M.P. // Coll. J. 2015. V. 77. № 6. P. 821.]
- 10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
- 11. Федосева В.И., Федосеев Н.Ф., Бурнашева М.П. // Криосфера Земли. 2018. Т. XXII. № 1. С. 27. http://www.izdatgeo.ru. DOI: 10.21782/KZ1560-7496-2018-1(27-31) [Fedoseeva V.I., Fedoseev N.F., Burnasheva M.P. // Kriosfera Zemli. 2018. V. XXII. № 1. P. 25. (http://www.izdatgeo.ru)] DOI: 10.21782/EC2541-9994-2018-1(25-28)

# **—— СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ —**

УЛК 544-971+546.18.6

# ОЦЕНКА ЭНЕРГИЙ ДИССОЦИАЦИИ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ 13-15 ГРУПП В РАМКАХ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ЕС-МОДЕЛИ

© 2024 г. Д. А. Дойников<sup>а</sup>, А. С. Завгородний<sup>а</sup>, А. Ю. Тимошкин<sup>а, \*</sup>

<sup>a</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, 199034, Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: a.v.timoshkin@spbu.ru

Поступила в редакцию 21.06.2023 После доработки 14.09.2023 Принята к публикации 05.10.2023

С использованием статистического подхода в рамках электростатической-ковалентной (ЕС) модели оптимизированы параметры 18 оснований Льюиса на основе элементов 13—15 групп  $E'H_2EH_2\cdot LB$  (E'=P, As, Sb; E=B, Al, Ga;  $LB=SMe_2$ ,  $NMe_3$ ) и 18 кислот Льюиса элементов 13 группы  $ER_3$  (R=H, F, Cl, Br, Me,  $C_6F_5$ ). Оптимизированные параметры позволяют предсказывать энергии диссоциации донорно-акцепторных комплексов с медианной ошибкой  $\pm 4$  кДж/моль.

*Ключевые слова*: элементы 13—15 групп, ЕСW-модель, кислоты Льюиса, основания Льюиса, донорно-акцепторные комплексы.

**DOI:** 10.31857/S0044453724040076, **EDN:** QFEDKC

## **ВВЕДЕНИЕ**

Водородные соединения элементов 13–15 групп, валентно-изоэлектронные углеводородам, являются перспективными прекурсорами для синтеза ценных полупроводниковых материалов и неорганических полимеров [1], однако обладают невысокой устойчивостью. Одним из способов стабилизации таких соединений является донорно-акцепторная (ДА) стабилизация за счет комплексообразования с кислотами или основаниями Льюиса [2]. Для поиска подходящих кислот и оснований Льюиса необходимо иметь представление об энергетике процесса комплексообразования. Такая информация в принципе может быть получена квантово-химическими расчетными методами, однако квантово-химические расчеты большого количества комплексов соединений элементов 13-15 групп оказываются достаточно затратными. В этой связи поиск более простых моделей, позволяющих быстро оценить энергию диссоциации ДА комплекса на компоненты, а также найти объекты, перспективные

для дальнейшего экспериментального изучения, представляется актуальной задачей.

Одной из простых моделей, которая позволяет количественно описывать и предсказывать энтальпии диссоциации донорно-акцепторных комплексов на компоненты, является предложенная Р.С. Драго ECW-модель [3-5]. В рамках ECW-модели энтальпию образования комплекса при взаимодействии между кислотой Льюиса (А) и основанием Льюиса (В) в растворе можно представить в виде суммы ковалентного и электростатического вкладов [4]. Электростатический вклад определяется значением частичного положительного заряда на акцепторном центре кислоты Льюиса и степенью стабилизации не поделенной электронной пары основания Льюиса. Ковалентный вклад определяется интегралом перекрывания и разностью между энергиями НСМО кислоты Льюиса и ВЗМО основания Льюиса [5]. ECW-модель является четырехпараметрической: параметры  $E_{\rm A}$  и  $E_{\rm B}$  характеризуют электростатический вклад кислоты и основания Льюиса соответственно, а параметры  $C_{\rm A}$  и  $C_{\rm B}$  характеризуют их ковалентный вклад.

Поскольку электростатический и ковалентный вклады считаются независимыми, выражение для энтальпии диссоциации комплекса на кислоту и основание Льюиса дается уравнением [5]:

$$\Delta_{\rm diss} H^{\circ}_{298} = E_{\rm A} E_{\rm B} + C_{\rm A} C_{\rm B} + W. \tag{1}$$

Параметр W включает в себя все постоянные (не зависящие от партнера) вклады в изменение энтальпии диссоциации, специфические для конкретной кислоты Льюиса или конкретного основания Льюиса. Параметр W не может быть подобран исключительно в рамках модели и определяется вне ее. Примером такого вклада может быть энтальпия диссоциации димерной формы кислоты Льюиса Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> на мономер при образовании комплексов AlCl<sub>3</sub> с основаниями Льюиса [6]. Поскольку основным допущением подхода Драго является то, что энтальпия диссоциации донорно-акцепторного комплекса определяется только электростатическим и ковалентным вкладами, ее можно назвать электростатической-ковалентной моделью, или просто ЕС-моделью.

ЕС-модель ожидаемо имеет ограниченную применимость. Так, еще Драго указал, что ЕСмодель не учитывает стерического фактора [7] и обратного π-донирования [8]. Наличие указанных факторов приводит к значительным отклонениям предсказанных в рамках ЕСмодели энтальпий диссоциации ДА-комплексов от экспериментально измеренных величин в неводных растворах. Более глобальной проблемой ЕС-модели является выбор реперных соединений. Если в ДА-комплексах реперных кислот и оснований Льюиса проявляются дополнительные взаимодействия, не учитываемые в рамках ЕС-модели, это может привести к систематической ошибке при оценке энтальпий диссоциации комплексов.

Применение ЕС-модели основано на том, что электростатическое и ковалентное взаимодействия между кислотой и основанием Льюиса являются фундаментальными и вносят основной вклад в энтальпию диссоциации любого донорно-акцепторного комплекса. В связи с этим можно, во-первых, подобрать такие реперные донорно-акцепторные комплексы, для которых вклад других взаимодействий в энтальпию диссоциации минимален. Во-вторых, можно выявлять такие донорно-акцепторные комплексы, для которых наблюдаются

значительные отклонения энтальпии диссоциации от предсказанной с помощью простейшей ЕС-модели. Для этих комплексов использование ЕС-модели позволяет оценить вклад других взаимодействий между кислотой и основанием Льюиса (например, дисперсионных) в энтальпию диссоциации донорно-акцепторного комплекса.

Главным преимуществом ЕС-модели является ее простота: с помощью всего лишь четырех параметров модель позволяет предсказывать энтальпии диссоциации донорно-акцепторных комплексов с точностью порядка 1 ккал/ моль [5]. Следует также отметить, что подход, предложенный Драго, позволяет распространить ЕС-модель на схожие энергетические характеристики процессов диссоциации ДА-комплексов. Так, параметры  $E_{\rm A},\,C_{\rm A},\,E_{\rm B}$  и  $C_{\rm B}$  могут быть использованы не только для оценки экспериментально измеренных величин энтальпий диссоциации ДА-комплексов в неводных растворах, но и величин, полученных квантово-химическими методами: энтальпий процессов газофазной диссоциации и энергий диссоциации ДА-комплексов, энергий ДА-связи в комплексах.

В настоящей работе нами рассмотрена возможность применимости ЕС-модели для оценки энергий диссоциации ДА-комплексов и энергии ДА-связи.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оптимизацию параметров проводили методом Пауэлла [9] с помощью пакета программного обеспечения SciPy [10] с использованием целевых функций

$$f_1(E_{A1} \dots E_{An}, C_{A1} \dots C_{An}, E_{B1} \dots E_{Bn}, C_{B1} \dots C_{Bn}) =$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \sqrt{\left( \text{dis } E_{0ij} - \left[ E_{Ai} E_{Bj} + C_{Ai} C_{Bj} \right] \right)^{2}}$$
 (2)

$$H_{A_1} f_2(E_{A_1} ... E_{A_n}, C_{A_1} ... C_{A_n}, E_{B_1} ... E_{B_n}, C_{B_1} ... C_{B_n}) = 1$$

$$=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\left(\frac{L}{1+e^{-k\left(\operatorname{err}_{ij}-\mathbf{x}_{0}\right)}}-1\right)\operatorname{err}_{ij},$$

где 
$$\operatorname{err}_{ij} = \frac{\Delta_{\operatorname{dis}} E_{0ij} - (E_{Ai} E_{Bj} + C_{Ai} C_{Bj})}{E_{\circ}},$$
 (3)

а также биноминальной функции. Однако при использовании биноминальной функции достигалась меньшая точность, чем при использовании логистической функции  $f_2$ . Численное решение находили с заданной достаточной точностью не хуже  $0.1~\mathrm{kДж/моль}$ . В отличие от оригинальных работ Р. Драго, в настоящей работе параметры ЕС-модели рассчитывались таким образом, чтобы размерность энергии диссоциации, полученная при их подстановке в уравнение:

$$\Delta_{\text{diss}} E_0 = E_A E_B + C_A C_B, \tag{4}$$

представляла кДж/моль. Процедура оптимизации достаточна проста, и расчет параметров занимает несколько часов.

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве объектов исследования нами выбраны 18 оснований Льюиса на основе элементов 13—15 группы  $E'H_2EH_2\cdot LB$  (E'=P, As, Sb; E=B, Al, Ga;  $LB=SMe_2$ , NMe<sub>3</sub>) и 18 кислот Льюиса элементов 13 группы  $ER_3$  (R=H, F, Cl, Br, Me,  $C_6F_5$ ). В качестве реперных данных были использованы энергии газофазной диссоциации ДА-комплексов на свободные кислоту и основание Льюиса, рассчитанные квантово-химическим методом B3LYP-D3/def2-TZVP в работе [11] (всего 322 комплекса).

Поскольку соединения существуют в виде мономеров, для них параметр W равен нулю, а уравнение (1) можно записать в виде уравнения (4).

В отличие от работ Драго, в которых произвольно задавались параметры  $E_{\rm A}, E_{\rm B}, C_{\rm A}, C_{\rm B}$  для реперных соединений, во избежание проблем, связанных с выбором реперных кислот и оснований, в настоящей работе был использован статистический подход.

Основное уравнение EC-модели (4) можно записать в матричном виде:

$$\begin{bmatrix} E_{\mathbf{A}} C_{\mathbf{A}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{\mathbf{B}} \\ C_{\mathbf{B}} \end{bmatrix} = \Delta_{\mathbf{dis}} E_{\mathbf{0}} (\mathbf{A} \mathbf{B}).$$
(5)

В матричном виде уравнение можно записать сразу для набора n кислот и n оснований Льюиса:

$$\begin{bmatrix} E_{Al}C_{Al} \\ \dots \\ E_{An}C_{An} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} E_{Bl} \dots E_{Bn} \\ C_{Bl} \dots C_{Bn} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Delta_{dis}E_{0} (A1 B1) \dots \Delta_{dis}E_{0} (A1 Bn) \\ \dots \\ \Delta_{dis}E_{0} (An B1) \dots \Delta_{dis}E_{0} (An Bn) \end{bmatrix}$$
(6).

В дальнейшем, если не указаны конкретные параметры, о которых идет речь, будет иметься в виду вся совокупность параметров  $E_{An}$ ,  $C_{An}$ ,  $E_{\rm Bn},\,C_{\rm Bn}$  кислот и оснований Льюиса. Для набора кислот и оснований Льюиса задача сводится к оптимизации параметров, позволяющих найти численное решение матричного уравнения (6), не находя аналитического решения. Задача многомерной оптимизации была решена методом Пауэлла [9], который позволяет находить локальные минимумы целевой функции (минимизация целевой функции). Целевые функции можно подбирать для управления распределением ошибок получаемой модели. Для оценки энергий диссоциации донорно-акцепторных комплексов целевая функция  $f_1$  задается уравнением (2).

Для всего набора ДА-комплексов проводится оптимизация параметров кислот и оснований Льюиса для достижения наименьшей суммы среднеквадратичных отклонений  $\Delta \Delta E$  энергий диссоциации, вычисленных по уравнению (4) от расчетных значений энергий диссоциации, полученных в работе [11]. Затем, используя полученные параметры, можно по уравнению (4) рассчитать энергии диссоциации донорно-акцепторных комплексов, соответствующих всем возможным комбинациям параметризованных кислот и оснований Льюиса.

Наличие факторов, не учитываемых ЕС-моделью и вносящих, таким образом, ошибки в предсказанные ею величины, накладывает ограничения на наборы исходных данных, которые можно использовать для параметризации кислот и оснований Льюиса. Для исключения систематических ошибок при определении параметров в качестве исходных данных требуется рассматривать характеристики такого

набора донорно-акцепторных комплексов, в которых влияние факторов, не учитываемых ЕС-моделью, минимизировано. При использовании статистической ЕС-модели эти ограничения в большей степени нивелируются. При этом предложенная нами методика может быть использована для поиска донорно-акцепторных комплексов, в энергетику которых вносят значительный вклад взаимодействия, не учитываемые ЕС-моделью. Для этого в качестве целевой функции при оптимизации параметров можно использовать вместо функции  $f_1$  логистическую функцию  $f_2$  (3).

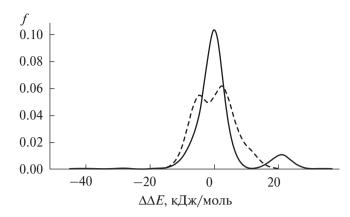
Эта функция не просто отвечает сумме разностей  $\Delta \Delta E$ , а каждому отклонению присваивается статистический вес, зависящий от величины  $\Delta \Delta E$ . Параметр  $x_0$  определяет значение функции в минимуме. Поскольку мы стремимся к поиску наименьшего отклонения, то  $x_0 = 0$ . Параметр  $E_0$  разделяет величины  $\Delta \Delta E$ , для которых статистический вес по мере увеличения величины  $\Delta \Delta E$  асимптотически приближается к нулю, и величины  $\Delta \Delta E$ , для которых статистический вес по мере уменьшения величины  $\Delta \Delta E$  быстро стремится к максимуму. Нами было выбрано значение  $E_0 = 4.184 \text{ кДж/моль},$ поскольку в работах Драго отмечалось, что ЕС-модель позволяет достигать точности порядка 1 килокалории на моль [5]. Параметр L определяет максимальное значение статистического веса. Параметр k определяет скорость приближения статистического веса значения  $\Delta \Delta E$  к нулю или максимуму при отклонении значения  $\Delta \Delta E$  от  $E_0$ . Были опробованы функции со значениями параметров L = 1, 2; k = 0.25,0.5, 1, 2, 4. Наименьшая погрешность при вычислении энергии диссоциации по уравнению (4) достигается при использовании логистической функции  $f_2$  при значениях параметров L = 2 M k = 2.

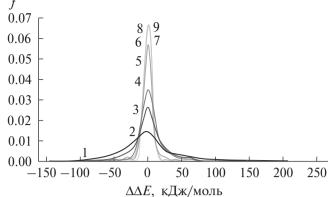
При расчете энергий диссоциации донорно-акцепторных комплексов с подстановкой оптимизированных с использованием целевой функции  $f_1$  параметров в уравнение (4) средняя абсолютная разность  $\Delta E$  между энергиями диссоциации, рассчитанными квантово-химическими методами ( $\Delta_{\rm dis}E_{\rm KXP}$ ) и по уравнению (4) ( $\Delta_{\rm dis}E_{\rm EC}$ ), составляет 5.0 кДж/моль. Абсолютная медианная ошибка  $\mu=4.3$  кДж/моль, среднее квартильное расстояние q=8.7 кДж/моль, среднее квартическое отклонение разности  $\sigma=6.2$  кДж/моль. Таким образом, можно

определить погрешность при определении энергии диссоциации с использованием ЕС-модели по отношению к энергии диссоциации, полученной с использованием квантово-химических расчетов, как  $\varepsilon = |\Delta \Delta E| + 2\sigma$  [12]. Для данного набора донорно-акцепторных комплексов  $\varepsilon = \pm 17.4$  кДж/моль.

При расчете энергий диссоциации донорно-акцепторных комплексов с подстановкой параметров, оптимизированных с использованием целевой функции  $f_2$ , в уравнение (2)  $|\Delta \Delta E| = 4.2 \text{ кДж/моль}; \ \mu = 1.2 \text{ кДж/моль};$  $q = 2.5 \text{ кДж/моль}; \sigma = 7.8 \text{ кДж/моль}.$  Погрешность є при использовании логистической функции  $f_2$  по сравнению с целевой функцией  $f_1$  увеличивается до  $\pm 19.8$  кДж/моль, однако при этом значительно уменьшается абсолютная средняя и особенно медианная ошибка (и уменьшается с 4.3 до 1.2 кДж/моль, т.е. более чем в три раза). Графики распределения разностей  $\Delta \Delta E$ , полученных с использованием целевых функций  $f_1$  и  $f_2$ , приведены на рис. 1.

Для определения предсказательной способности модели использовалась следующая процедура. Сначала случайным образом составлялась минимальная необходимая выборка, включающая в себя по два донорно-акцепторных комплекса каждого основания Льюиса и по два комплекса каждой кислоты Льюиса (всего 36 комплексов). На основании известных для этих донорно-акцепторных комплексов энергий диссоциации определялись параметры E и C для каждой кислоты и каждого основания Льюиса. Затем с использованием полученных параметров по уравнению (4) рассчитывались энергии диссоциации всех 322 донорно-акцепторных комплексов. На следующих итерациях к выборке добавлялось еще по 36 комплексов, случайным образом выбранных так, чтобы среди них было по два комплекса каждого основания Льюиса и каждой кислоты Льюиса. Параметры E и C заново оптимизировались, и по уравнению (4) рассчитывались энергии диссоциации всех 322 донорно-акцепторных комплексов. Графики распределения ошибок в определении энергии диссоциации донорно-акцепторных комплексов по уравнению (4) представлены на рис. 2. Значения абсолютных среднего значения разности, абсолютной медианной ошибки, среднеквадратичного отклонения разности, среднего квартильного





**Рис. 1.** График распределения  $\Delta \Delta E$ . Пунктирной линии соответствует распределение разностей, полученное при использовании целевой функции  $f_1$ ; сплошной линии — при использовании целевой функции  $f_2$ .

**Рис. 2.** График распределения  $\Delta \Delta E$  для разных размеров выборки, используемой для определения параметров в ЕС-модели. Цифрами обозначен размер выборки m (табл. 1).

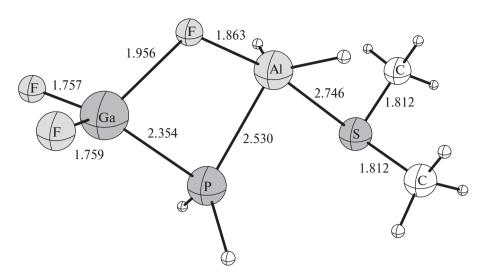
**Таблица 1**. Величины абсолютного среднего значения ошибки  $|\Delta\Delta E|$ , абсолютной медианной ошибки  $\mu$ , стандартного отклонения ошибки  $\sigma$ , среднего квартильного расстояния ошибки q и погрешности  $\epsilon$  при определении энергии диссоциации комплекса по уравнению (4) для различных размеров выборки (X)

| ε 106.6 |
|---------|
| 106.6   |
| 106.6   |
| 100.0   |
| 62.0    |
| 61.5    |
| 27.5    |
| 20.1    |
| 21.0    |
| 19.9    |
| 17.9    |
| 17.3    |
|         |

расстояния разности и погрешности при определении энергии диссоциации комплекса представлены в табл. 1.

Из полученных данных следует, что при использовании для определения параметров лишь 180 из 322 величин энергий диссоциации донорно-акцепторных комплексов можно получить значения параметров, подстановка которых в уравнение (4) позволяет определять энтальпии диссоциации для всех 322 донорно-акцепторных комплексов с  $\mu \sim 4$  кДж/моль и  $\epsilon \sim 20$  кДж/моль.

При этом увеличение размера выборки не приводит к значительному уменьшению ошибки. Таким образом, на основании расчетных данных по 180 энергиям диссоциации донорно-акцепторных комплексов с использованием модели возможно оценить энергии диссоциации остальных донорно-акцепторных комплексов с  $\varepsilon = \pm 20~\mathrm{кДж/моль}$ . При этом относительно низкая точность оценки компенсируется простотой вычислений и высокой скоростью, с которой они могут быть выполнены.



**Рис. 3**. Циклическая структура, полученная при оптимизации геометрии донорно-акцепторного комплекса  $GaF_3$ : $PH_2AlH_2$ : $SMe_2$ . Длины связей в Å.

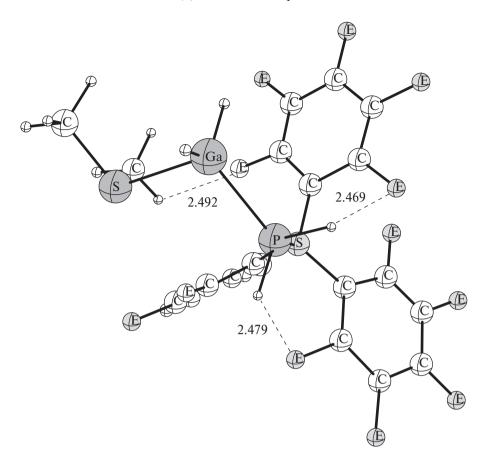
Причиной такой величины ошибки может являться высокая энергия перестройки акцепторного фрагмента комплекса при комплексообразовании, которая не учитывается ЕС-моделью. Другой причиной могут быть дополнительные взаимодействия между кислотой и основанием Льюиса при комплексообразовании.

Использование функции  $f_2$  позволяет обнаружить среди донорно-акцепторных комплексов, для которых известны значения энтальпии диссоциации (или иной выбранной термодинамической или энергетической характеристики), те, чьи энтальпии диссоциации, рассчитанные по уравнению (4), значительно отличаются от экспериментальных или полученных с использованием квантово-химических методов. Такие отличия будут свидетельствовать о наличии в донорно-акцепторном комплексе взаимодействий, не учитываемых ЕС-моделью. Могут быть обнаружены как отдельные пары кислот и оснований Льюиса, при взаимодействии которых протекают какие-то специфические процессы, так и кислоты или основания Льюиса, для всех или большей части донорно-акцепторных комплексов которых наблюдается отклонение экспериментальных значений энтальпии диссоциации от значений, предсказанных ЕС-моделью. В последнем случае можно сделать вывод об особенностях комплексообразования конкретной кислоты или основания Льюиса. Так, самым большим абсолютным значением разности  $\Delta \Delta E = -39.7 \text{ кДж/моль обладает соеди$ нение GaF<sub>3</sub>·PH<sub>2</sub>AlH<sub>2</sub>·SMe<sub>2</sub>, оптимизированная

структура которого представлена на рис. 3. Эта циклическая структура отличается наличием фторидного мостика между атомами галлия и алюминия, что увеличивает энергию диссоциации комплекса на компоненты. Таким образом, значение  $\Delta_{\rm dis}E_{\rm EC}$  занижено по сравнению с  $\Delta_{\rm dis}E_{\rm KXP}$ , аналогично тому, как EC-модель занижает значение энтальпии диссоциации донорно-акцепторных комплексов, в которых наблюдается обратное л-донирование [8]. Дополнительная стабилизация за счет внутримолекулярных взаимодействий также приводит к отрицательным значениям  $\Delta \Delta E$  [13]. Примером является комплекс  $B(C_6F_5)_3$ :  $PH_2GaH_2$ :  $SMe_2$  $(\Delta \Delta E = -6.4 \text{ кДж/моль}, \text{ рис. 4}), \text{ в котором при$ сутствуют два коротких контакта Н-F, меньших суммы ван-дер-ваальсовых радиусов водорода и фтора (2.57 Å [14]).

Причиной значительных положительных значений  $\Delta \Delta E$  может быть высокая энергия перестройки фрагментов при образовании комплекса. Поскольку значительные структурные изменения кислоты и основания Льюиса при комплексообразовании завышают  $\Delta_{\rm dis} E_{\rm EC}$  по сравнению с  $\Delta_{\rm dis} E_{\rm KXP}$ , а дополнительные взаимодействия между кислотой и основанием Льюиса занижают  $\Delta_{\rm dis} E_{\rm EC}$  по сравнению с  $\Delta_{\rm dis} E_{\rm KXP}$ , их взаимное влияние может приводить к низким абсолютным значениям  $\Delta \Delta E$ , что повышает точность модели.

Значения энергий диссоциации, полученные при помощи квантово-химических расчетов



**Рис. 4.** Оптимизированная геометрия донорно-акцепторного комплекса  $B(C_6F_5)_3 \cdot PH_2GaH_2 \cdot SMe_2$ . Межъядерные расстояния H-F в Å.

и по уравнению (4), а также их разностей для ряда комплексов приведены в табл. 2. В целом проведенный анализ показывает, что ЕС-модель предсказывает энергии диссоциации комплексов оснований Льюиса вида ЕН2ВН2: LВ (E = P, As, Sb; LA = NMe<sub>3</sub>, SMe<sub>2</sub>) значительно хуже, чем энергии диссоциации комплексов оснований вида  $EH_2AlH_2\cdot LB$  и  $EH_2GaH_2\cdot LB$  (E=P, As, Sb; LA =  $NMe_3$ , SMe<sub>2</sub>). Если рассматривать кислоты Льюиса, ЕС-модель предсказывает энергии диссоциации комплексов галогенидов элементов 13-й группы хуже, чем комплексов гидридов, триметил- и перфторпроизводных. Причиной этого могут быть короткие контакты атомов галогенов кислоты Льюиса с протонами метильных групп на атомах азота и серы оснований Льюиса, наиболее заметные для бор-содержащих соединений, поскольку наименьший радиус атома бора позволяет кислоте Льюиса ближе расположиться к NMe<sub>3</sub>- или SMe<sub>2</sub>-группе.

Для соединений с большими абсолютными значениями  $\Delta \Delta E$  величинам  $\Delta \Delta E$  при параметризации присваиваются близкие к нулю

статистические веса, что оказывает минимальное воздействие на оптимизированные параметры Е и С. Исключение таких соединений из выборки не приводит к значительному улучшению предсказательной способности модели вследствие учета целевой функцией их характера, выбивающегося из модели. Однако исключение из выборки соединений, для которых модель предсказывает энергию диссоциации с наибольшей ошибкой, позволяет предсказать энергии диссоциации комплексов для уменьшенного набора с меньшими средней и медианной ошибками. Так, при исключении 34 донорно-акцепторных комплексов с самыми большими абсолютными значениями  $\Delta \Delta E$  и последующей переоптимизацией параметров с использованием целевых функций  $f_1$  и  $f_2$  получены распределения  $\Delta \Delta E$  для оставшихся 288 комплексов со следующими параметрами: при использовании целевой функции  $f_1 |\Delta \Delta E| = 3.0 \text{ кДж/моль}; \, \mu = 2.0 \text{ кДж/}$ моль; q = 4.0 кДж/моль;  $\sigma = 4.5$  кДж/моль;  $\varepsilon =$  $=\pm 12.0$  кДж/моль; при использовании

**Таблица 2.** Величины энергий диссоциации, полученные при помощи квантово-химических расчетов  $\Delta_{\rm dis}E_{\rm KXP}$  и рассчитанные по уравнению (4)  $\Delta_{\rm dis}E_{\rm EC}$  с использованием параметров, оптимизированных с использованием целевой функции  $f_2$ , а также их разностей  $\Delta\Delta E$  для некоторых комплексов

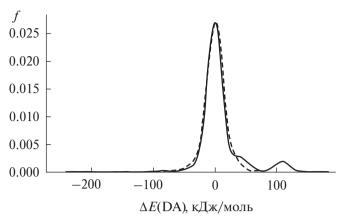
| Соединение   | $\Delta_{ m dis} E_{ m KXP}$ , кДж/моль | $\Delta_{ m dis} E_{ m EC}$ , кДж/моль | $\Delta\Delta E$ , кДж/моль |
|--|---|--|-----------------------------|
| BH <sub>3</sub> ·PH <sub>2</sub> AlH <sub>2</sub> ·SMe <sub>2</sub>                                | 106.6                                   | 108.0                                  | 1.4                         |
| BH <sub>3</sub> ·AsH <sub>2</sub> AlH <sub>2</sub> ·SMe <sub>2</sub>                               | 82.6                                    | 88.6                                   | 6.0                         |
| BH <sub>3</sub> ·SbH <sub>2</sub> AlH <sub>2</sub> ·NMe <sub>3</sub>                               | 62.2                                    | 63.9                                   | 1.7                         |
| GaF <sub>3</sub> ·PH <sub>2</sub> AlH <sub>2</sub> ·SMe <sub>2</sub>                               | 178.0                                   | 138.3                                  | -39.7                       |
| GaF <sub>3</sub> ·AsH <sub>2</sub> AlH <sub>2</sub> ·SMe <sub>2</sub>                              | 120.2                                   | 124.6                                  | 4.4                         |
| GaF <sub>3</sub> ·SbH <sub>2</sub> AlH <sub>2</sub> ·NMe <sub>2</sub>                              | 103.2                                   | 103.2                                  | 0.0                         |
| BCl <sub>3</sub> ·AsH <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> ·NMe <sub>3</sub>                               | 40.5                                    | 66.1                                   | 25.6                        |
| GaCl <sub>3</sub> ·PH <sub>2</sub> AlH <sub>2</sub> ·SMe <sub>2</sub>                              | 142.0                                   | 141.1                                  | -0.9                        |
| GaCl <sub>3</sub> ·SbH <sub>2</sub> AlH <sub>2</sub> ·SMe <sub>2</sub>                             | 110.8                                   | 111.4                                  | 0.6                         |
| AlBr <sub>3</sub> ·PH <sub>2</sub> AlH <sub>2</sub> ·SMe <sub>2</sub>                              | 145.9                                   | 145.1                                  | -0.8                        |
| AlBr <sub>3</sub> ·AsH <sub>2</sub> AlH <sub>2</sub> ·SMe <sub>2</sub>                             | 132.0                                   | 130.5                                  | -1.5                        |
| $Al(C_6F_5)_3 \cdot SbH_2AlH_2 \cdot NMe_3$  | 104.9                                   | 111.0                                  | 6.1                         |
| AlMe <sub>3</sub> ·PH <sub>2</sub> AlH <sub>2</sub> ·SMe <sub>2</sub>                              | 60.3                                    | 63.6                                   | 3.3                         |
| AlMe <sub>3</sub> ·AsH <sub>2</sub> AlH <sub>2</sub> ·SMe <sub>2</sub>                             | 52.2                                    | 52.1                                   | -0.1                        |
| AlMe <sub>3</sub> ·SbH <sub>2</sub> AlH <sub>2</sub> ·SMe <sub>2</sub>                             | 38.2                                    | 38.2                                   | 0.0                         |
| B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ·PH <sub>2</sub> A1H <sub>2</sub> ·SMe <sub>2</sub> | 98.5                                    | 93.7                                   | -4.8                        |
| GaBr <sub>3</sub> ·SbH <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> ·NMe <sub>3</sub>                              | 91.0                                    | 107.7                                  | 16.7                        |
| $B(C_6F_5)_3$ : $AsH_2AlH_2$ : $SMe_2$   | 75.4                                    | 72.9                                   | -2.5                        |

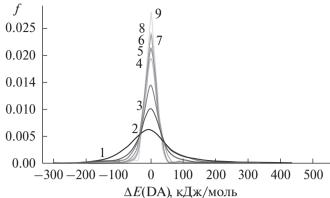
целевой функции  $f_2$   $\overline{|\Delta\Delta E|} = 2.8 \text{ кДж/моль}; \mu = 2.7 \text{ кДж/моль}; q = 5.4 \text{ кДж/моль}; \sigma = 3.3 \text{ кДж/моль}; \varepsilon = \pm 9.4 \text{ кДж/моль}.$ 

ЕС-модель можно также применять для расчета других энергетических характеристик донорно-акцепторных комплексов. Так, мы использовали энергии донорно-акцепторной связи в комплексах, полученных квантово-химическими методами [11], для определения энергии донорно-акцепторной связи при помощи ЕС-модели. При расчете энергий донорно-акцепторных связей с подстановкой оптимизированных с использованием целевой функции  $f_1$  параметров в уравнение (4) средняя абсолютная разность  $|\Delta E\left(\mathrm{DA}\right)|$  между энергиями диссоциации, рассчитанными квантово-химическими методами  $E(\mathrm{DA})_{\mathrm{KXP}}$  и  $E(\mathrm{DA})_{\mathrm{EC}}$  по уравнению (4), составляет 21.9 кДж/моль;

 $\mu = 12.0 \text{ кДж/моль}; q = 26.8 \text{ кДж/моль}; \sigma = =28.8 \text{ кДж/моль}; <math>\epsilon = \pm 79.5 \text{ кДж/моль}.$ 

При расчете энергий донорно-акцепторных связей с подстановкой параметров, оптимизированных с использованием целевой функции  $f_2$ , в уравнение (4) величина  $\Delta E(DA)$  составляет 10.0 кДж/моль;  $\mu = 3.8$  кДж/моль;  $q = 7.4 \text{ кДж/моль}; \sigma = 21.6 \text{ кДж/моль}.$  Погрешность є при использовании целевой функции  $f_2$  по сравнению с использованием целевой функции  $f_1$  уменьшается до  $\pm 53.2$  кДж/моль. Графики распределения разностей  $\Delta E(\mathrm{DA})$ , полученных с использованием целевых функций  $f_1$  и  $f_2$ , приведены на рис. 5. Таким образом, погрешность при оценке энергии донорно-акцепторной связи в рамках ЕС-модели превышает погрешность при определении энергии диссоциации донорно-акцепторного комплекса в 2.85 раза и является неудовлетворительной.





**Рис. 5.** График распределения  $\Delta E(\mathrm{DA})$ . Пунктирной линии соответствует распределение разностей, полученное при использовании целевой функции  $f_1$ ; сплошной линии — при использовании целевой функции  $f_2$ .

**Рис. 6.** График распределения  $\Delta E(DA)$  для разных размеров выборки, используемой для определения параметров в ЕС-модели. Цифрами обозначен размер выборки m (табл. 3).

**Таблица 3.** Величины абсолютных среднего значения ошибки, абсолютной медианной ошибки, стандартного отклонения ошибки, среднего квартильного расстояния ошибки и погрешности при определении энергии донорно-акцепторной связи по уравнению (4) для различных размеров выборки (X)

| m | X   | $\overline{ \Delta E(DA) }$ | μ    | σ      | q     | 3     |
|---|-----|-----------------------------|------|--------|-------|-------|
|   | Α   |                             | кДж  | к/моль |       |       |
| 1 | 36  | 68.5                        | 48.2 | 94.3   | 101.4 | 271.3 |
| 2 | 72  | 48.0                        | 16.9 | 85.9   | 34.3  | 116.6 |
| 3 | 108 | 21.4                        | 11.8 | 35.2   | 23.1  | 67.6  |
| 4 | 144 | 17.7                        | 11.0 | 28.1   | 21.6  | 60.9  |
| 5 | 180 | 13.9                        | 8.7  | 23.1   | 17.4  | 48.7  |
| 6 | 216 | 12.9                        | 8.8  | 20.8   | 18.0  | 48.9  |
| 7 | 252 | 14.0                        | 9.2  | 21.1   | 19.0  | 52.0  |
| 8 | 288 | 13.0                        | 9.1  | 18.5   | 17.8  | 48.6  |
| 9 | 322 | 12.5                        | 9.7  | 18.0   | 19.7  | 51.9  |

Графики распределения ошибок в определении энергии диссоциации донорно-акцепторных комплексов по уравнению (4) представлены на рис. 6. Значения абсолютных среднего значения разности, абсолютной медианной ошибки, среднеквадратичного отклонения разности, среднего квартильного расстояния разности и погрешности при определении энергии диссоциации комплекса представлены в табл. 3.

Из полученных данных следует, что при использовании для определения параметров

лишь 180 из 322 величин энергий донорно-акцепторной связи можно получить значения параметров, подстановка которых в уравнение (4) позволяет определять энергии ДА-связи для всех 322 донорно-акцепторных комплексов с  $\mu \sim 9$  кДж/моль и  $\epsilon \sim 50$  кДж/моль.

В целом в работе предложен алгоритм расчета параметров ЕС-модели, не требующий введения параметров для реперных соединений и имплементируемый с современными компьютерными мощностями. Полученные

результаты показывают возможность применения статистической ЕС-модели с использованием данных квантово-химических расчетов по энергиям диссоциации донорно-акцепторных комплексов на свободные кислоту и основание Льюиса для быстрой оценки энергии диссоциации донорно-акцепторных комплексов, представляющих из себя другие комбинации этих кислот и оснований Льюиса, с абсолютной медианной ошибкой 4.3 кДж/моль. Показано, что для оценки энергии донорно-акцепторной связи ЕС-модель оказалась 7. неприменима.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках совместного проекта РНФ-DFG, грант РНФ № 21-43-04404. Авторы выражают благодарность ресурсному центру «Вычислительный Центр СПбГУ».

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Staubitz A., Robertson A.P.M., Sloan M.E., Manners I. // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. P. 4023. DOI: 10.1021/cr100105a
- Vogel U., Timoshkin A.Y., Scheer M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. Vol. 40. P. 4409. DOI: 10.1002/1521-3773(20011203)40:23<4409::AID-ANIE4409>3.0.CO;2-F

- Drago R.S., Wayland B.B. // J. Am. Chem. Soc. 1965.
   V. 87. P. 3571.
   DOI: 10.1021/JA01094A008
- 4. *Marks A.P., Drago R.S.* // Ibid. 1975. V. 97. P. 3324. DOI: 10.1021/ja00845a008
- Vogel G.C., Drago R.S. // J. Chem. Educ. 1996. V. 73. P. 701. DOI: 10.1021/ed073p701
- Drago R.S., Vogel G.C., Needham T.E. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 6014. DOI: 10.1021/ja00752a010
- 7. *Drago R.S.* // Coord. Chem. Rev. 1980. V. 33. P. 251. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)80456-7
- Drago R.S., Bilgrien C. // Polyhedron. 1988. V. 7. P. 1453. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)81774-X
- 9. *Powell M.J.D.* // Comput. J. 1964. V. 7. № 2. P. 155. DOI: 10.1093/comjnl/7.2.155
- Virtanen P., Gommers R., Oliphant T.E. et al. // Nat. Methods. 2020. V. 17. P. 261. DOI: 10.1038/s41592-019-0686-2
- 11. Помогаева А.В., Лисовенко А.С., Тимошкин А.Ю. // ЖОХ. 2023. Т. 93. Вып. 4. С. 644. [Pomogaeva A.V., Lisovenko A.S., Timoshkin A.Y. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. Vol. 93. P. 900.] DOI: 10.1134/S1070363223040175
- 12. Елисеева И.И., Юзбашев М.М. Общая теория статистики. М.: Финансы и статистика, 2004. С. 138.
- Ketkov S., Rychagova E., Kather R., Beckmann J. // J. Organomet. Chem. 2021. V. 949. P. 121944. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121944
- Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113 (19). P. 5806.
   DOI: 10.1021/jp8111556

# <u> — СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ —</u>

УДК: 547-38; 001.891.57; 544.353.2; 544.142.4

# СТРУКТУРА МЕЗИЛАТОВ ПРОПИЛ-, ДИПРОПИЛ-И ТРИПРОПИЛАММОНИЯ ПО ДАННЫМ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2024 г. И. В. Федорова<sup>а, \*</sup>, М. А. Крестьянинов<sup>а</sup>, Л. П. Сафонова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

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

Поступила в редакцию 10.07.2023 После доработки 10.07.2023 Принята к публикации 03.11.2023

С использованием метода молекулярной динамики исследованы особенности формирования микроструктуры ионных жидкостей на основе мезилат аниона и катионов аммония, имеющих в составе различное число пропильных групп. Проанализированы структурные изменения жидкости при изменении размера катиона. Рассчитаны вероятности образования водородных связей между катионом и анионом и средние числа водородных связей. Рассмотрено влияние сольватационных эффектов на предсказанные ранее квантово-химическим методом структурные модели ионных жидкостей.

Ключевые слова: молекулярно-динамическое моделирование, сольватация, водородная связь, ионные жидкости.

**DOI:** 10.31857/S0044453724040085, **EDN:** QEZCOS

сятся к подклассу ионных жидкостей и представляют собой сильно ионизированные вещества с температурой плавления ниже 100 °C [1–3]. стей в значительной степени определяются химической природой, строением и взаимодействием анионов и катионов [4–10]. Водородные связи в ПИЖ относят к наиболее важным типам взаимодействий, поскольку ввиду своей силы и направленности они вносят определяющий вклад в образование определенной структуры жидкости, влияя тем самым на их физико-химические свойства. Мерой силы водородных связей является ее энергия,  $E_{\rm RC}$ . Оценка энергии водородной связи между катионом и анионом, в общем случае, является доступной и легко извлекаемой величиной из квантово-химического расчета одиночных ионных пар, как простейших единиц ПИЖ. Этим обстоятельством во многом обусловлен значительный интерес к изучению данных соединений посредством различных квантово-химических подходов, основанных на геометрическом анализе, орбитальном приближении NBO, анализе

Протонные ионные жидкости (ПИЖ) отно- распределения электронной плотности QTAIM и NCI [11-18]. Водородные связи в ПИЖ (называемые также "doubly ionic H-bonds" [6] или "Z-bonds" [19]) отличаются от классических во-Физико-химические свойства ионных жидко- дородных связей в молекулярных жидкостях. Наличие заряда на ионах способствует сокращению расстояния между катионом и анионом (менее чем 1.6 Å), что приводит к высоким значением энергии связи  $E_{\rm BC}$ , достигающим 140 кДж/моль [12, 17].

> В настоящее время синтезировано большое количество ПИЖ на основе различных катионов: имидазолия, фосфония, сульфония, пиридиния, пирролидиния и аммония (последние являются объектами данной работы). Обзор по свойствам алкиламмониевых ПИЖ и структуре дан в ряде работ [2, 4, 20-22]. Обнаружены корреляционные зависимости между физико-химическими свойствами алкиламмониевых ПИЖ и их структурно-энергетическими параметрами, полученными с помощью квантово-химических расчетов ионных пар [16, 17, 20, 23, 24]. Показано [24], что уменьшение температуры плавления при переходе

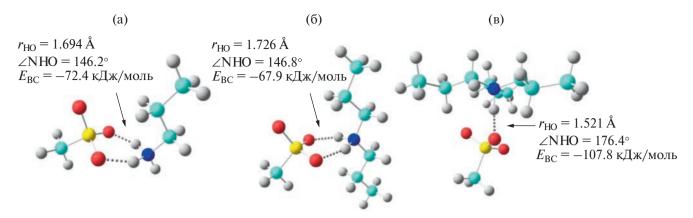
от алкиламмониевых к алкилимидазольным ПИЖ с одним и тем же анионом обусловлено ослаблением водородной связи и кулоновского взаимодействия вследствие увеличения размера катиона. Для ионных жидкостей, содержащих катион бутиламмония  $[C_4H_9NH_3]^+$  и карбоксилат анионы  $[R-COO]^-$  (R=H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), установлена тенденция увеличения вязкости с ростом энергии ион-ионного взаимодействия [16]. Введение в третичный катион аммония гидроксильной группы  $[(CH_3)_2(C_2H_5OH)NH]^+$ заметно увеличивает ионность ПИЖ с ацетат анионом [НСОО] по сравнению с его алкилили аминозамещенным аналогом ( $[(CH_3)_2(C_2H_5)$ NH]<sup>+</sup> и [( $CH_3$ )<sub>2</sub>( $C_2H_5NH_2$ )NH]<sup>+</sup>) благодаря уменьшению протонакцепторных свойств аниона за счет образования водородной связи с гидроксильным атомом водорода катиона [25]. Для ПИЖ на основе катиона моноалкиламмония  $[R-NH_3]^-$  ( $R=C_2H_5$ ,  $C_3H_7$  и  $C_4H_9$ ) и различных анионов (нитрат  $[NO_3]^-$ , гидросульфат  $[HSO_4]^-$ , формиат [HCO<sub>2</sub>] и тиоцианат [SCN] ) выявлена тенденция к увеличению температуры плавления с усилением водородной связи между ионами [5].

Информация о структуре и характере взаимодействий в ионных жидкостях представляется интересной для направленного синтеза веществ с заданными свойствами. В предыдущей нашей работе [26] мы представили данные по термическим и физико-химическим свойствам двух трипропиламмониевых протонных ионных жидкостей с гидросульфатным  $[HSO_4]^-$  и бис(трифторметилсульфонил)имидным  $[N(CF_3SO_2)_2]^-$  анионом и показали, что детальные знания о структуре и характере взаимодействий между ионами способствуют объяснению полученных экспериментальных результатов. Меньшая энергия связывания катиона с бис(трифторметилсульфонил)имидом, а также конформационное разнообразие аниона приводят к более низкой температуре плавления жидкости по сравнению с жидкостью, содержащей гидросульфат анион. При этом обе жидкости демонстрируют высокую электропроводность и ионность и представляют интерес для получения новых полимерных мембран на их основе для использования в среднетемпературных топливных ячейках.

Данная работа посвящена изучению структуры ионных жидкостей на основе катионов

пропиламмония ( $[C_3H_7NH_3]^+ = PrA$ ), дипропиламмония ( $[(C_3H_7)_2NH_2]^+$  = DPrA) и трипропиламмония ( $[(C_3H_7)_3NH]^+ = TPrA$ ), содержащих в качестве противоиона мезилат анион ([CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> = MsO). Надо сказать, что на настоящий момент данные по физико-химическим свойствам изучаемых соединений в литературе отсутствуют. На основании проведенных нами ранее квантово-химических расчетов [27] проанализировано влияние катиона на структурно-энергетические характеристики ионных пар данных ПИЖ (рис. 1). Выявлено, что число и сила водородной связи в ионных парах зависят от типа катиона, входящего в их состав. Катионы PrA и DPrA склонны образовывать с мезилат-анионом две водородные связи равной силы. При этом каждая связь в обеих ионных парах слабее, чем связь в ионных парах с катионом TPrA. Эти особенности строения типичны для алкиламмониевых ПИЖ, однако в структурах ионных пар с катионами моно- и диалкиламмония и анионами других кислородсодержащих кислот прослеживается неэквивалентность параметров водородных связей [13, 20]. Для ионных пар с мезилат анионом отмечено ослабление ион-ионного взаимодействия в ряду катионов PrA DPrA TPrA. Вероятные причины – уменьшение энергии водородной связи за счет сокращения числа атомов водорода при аминогруппе катиона и ослабление кулоновского взаимодействия из-за увеличения размера катиона.

В данной работе мы представляем результаты молекулярно-динамического моделирования протонных ионных жидкостей PrA/MsO, DPrA/MsO и TPrA/MsO и определяем, в какой степени ближнее окружение влияет на предсказанные квантово-химическим методом структурные модели жидкостей. Мы анализируем изменения в структуре жидкости, связанные с размером катиона, и сравниваем некоторые расчетные характеристики с характеристиками для апротонной ионной жидкости, содержащей четвертичный катион аммония - тетрапропиламмония  $([(C_3H_7)_4N]^+ = \text{TetPrA}).$ Приведенные выше данные квантово-химических расчетов (рис. 1) будут привлечены при обсуждении соответствующих соединений для получения наиболее полной информации об их строении и межчастичных взаимодействиях, а также для выявления возможностей



**Рис. 1.** Структуры ионных пар с катионом пропиламмония PrA/MsO (а), дипропиламмония DPrA/MsO (б) и трипропиламмония TPrA/MsO (б) и мезилат-анионом. Водородные связи обозначены пунктирными линиями.

использования данного компьютерного подхода для адекватного описания структуры жидкости.

#### МЕТОЛИКА РАСЧЕТОВ

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование выполнено в NPT-ансамбле при давлении P=1 атм и температуре T=373 К с использованием параметров взаимодействий из набора GAFF (general AMBER force field [28, 29]) и программного пакета DLPOLY Classic [30]. Зарядовые характеристики ионов получены методом Мерца—Колмана [31, 32] в рамках квантово-химического подхода B3LYP/6-311++G(2d, 2p) с использованием программы GAUSSIAN 09 [33] (табл. 1).

Для каждой изучаемой системы кубическая ячейка с периодическими граничными условиями содержала 500 анионов и 500 катионов. Для поддержания температуры и давления применялись термостат и баростат Берендсена соответственно. Учет дальнодействующих кулоновских взаимодействий осуществлялся с использованием метода Эвальда [34] с радиусом обрезания 10 Å. Радиус обрезания ван-дер-ваальсовых взаимодействий составлял также 10 Å. Уравновешивание системы проводилось в течение 10 нс с шагом 0.5 фс, а затем осуществлялся сбор данных через каждые 1000 шагов для последующего анализа. Обработка и визуализация полученных данных проведены с помощью пакетов программ dlputils [35], VMD [36] и Aten [37].

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первоначальная оценка о структуре ионных жидкостей была получена на основе функций радиального распределения (ФРР) центров масс  $g_{\text{HM}}(r)$  катион—анион (рис. 2a), катион—катион (рис. 2б) и анион-анион (рис. 2в). Характеристические значения ФРР представлены в табл. 2. Как видно из рис. 2, на всех  $g_{\text{HM}}(r)$  ионов хорошо прослеживается первый пик, за ним следуют менее четко выраженные пики, расположенные на некотором расстоянии друг от друга и простирающиеся до 20 Å, что отражает наличие дальнего порядка во взаимном расположении ионов в жидкостях и отличает их от молекулярных жидкостей. Для всех жидкостей первые пики на  $g_{IIM}(r)$  катион—анион (рис. 2a) являются более высокими и более узкими по сравнению с таковыми на функциях ионов с одноименными зарядами. Это говорит о плотной структуре первой координационной сферы ионов, что объясняется сильным кулоновским взаимодействием между противоположно заряженными ионами и наличием водородной связи между катионами и анионами в жидкости, как выявлено нами ранее при квантово-химическом анализе структуры изолированных ионных пар данных ПИЖ. Для TPrA/MsO первый пик на  $g_{\text{ПМ}}(r)$  катион—анион расщеплен на два максимума, причем первый максимум более выражен, чем второй. Максимумы обуславливает два вида расстояний. Первое – расстояние между катионом и анионом в водородно-связанной ионной паре, а второе – расстояние между катионом в одной ионной паре и анионом в другой (соседней) ионной паре. В отличие

|                 | * ' '   |         |         |         |      |         |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|------|---------|
| Атом            | PrA     | DPrA    | TPrA    | TetPrA  | Атом | MsO     |
| N               | -0.6218 | -0.1346 | -0.0725 | -0.6692 | S    | 1.2666  |
| C1              | 0.1155  | 0.0325  | -0.3075 | 0.0966  | О    | -0.7113 |
| C2              | 0.0113  | 0.1051  | 0.1507  | -0.0365 | С    | -0.3955 |
| C3              | -0.2830 | -0.2826 | -0.3116 | -0.3998 | Н    | 0.0876  |
| H <sub>C1</sub> | 0.0929  | 0.0710  | 0.1775  | 0.0804  |      |         |
| $H_{C2}$        | 0.0494  | 0.0136  | 0.0284  | 0.0714  |      |         |
| H <sub>C3</sub> | 0.1077  | 0.1014  | 0.1058  | 0.1268  |      |         |
| $H_N$           | 0.3901  | 0.2399  | 0.2901  |         |      |         |

**Таблица 1.** Атомные заряды катионов аммония и мезилат-аниона (ē)

Примечание. Значения зарядов усреднены по одинаковым типам атомов. Обозначение атомов углерода в катионе: C1 — атом углерода группы — $CH_2$ , ближайший к атому азота, C2 — атом углерода последующей группы — $CH_2$  и C3 — атом углерода группы — $CH_3$ .

**Таблица 2.** Положение  $r_{\max}$  (Å) и высота  $g_{\text{ЦМ}}(r_{\max})$  первого пика на ФРР центров масс ионов для рассматриваемых ионных жидкостей с мезилат-анионом

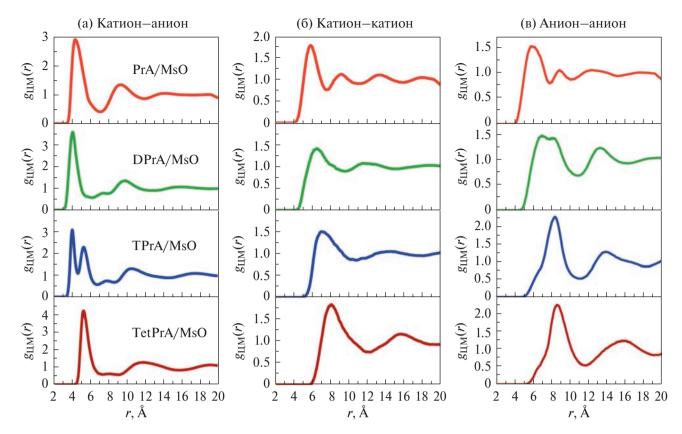
| *****      | катион—анион          |                                 | катион-катион |                                 | анион—анион           |                            |
|------------|-----------------------|---------------------------------|---------------|---------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| ЖИ         | $r_{\rm max}$         | $g_{\text{ЦM}}(r_{\text{max}})$ | $r_{ m max}$  | $g_{\text{ЦM}}(r_{\text{max}})$ | r <sub>max</sub>      | $g_{\rm IIM}(r_{\rm max})$ |
| PrA/MsO    | 4.38                  | 2.92                            | 5.88          | 1.78                            | 5.84                  | 1.54                       |
| DPrA/MsO   | 4.12                  | 3.59                            | 6.58          | 1.42                            | 6.98 (I)<br>8.23 (II) | 1.47 (I)<br>1.42 (II)      |
| TPrA/MsO   | 4.06 (I)<br>5.30 (II) | 3.12 (I)<br>2.31 (II)           | 7.05          | 1.51                            | 8.35                  | 2.28                       |
| TetPrA/MsO | 5.28                  | 4.33                            | 8.10          | 1.84                            | 8.58                  | 2.30                       |

от TPrA/MsO, для жидкостей с катионами монои дипропиламмония расщепление первого пика на  $g_{\text{HM}}(r)$  катион—анион не наблюдается из-за наличия, по-видимому, большого числа водородных связей между катионом и анионом в жидкости, что приводит к близким значениям межцентровых расстояний. Причем в объеме жидкостей PrA/MsO и DPrA/MsO каждый катион имеет возможность образовывать водородные связи не только с одним анионом, как в ионной паре (рис. 1), но и с разными анионами. Изменение катиона в составе протонной ионной жидкости с одним и тем же анионом приводит к смещению максимумов первых пиков на более короткие расстояния в ряду катионов PrA→DPrA→TPrA. Для апротонной ионной жидкости TetPrA/MsO первый пик на функции распределения катион-анион находится при гораздо большем расстоянии, чем для изученных протонных жидкостей с тем же анионом,

что указывает на более слабое связывание катиона и аниона в жидкости.

Функции  $g_{\text{ЦМ}}(r)$  катион—катион (рис. 26) для всех жидкостей имеют сходную форму и характеризуются отчетливыми первыми пиками, положение которых смещается в область дальних расстояний, что вполне ожидаемо, учитывая увеличение размера катиона.

Для PrA/MsO и DPrA/MsO уширение первых пиков на  $g_{\text{ЦM}}(r)$  анион—анион (рис. 2в), возможно, связано с многовариантностью взаимного расположения анионов в жидкости вследствие того, что катионы могут соединяться сразу с несколькими соседними анионами через водородные связи. Для жидкости с катионом DPrA по сравнению с жидкостью, содержащей катион PrA, наблюдается расщепление первого пика на  $g_{\text{ЦM}}(r)$  анион—анион, однако максимумы раздвоенного пика невысоки, положения



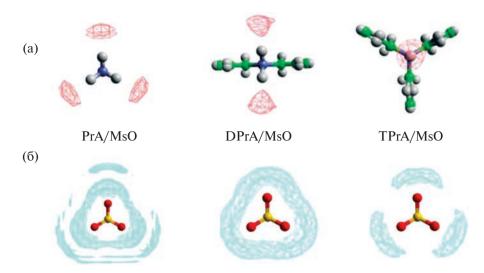
**Рис. 2.** ФРР центров масс ионов для ионных жидкостей, содержащих мезилат-анион и катионы пропиламмония (PrA/MsO), дипропиламмония (DPrA/MsO), трипропиламмония (TPrA/MsO) и тетрапропиламмония (TetPrA/MsO).

максимумов заметно смещены в сторону больших расстояний. Для TPrA/MsO вид  $g_{ЦM}(r)$  для анионов аналогичен виду функции, полученной для апротонной жидкости с катионом TetPrA; высоты и положения первых пиков близки для обеих систем.

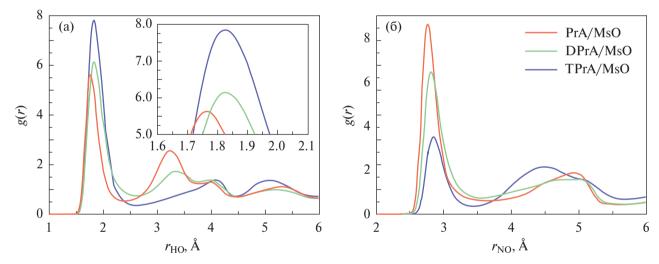
Наглядно иллюстрировать локализацию ионов в протонных ионных жидкостях можно с помощью пространственных функций распределения (ПФР) (рис. 3). Как следует из рис. За, для всех трех жидкостей существуют четкие области повышенной концентрации атомов кислорода анионов вблизи атомов водорода аминогруппы катиона, что свидетельствует о высокой вероятности образования в жидкостях водородных связей. Однако ПФР атомов водорода аминогрупп катионов в пределах первой координационной сферы аниона для жидкостей заметно отличаются (рис. 3б). Для жидкостей с катионами PrA и DPrA атомы водорода аминогрупп катионов располагаются на некотором расстоянии от атомов кислорода аниона, образуя вокруг него непрерывную оболочку, что, по-видимому, связано с широким

распределением углов водородной связи и многообразием структурных вариаций. Для ТРгА/ MsO атомы водорода аминогрупп катионов локализуются вблизи атомов кислорода аниона, что свидетельствует об образовании в жидкости водородно-связанных мотивов преимущественно с линейной геометрией водородных связей, что согласуется с данными квантово-химических расчетов, проведенных для ионной пары TPrA/MsO. Кроме того, молекулярно-динамическое моделирование ряда ПИЖ на основе катиона триэтиламмония ( $[(C_2H_5)_3NH]^+ = TEA$ ) и анионов кислот различной силы, проведенное в работе [12], показало, что мотивы связывания анионов и катионов в ионные пары, обнаруженные на основе квантово-химических расчетов, сохраняются в объемной фазе этих жидкостей.

Для выявления особенностей водородных связей между катионом и анионом в ПИЖ были рассчитаны функции радиального распределения атомов азота и водорода аминогрупп катионов относительно атомов кислорода анионов (рис. 4).



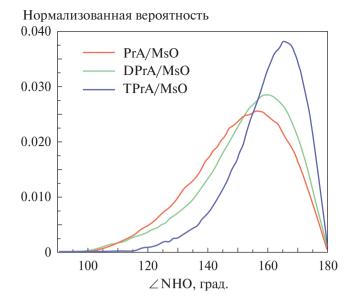
**Рис. 3.** ПФР атомов кислорода мезилат-анионов относительно атомов водорода аминогруппы катионов пропиламмония, дипропиламмония и трипропиламмония (а) и атомов водорода аминогруппы катионов относительно атомов кислорода анионов (б).



**Рис. 4.** ФРР атомов водорода аминогрупп (а) и атомов азота (б) катионов пропиламмония, дипропиламмония и трипропиламмония относительно атомов кислорода мезилат-анионов для изучаемых протонных ионных жидкостей.

Узкие, четко выраженные первые пики на g(r) H(N)...O(S) (рис. 4а), расположенные на расстояниях, значительно меньших, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов ( $\Sigma vdW_{HO}$ =2.72 Å [38]), указывают, согласно определению IUPAK [39], на наличие водородной связи во всех трех жидкостях. Наиболее вероятные межатомные расстояния H(N)...O(S) между катионом и анионом в жидкости составляют 1.78 Å для PrA/MsO, 1.82 Å для DPrA/MsO и 1.83 Å для TPrA/MsO. Для данных жидкостей на g(r) N(H)...O(S) также присутствует высокий и узкий первый пик при расстоянии 2.76, 2.80

и 2.82 Å соответственно, что подтверждает факт образования водородной связи (рис. 46). Надо сказать, что рассчитанные расстояния H(N)... O(S) в жидкостях заметно больше аналогичных расстояний, полученных квантово-химическим методом для их изолированных ионных пар, что вполне объяснимо, если учесть сольватационные эффекты при моделировании объемной фазы жидкости. Результаты обоих методов показывают увеличение длины водородной связи при переходе от катиона PrA к катиону DPrA как в ионных парах, так и в жидкости. В то же время TPrA/MsO среди ионных пар



**Рис. 5.** Распределение вероятностей угла NHO от его величины для рассматриваемых протонных ионных жидкостей с мезилат-анионом и различными катионами.

имеет самую короткую водородную связь, а среди жидкостей — самую длинную. По-видимому, это связано с влиянием стерических эффектов из-за наличия трех объемных пропильных радикалов, препятствующих сближению катиона и аниона в жидкости на близкое расстояние. Согласие между расчетными данными наблюдается для двух жидкостей с третичным катионом — TEA/MsO [40] и TPrA/MsO. Для сравнения отметим, что для TEA/MsO расстояние H(N)...O(S) между катионом и анионом составляет 1.520 Å в ионной паре и 1.78 Å в жидкости, что короче аналогичных расстояний, полученных для TPrA/MsO.

Вместе с расчетом ФРР H(N)...O(S) и N(H)... O(S) проведен анализ распределений по углам водородных связей. Как видно из рис. 5, диапазон изменений величины угла NHO для жидкостей с катионами PrA и DPrA шире, чем для жидкости с катионом TPrA. Направленный характер водородных связей между катионом и анионом в жидкости TPrA/MsO очевиден.

В МД-моделировании среднее число водородных связей  $n_{BC}$ , образованных между катионом и анионом в жидкости, можно определить в соответствии с заранее сформулированными геометрическими критериями их образования (табл. 3). В первом критерии учитывались только межатомные расстояния H(N)...O(S)

и N(H)...O(S), тогда как во втором — расстояние N(H)...O(S) и валентный угол NHO. Поскольку нас интересовали сильные водородные связи и связи средней силы, значение угла при расчете  $n_{\rm BC}$  составляло больше 120°. Пороговые значения критерия  $r_{\rm HO}$  и  $r_{\rm NO}$  оценивались по положению первых минимумов на соответствующих ФРР (рис. 4). Все пары катион-анион с водородной связью, которые удовлетворяли условиям, были подвергнуты статистической обработке и анализу. Как видно из табл. 3, полученные результаты слабо зависят от способа расчета и оба показывают вполне согласующиеся между собой данные. При этом рассчитанные значения  $n_{\rm BC}$  с учетом расстояния  $r_{\rm NO}$  и угла NHO получаются больше, чем таковые при расчете с учетом только межатомных расстояний  $r_{\rm HO}$ и  $r_{NO}$ . Как и следовало ожидать, увеличение степени замещения атомов водорода при азоте в катионе на пропильные группы снижает количество образуемых связей между катионом и анионом в жидкости. Среднее число водородных связей в жидкостях PrA/MsO и DPrA/MsO оказывается заметно большим, чем количество протонов в составе аминогруппы катионов, что, по-видимому, связано с образованием не только одинарных двухцентровых, но и трехцентровых бифуркатных водородных связей. Для жидкости TPrA/MsO величина  $n_{BC}$  близка к единице, и, следовательно, катион в объеме жидкости способен образовывать с анионом кислоты не более одной водородной связи.

Интересно проанализировать возможность образования водородных связей в апротонной жидкости TetPrA/MsO. На рис. 6 приведены ФРР атомов водорода в составе пропильных групп катионов и атомов кислорода мезилатанионов. Характерных пиков на ФРР Н(С)... O(S) при расстояниях, меньших, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Н и О (2.72 Å), не наблюдается, что указывает на отсутствие водородных связей в жидкости. Очевидно, что ассоциация между ионами в апротонной ионной жидкости обусловлена лишь кулоновским и ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Во многом аналогичный результат получен и при квантово-химическом анализе структуры ионной пары TetPrA/MsO [27], показывающем, что взаимодействия H(C)...O(S) в ионной паре представляют собой, согласно топологическому анализу электронной плотности, невалентные взаимодействия типа закрытых

| Ионная жидкость | Геометрический критерий                  | $n_{\mathrm{BC}}$ |
|-----------------|--|-------------------|
| D.A /M-O        | $r_{\rm HO}$ <2.4 Å, $r_{\rm NO}$ <3.7 Å | 3.33              |
| PrA/MsO         | r <sub>NO</sub> <3.7 Å, ∠NHO>120°        | 4.19              |
| DD A/M O        | $r_{\rm HO}$ <2.6 Å, $r_{\rm NO}$ <3.6 Å | 2.42              |
| DPrA/MsO        | r <sub>NO</sub> <3.6 Å, ∠NHO>120°        | 2.67              |
| TPrA/MsO        | $r_{\rm HO}$ <2.6 Å, $r_{\rm NO}$ <3.5 Å | 1.01              |
|                 | r <sub>NO</sub> <3.5 Å, ∠NHO>120°        | 1.06              |

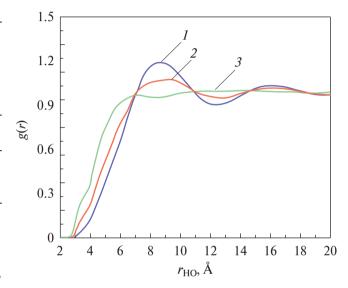
**Таблица 3.** Среднее число водородных связей  $n_{\rm BC}$ , образованных катионом с анионом, в протонных ионных жидкостях в зависимости от используемого критерия водородной связи

оболочек, к которым относят либо очень слабые водородные связи, либо ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

На основании полученных данных можно заключить, что ион-ионное взаимодействие в изученных протонных ионных жидкостях заметно сильнее, чем в апротонной жидкости, за счет усиления кулоновского ион-ионного взаимодействия ввиду меньшего размера катиона и наличия водородной связи между катионом и анионом. Это также подтверждается результатами квантово-химических расчетов, которые показывают более высокие величины энергии ион-ионного взаимодействия для ионных пар PrA/MsO, DPrA/MsO и TPrA/MsO (-514.72, -486.31 и -468.98 кДж/моль соответственно) по сравнению с TetPrA/MsO (-390.66 кДж/моль). Подобные выводы сделаны авторами в работе [41] на основе сравнения величин энергии взаимодействия в ионных парах с катионами триалкиламмония и тетраалкиламмония и анионами различных кислот.

# ВЫВОДЫ

В данной работе методом молекулярной динамики исследованы особенности формирования микроструктуры протонных ионных жидкостей: мезилаты пропил-, дипропил- и трипропиламмония (PrA/MsO, DPrA/MsO и TPrA/MsO). Показано, что структуры рассматриваемых жидкостей характеризуются наличием дальнего порядка во взаимном расположении ионов. В жидкости PrA/MsO каждый катион может образовывать до трех классических водородных связей с близлежащими анионами (с учетом бифуркатных водородных связей до 4), что позволяет говорить о существовании



**Рис. 6.** ФРР атомов водорода группы  $-CH_2$ , ближайшей к атому азота (*I*), атомов водорода последующей группы  $-CH_2$  (*2*) и атомов водорода группы  $-CH_3$  (*3*) катиона относительно атомов кислорода мезилатанионов для апротонной ионной жидкости TetPrA/MsO.

некоторого подобия структурной сетки из водородной связи. Кроме одинарных водородных связей, в жидкости DPrA/MsO также могут реализовываться и бифуркатные связи. В жидкости TPrA/MsO катион способен образовывать с анионом кислоты не более одной водородной связи, при этом связь имеет явно выраженный направленный характер. Взаимодействие между ионами в протонных ионных жидкостях сильнее, чем в апротонной ионной жидкости, содержащей катион тетрапропиламмония и мезилат-анион TetPrA/MsO.

Сравнение результатов квантово-химических расчетов с данными МД-моделирования показало, что переход от ионной пары к жидкости

отражается, главным образом, на изменении структуры водородных связей. Структурные модели ионных жидкостей PrA/MsO и DPrA/ MsO, полученные квантово-химическим расчетом, отличаются от структуры жидкости ввиду отсутствия учета многочастичных эффектов. которые, как оказалось, крайне важны при изучении соединений, в которых катион способен образовывать не одну водородную связь. Следовательно, о характере водородной связи в жидкостях с катионами моно- и диалкиламмония более корректно можно судить только по данным МД-моделирования. Полученная методами квантовой химии и МД информация о характере водородной связи в жидкости TPrA/ MsO, катион которой имеет в своем составе только один «активный» (подвижный) протон, на качественном уровне вполне согласуется друг с другом.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 22-23-01155.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Belieres J.P., Angell C. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 4926. https://doi.org/10.1021/jp067589u
- Greaves T.L., Drummond C.J. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 11379. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00158
- 3. Greaves T.L., Drummond C.J. // Ibid. 2008. V. 108. P. 206. https://doi.org/10.1021/cr068040u
- P. 6357. https://doi.org/10.1021/cr500411q
- 5. Hayes R., Imberti S., Warr G.G., Atkin R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 4623. https://doi.org/10.1002/anie.201209273
- 6. Hunt P.A., Ashworth C.R., Matthews R.P. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 1257. https://doi.org/10.1039/C4CS00278D
- Weingärtner H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 654. https://doi.org/10.1002/anie.200604951
- 8. Fumino K., Ludwig R. // J. Mol. Liq. 2014. V. 192. P. 94. http://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.07.009
- 9. Fumino K., Reimann S., Ludwig R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 21903. http://doi.org/10.1039/C4CP01476F

- 10. Fumino K., Peppel T., Geppert-Rybczynska M. et al. // Ibid. 2011. V. 13. P. 14064. http://doi.org/10.1039/C1CP20732F
- 11. Sun X., Cao B., Zhou X. et al. // J. Mol. Lig. 2016. V. 221. P. 254. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.05.080
- 12. Bodo E., Bonomo M., Mariani A. // J. Phys. Chem. B. 2021. V. 125. P. 2781. https://doi.org/10.1021/acs.ipcb.1c00249
- 13. Han J., Wang L., Zhang H. et al. // J. Phys. Chem. A. 2020. V. 124. P. 10246. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c07908
- 14. Verma P.L., Gejji S.P. // J. Mol. Graph. Model. 2018. V. 85. P. 304. https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2018.09.010
- 15. Verma P.L., Gejji S.P. // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 122. P. 6225. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b04303
- 16. Wei Y., Xu T., Zhang X. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. P. 4475. https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00583
- 17. Fedorova I.V., Safonova L.P. // J. Phys. Chem. A 2019. V. 123. P. 293. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b10906
- 18. Fedorova I.V., Yablokov M.E., Safonova L.P. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 2704. https://doi.org/10.1134/S003602442212010X
- 19. *Dong K., Zhang S., Wang Q.* // Sci. China Chem. 2015. V. 58. P. 495. https://doi.org/10.1007/s11426-014-5147-2
- 20. Shmukler L.E., Fedorova I.V., Fadeeva Yu.A., Safonova L.P. // J. Mol. Liq. 2021. V. 321. A. 114350. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114350
- 4. Hayes R., Warr G.G., Atkin R. // Ibid. 2015. V. 115. 21. Fabre E., Murshed S.M.S. // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 15861. https://doi.org/10.1039/d1ta03656d
  - 22. Abe H. // J. Mol. Liq. 2021. V. 332. A. 115189. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115189
  - 23. Markusson H., Belieres J. P., Johansson P. et al. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 8717. https://doi.org/10.1021/jp072036k
  - 24. Fedorova I.V., Shmukler L.E., Fadeeva Yu.A. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 786. https://doi.org/10.1134/S0036024422040070
  - 25. Reid J.E.S.J., Bernardes C.E.S., Agapito F. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 28133. https://doi.org/10.1039/c7cp05076c
  - 26. Fedorova I.V., Shmukler L.E., Fadeeva Yu.A. et al. // Ionics. 2023. V. 29. P. 661. https://doi.org/10.1007/s11581-022-04844-5

- 27. Fedorova I.V., Safonova L.P. // J. Mol. Model. 2023. 34. Smith W. // Comput. Phys. Commun. 1992. V. 67. P. 392. V. 29. A. 230. https://doi.org/10.1007/s00894-023-05624-2
- 28. Wang J., Wolf R.M., Caldwell J.W. et al. // J. Comput. Chem. 2004. V. 25. P. 1157. https://doi.org/10.1002/jcc.20035
- 29. Wang J., Wang W., Kollman P.A., Case D.A. // J. Mol. Graph. Model. 2006. V. 25. P. 247. https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2005.12.005
- 30. Smith W., Yong C.W., Rodger P.M. // Mol. Simul. 2002. V. 28. P. 385. https://doi.org/10.1080/08927020290018769
- 31. Singh U.C., Kollman P.A. // J. Comput. Chem. 1984. V. 5. P. 129. https://doi.org/10.1002/jcc.540050204
- 32. Besler B.H., Merz Jr.K.M., Kollman P.A. // J. Comp. Chem. 1990. V. 11. P. 431. https://doi.org/10.1002/jcc.540110404
- 33. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09, Revision A.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

- https://doi.org/10.1016/0010-4655(92)90048-4
- 35. Youngs T.G.A. dlputils, Version 1.4.2. http://www.projectaten.com/dlputils
- 36. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. // J. Mol. Graph. 1996. V. 14. P. 33. https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5
- 37. Youngs T.G. // J. Comput. Chem. 2009. V. 31. P. 639. https://doi.org/10.1002/jcc.21359
- 38. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 441. https://doi.org/10.1021/j100785a001
- 39. Arunan E., Desiraju G.R., Klein R.A. et al. // Pure Appl. Chem. 2011. V. 83. P. 1637. https://doi.org/10.1351/PAC-REC-10-01-02
- 40. Fedorova I.V., Krestyaninov M.A., Safonova L.P. // Mol. Liq. 2022. V. 360. A. 119481. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119481
- 41. Tsuzuki S., Shinoda W., Miran M.S. et al. // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. A. 174504. https://doi.org/10.1063/1.4827519

# —— СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ ——

УЛК 544.183

# ЭФФЕКТИВНЫЙ АЛГОРИТМ МЕТОДА ХАРТРИ-ФОКА С ХРАНЕНИЕМ ДВУХЭЛЕКТРОННЫХ ИНТЕГРАЛОВ В ПРИБЛИЖЕНИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ЕДИНИЧНОГО ОПЕРАТОРА<sup>1</sup>

© 2024 г. И. О. Глебов<sup>а, \*</sup>, В. В. Поддубный<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Россия

\*e-mail: glebov io@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 12.09.2023 После доработки 13.10.2023 Принята к публикации 16.10.2023

В данной работе реализован стандартный вариант ограниченного метода Хартри—Фока с хранением двухэлектронных интегралов в приближении разложения единичного оператора или разложения Холецкого. Наиболее трудоемкие стадии алгоритма сформулированы как матрично-векторные операции, что позволяет эффективно использовать современные библиотеки линейной алгебры. Показано, что алгоритм имеет высокую производительность и хорошую параллельность. Проведено сравнение с прямым вариантом, основанным на многократном пересчете двухэлектронных интегралов без их хранения в памяти. Показано, что разработанный алгоритм более эффективен для расчетов с использованием больших базисных наборов. В случае маленьких базисных наборов данный алгоритм более эффективен, чем прямой, для малых и средних молекул.

Kлючевые слова: метод Хартри—Фока, разложение единичного оператора (resolution of identity), двухэлектронные интегралы.

DOI: 10.31857/S0044453724040096, EDN: QEXFVU

# **ВВЕДЕНИЕ**

Метод Хартри-Фока (Hartree-Fock method - HF), или самосогласованного поля (self consistent field – SCF) [1, 2], – один из базовых методов квантовой химии. Несмотря на то что квантовая химия далеко шагнула вперед и было создано множество постхартрифоковских методов, он до сих пор остается актуальным. Сейчас он используется в качестве основы для расчетов методами теории возмущений МР2, конфигурационного взаимодействия и связанных кластеров. Поэтому этот метод должен быть наиболее простым во всей последовательности расчетов. Казалось бы, в наше время нет ни необходимости, ни возможности для улучшения метода Хартри-Фока. Тем не менее некоторые техники, широко используемые в постхартрифоковских методах, оказываются плохо приспособленными для метода НF.

Например, разложение Холецкого [3] и разложение единичного оператора (Resolution of Identity — RI) [4] оказываются плохо реализованными для метода НF во многих широко используемых квантово-химических программах даже несмотря на то, что теоретические основы прекрасно известны [5]. Это приводит нас к ситуации, когда некоторые хорошо оптимизированные постхартрифоковские методы, например DLPNO-MP2 [6] (domain-based local pair natural orbital MP2) и DLPNO-CC [7] (domain-based local pair natural orbital coupled clusters), оказываются быстрее, чем метод Хартри—Фока.

Наиболее затратной по времени частью метода НГ является расчет двухэлектронных интегралов, которые нужны для кулоновской и обменной составляющих оператора Фока. Стандартный подход заключается в расчете интегралов, записи их в оперативную память

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Дополнительные материалы к статье размещены на сайте https://elibrary.ru.

или на жесткий диск и последующем исполь- производительности расчетов различными вазовании в ходе повторяющихся итераций метода SCF. Однако общее количество интегралов составляет  $N_{AO}^4$  ( $N_{AO}$  – количество атомных орбиталей), что для практически значимых расчетов невозможно уместить в оперативную память компьютера. Использование симметрии тензора двухэлектронных интегралов и различных схем, позволяющих не хранить пренебрежимо малые интегралы, не помогает решить эту проблему. В связи с этим был разработан так называемый прямой подход [8], в котором интегралы пересчитываются на каждой итерации SCF и используются в момент получения без записи на любой тип носителя. Также существует комбинированный «полупрямой» подход, в котором часть интегралов хранится в памяти, а часть пересчитывается. Пересчет интегралов на каждой итерации кратно увеличивает время расчета.

Такие приближения, как разложение Холецкого [3] и разложение единичного оператора [4], позволяют снизить как вычислительные затраты, так и требования оперативной памяти для расчета двухэлектронных интегралов. Они успешно применяются для ускорения таких квантово-химических методов, как МР2 [10], CASPT2 [11], CCSD [12] и многие другие. Для метода HF снижение требований памяти может оказаться даже более важным. Преимущество прямого и полупрямого подходов над стандартным перестает быть значимым, и многократный пересчет интегралов становится не

В настоящей статье показано, как можно реализовать метод Хартри-Фока в приближении разложения единичного оператора с записью интегралов в оперативную память. Описаны изменения, которые нужно внести в алгоритм. Показано, что после разложения тензор двухэлектронных интегралов может быть записан в оперативную память современных компьютеров, а использование оптимизированных библиотек линейной алгебры, например Intel MKL, позволяет эффективно реализовать данный алгоритм.

Статья имеет следующую структуру: сначала дана общая теория и описаны необходимые модификации используемых формул, далее приведены детали тестовых расчетов, в заключительной части дан сравнительный анализ

риантами метода Хартри-Фока.

# ТЕОРИЯ МЕТОДА

# Ограниченный вариант метода Xартри $-\Phi$ ока (RHF)

Метол Хартри-Фока – это вариационный метод решения vравнения Шредингера для основного состояния, волновая функция которого приближенно считается определителем Слейтера. Одноэлектронные волновые функции (молекулярные орбитали – МО) описываются в приближении МО-ЛКАО:

$$\varphi_i = \sum_{\alpha} C_{i\alpha} \chi_{\alpha}, \qquad (1)$$

где  $\chi_{\alpha}$  — базисная функция (атомная орбиталь), а  $C_{i\alpha}$  — коэффициенты, получаемые решением задачи на собственные функции оператора Фока:

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i. \tag{2}$$

В ограниченном варианте (restricted Hartree— Fock method – RHF) для системы с закрытыми оболочками оператор Фока является суммой одноэлектронного гамильтониана  $\hat{h}$ , кулоновского  $\hat{J}$  и обменного  $\hat{K}$ операторов:

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{i \in acc} (2\hat{J}_i - \hat{K}_i) = \hat{h} + 2\hat{J} - \hat{K},$$
 (3)

Матричные элементы  $\hat{J}$  и  $\hat{K}$ 

$$\langle \alpha | \hat{J} | \beta \rangle = \sum_{\gamma \delta} D_{\gamma \delta} (\alpha \beta | \gamma \delta),$$
 (4)

$$\langle \alpha | \hat{K} | \beta \rangle = \sum_{\gamma \delta} D_{\gamma \delta} (\alpha \gamma | \beta \delta).$$
 (5)

могут быть выражены через элементы матрицы плотности:

$$D_{\alpha\beta} = \sum_{i \in occ.} C_{i\alpha} C_{i\beta} \tag{6}$$

и двухэлектронные интегралы:

$$(\alpha\beta \mid \gamma\delta) = \iiint \frac{\chi_{\alpha}(\vec{r}_1)\chi_{\beta}(\vec{r}_1)\chi_{\gamma}(\vec{r}_2)\chi_{\delta}(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (7)$$

Лимитирующей стадией метода RHF является расчет двухэлектронных интегралов (7).

Именно здесь возникает необходимость хранения огромного объема данных в стандартном варианте или многократного повторения расчетов в прямом. Оптимизация этой стадии и является целью данной работы.

# Разложение тензора двухэлектронных интегралов

Время расчета интегралов и объем используемой оперативной памяти могут быть снижены при использовании следующего разложения:

$$(\alpha\beta \mid \gamma\delta) \approx \sum_{A} L_{\alpha\beta}^{A} L_{\gamma\delta}^{A}.$$
 (8)

Этого можно добиться разложением Холецкого [3] или с помощью внутреннего проектора (разложением единичного оператора) [4]:

$$(\alpha\beta \mid \gamma\delta) \approx \sum_{B,C} (\alpha\beta \mid B) (\mathbf{V}^{-1})_{BC} (\gamma\delta \mid C).$$
 (9)

Последнее обычно реализуется с помощью вспомогательных атомных базисных функций  $\rho_B$  [13, 14] и расчета трех- и двуцентровых интегралов:

$$(\alpha\beta \mid B) = \iiint \frac{\chi_{\alpha}(\vec{r}_{1})\chi_{\beta}(\vec{r}_{1})\rho_{B}(\vec{r}_{2})}{|\vec{r}_{1} - \vec{r}_{2}|} d\vec{r}_{1}d\vec{r}_{2}, \quad (10)$$

$$V_{BC} = \iiint \frac{\rho_B \left(\vec{r}_1\right) \rho_C \left(\vec{r}_2\right)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \tag{11}$$

Умножение тензора трехцентровых интегралов на «квадратный корень» обратной матрицы двуцентровых интегралов  $V^{-1}$  дает вектора Lразложения (8):

$$L_{\alpha\beta}^{A} = \sum_{B} (\alpha\beta \mid B) (\mathbf{V}^{-1/2})_{BA}. \tag{12}$$

Таким образом, разложение Холецкого и разложение единичного оператора — это два разных приближения, приводящих к форме (8).

Если количество векторов Холецкого равно  $N_{AO}^2$ , то разложение является точным, а размер тензора  $\hat{L}$  равен размеру тензора  $(\alpha\beta \mid \gamma\delta)$ . Одна- = умножение результата  $D_C$  на  $\mathbf{V}^{-1}$ : ко их количество может быть значительно снижено без существенной потери точности. То же верно и для разложения единичного оператора, так как размерность вспомогательного базисно-

размерности ( $N_{Aux} < N_{AO}^2$ ). Таким образом, тензоры  $L_{\alpha\beta}^A$  и ( $\alpha\beta\mid B$ ) размера  $N_{AO}^2N_{Aux}$  могут быть записаны в оперативную память современных вычислительных машин и рассмотренные приближения открывают возможность реализации стандартного варианта RHF без многократного пересчета двухэлектронных интегралов.

Далее рассмотрим метод RHF в приближении разложения единичного оператора (RI) по формуле (9).

#### Memo∂ RI-RHF

Описанный в данном разделе алгоритм основан на уже известном подходе RI-RHF [5]. Он был модифицирован для применения к стандартной схеме (хранение интегралов без пересчета). Тензор двухэлектронных интегралов и другие промежуточные данные в описываемом алгоритме хранятся в матричной или векторной формах, что позволяет использовать эффективные алгоритмы из библиотеки линейной алгебры BLAS, сводя большую часть операций к умножению матриц.

# Кулоновский оператор

Подстановка (9) в (4) дает:

$$\langle \alpha | \hat{J} | \beta \rangle = \sum_{\gamma, \delta, B, C} D_{\gamma \delta} (\alpha \beta | B) (\mathbf{V}^{-1})_{BC} (\gamma \delta | C).$$
(13)

(Примечание: все приближенные формулы будут записаны как точные, чтобы не затруднять чтения. Никаких дополнительных приближений, кроме вышеописанных, использовано не будет.)

Расчет  $\langle \alpha \mid \hat{J} \mid \beta \rangle$  можно разделить на следующие действия:

— умножение матрицы плотности на RI-тензор:

$$D_C = \sum_{\gamma,\delta} D_{\gamma\delta} (\gamma\delta \mid C); \qquad (14)$$

$$\left(DV^{-1}\right)_{B} = \sum_{C} \left(\mathbf{V}^{-1}\right)_{BC} D_{C}; \tag{15}$$

го набора  $(N_{Aux})$  также меньше максимальной — умножение результата  $(DV^{-1})_{p}$  на RI-тензор:

$$\langle \alpha | \hat{J} | \beta \rangle = \sum_{B} (\alpha \beta | B) (DV^{-1})_{B}.$$
 (16)

Все операции можно свести к матричному умножению и использовать стандартные функции библиотеки BLAS. Матрица плотности представляется как вектор длины  $N_{AO}^2$ ,  $(\alpha\beta\mid B)$  — матрица размера  $N_{AO}^2\times N_{Aux}$ ,  $\mathbf{V}^{-1}$  — матрица размера  $N_{Aux}\times N_{Aux}$ , а все промежуточные данные — вектора длины  $N_{Aux}$ . Эти векторно-матричные умножения требуют

$$N_{mult,J} = 2N_{AO}^2 N_{Aux} + N_{Aux}^2 \tag{17}$$

умножений действительных чисел, что является минимально возможным для расчета кулоновского оператора, заданного по уравнению (13), без использования дополнительных приближений.

Обменный оператор

Подстановка (9) в (5):

$$\left\langle \alpha \left| \hat{K} \right| \beta \right\rangle = \sum_{\gamma, \delta, B, C} D_{\gamma \delta} (\alpha \gamma \mid B) (\mathbf{V}^{-1})_{BC} (\beta \delta \mid C) (18)$$

приводит к выражению, которое не позволяет действовать так же, как в случае кулоновского оператора. Преобразование, подобное (14), приведет к суммированию только по одному индексу:

$$O_{\gamma\beta}^{C} = \sum_{s} D_{\gamma\delta} (\delta\beta \mid C). \tag{19}$$

Это требует больших вычислительных затрат —  $N_{AO}^3 N_{Aux}$  умножений и хранения большего объема данных —  $N_{AO}^2 N_{Aux}$  действительных чисел (увеличивает потребление памяти примерно в два раза).

Однако можно воспользоваться уравнением для матрицы плотности:

$$\left\langle \alpha \left| \hat{K} \right| \beta \right\rangle = \sum_{\gamma, \delta, B, C, i} C_{i\gamma} C_{i\delta} \left( \alpha \gamma \mid B \right) \left( \mathbf{V}^{-1} \right)_{BC} (\beta \delta \mid C). (20)$$

Расчет обменного оператора можно начать со свертки тензора  $(\gamma\alpha \mid B)$  с матрицей коэффициентов занятых орбиталей  $C_{i\gamma}$ , как было предложено ранее [5]. В отличие от прошлых работ, этот шаг реализован как одно матричное умножение с хранением данных в оперативной памяти. Алгоритм можно разбить на следующие действия:

 частичное преобразование трехцентровых интегралов к базису занятых молекулярных орбиталей:

$$(i\alpha \mid B) = \sum_{\gamma} C_{i\gamma} (\gamma\alpha \mid B). \tag{21}$$

Этот шаг требует  $N_{occ}N_{AO}^2N_{Aux}$  умножений и  $N_{occ}N_{AO}N_{Aux}$  записей в память,  $N_{occ}$  — число занятых молекулярных орбиталей, которое значительно меньше, чем  $N_{AO}$ , особенно в случае большого базисного набора;

- транспонирование:

$$(i\alpha \mid B) \to (\alpha i \mid B). \tag{22}$$

Этот шаг требует  $N_{occ}N_{AO}N_{Aux}$  записей; – умножение на  $\mathbf{V}^{-1/2}$ :

$$M_{\alpha i}^{A} = \sum_{B} (\alpha i \mid B) (\mathbf{V}^{-1/2})_{BA}. \tag{23}$$

Этот шаг требует  $N_{occ}N_{AO}N_{Aux}^2$  умножений;

- расчет матрицы обменного оператора с использованием M:

$$\langle \alpha | \hat{K} | \beta \rangle = \sum_{A,i} M_{\alpha i}^{A} M_{\beta i}^{A}.$$
 (24)

Этот шаг реализован как умножение матриц  $M[\alpha, i \otimes A]$  и  $M^T[i \otimes A, \beta]$ . Один индекс матрицы — номер атомной орбитали  $\alpha$  или  $\beta$ , а второй — обобщенный индекс пары занятой и вспомогательной орбиталей  $i \otimes A$ . Именно для того, чтобы было возможно реализовать этот шаг с помощью BLAS как умножение матриц, М должна иметь форму, где внешним индексом нумерации будет  $\alpha$ . И именно для этого необходимо транспонирование (22).

Все данные, так же как и для кулоновского оператора, приведены к матричному виду, а операции матричного умножения реализованы через функции библиотеки BLAS. Общее число умножений составляет

$$N_{mult,K} = N_{occ} N_{AO} N_{Aux}^2 + 2 N_{occ} N_{AO}^2 N_{Aux}. \eqno(25)$$

#### Сравнение RI и разложения Холецкого

Алгоритм, построенный на разложении Холецкого и формуле (8), был бы даже проще, так как в нем не требуются операции



**Рис. 1.** Структура  $C_{20}H_{22}$ . Рисунок сделан в программе wxmacmolplt [16]. Атомы углерода изображены черным, водорода — серым. Два различных типа связей C-C изображены как двойные и одинарные.

(15) и (23) с матрицей V. Того же результата можно добиться, используя формулу (12) для перехода от трехцентровых интегралов  $(\alpha\beta \mid B)$  к аналогу векторов Холецкого  $L_{\alpha\beta}^A$ . Однако такое преобразование потребует  $N_{AO}^2 N_{Aux}^2$  умножений, что может быть затратным. Во избежание этого на каждой итерации используются формулы (15) и (23), в которых умножаются матрицы меньшего размера.

Формула (15) требует  $N_{Aux}^2$  умножений, и ее удаление не принесет значимого облегчения расчета.

Преобразование (23) требует  $N_{occ}N_{AO}N_{Aux}^2$  умножений и повторяется каждую итерацию. Сравнивая это с  $N_{AO}^2N_{Aux}^2$ -умножениями по формуле (12), которые производятся один раз, можно прийти к выводу, что это обоснованно, если  $N_{AO}$  /  $N_{occ}$  больше, чем ожидаемое число итераций. Для большого базисного набора это должно быть так.

В последующих расчетах использован алгоритм, описанный в пунктах «Кулоновский оператор» и «Обменный оператор».

# ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Разработанный алгоритм был протестирован на предмет производительности, параллельности и масштабируемости. В качестве тестовых объектов были выбраны молекулы, для которых число базисных функций, размер молекулы и количество атомов линейно связаны друг с другом. Таким критериям в равной степени соответствуют многие гомологические ряды органических молекул, например алканы, полиены и т.д. В данной работе был выбран ряд линейных полиенов  $C_{2n}H_{2n+2}$  от  $C_{20}H_{22}$  до  $C_{70}H_{72}$ . Все структуры взяты плоскими, двойные связи имели *транс*-конфигурацию. Все валентные углы заданы по  $120^{\circ}$ , а длины связей C-H и обоих видов C-C взяты из геометрии бутадиена

определенной микроволновой спектроскопией [15]. Структура  $C_{20}H_{22}$  приведена на рис. 1.

Производительность алгоритма была сравнена с производительностью стандартных вариантов RHF реализованных в пакете программ Огса [17, 18] версии 5.0.3 с использованием гибридной схемы расчета интегралов с библиотеками SHARK [19] и LIBINT [20]. Использованы следующие варианты:

- базовый традиционная схема расчета интегралов без разложения тензора и его хранения в памяти (прямой);
- **RIJK прямой** приближение RI для двухэлектронных интегралов для расчета кулоновского (J) и обменного (K) операторов, прямой подход к работе с интегралами (без хранения);
- **RIJK стандартный** то же, что и в прошлом пункте, но с хранением интегралов. Все временные файлы были помещены в оперативную память во избежание потери скорости из-за обращений к жесткому диску. Временные папки пакета Огса были также размещены в оперативной памяти (раздел tmpfs системы linux). Лимиты использования оперативной памяти были установлены на максимум.

В расчетах программой Огса были использованы настройки по умолчанию для метода Хартри—Фока. Стартовое приближение для молекулярных орбиталей было получено на основе модельного потенциала (Pmodel). Для сходимости SCF использована комбинация DIIS [21] и SOSCF [22]. Для пренебрежения околонулевыми двухэлектронными интегралами использовались критерии, заданные в программе Огса по умолчанию.

Разработанный алгоритм был реализован в **NOPT** — программе, написанной авторами данной работы на языке C++ для расчетов методами неортогонального конфигурационного взаимодействия [23] и их уточнения по теории возмущений [24] (исходный код программы доступен по запросу у авторов). В этой программе

были использованы библиотека LIBINT [20] версии 2.4.2 для расчета электронных интегралов и разные варианты BLAS для умножения матриц. Выбор библиотеки для расчета интегралов и ее версии не является принципиальным, т.к. эта стадия не лимитирует скорости расчета в стандартном варианте RHF. С другой стороны, выбор библиотеки линейной алгебры является определяющим, т.к. наиболее трудоемкие части расчета формализованы как произведение матриц большого размера. Рассмотрены два варианта библиотеки BLAS:

- OpenBLAS;
- MKL: Intel Math Kernel Library.

Стартовое приближение для молекулярных орбиталей было получено расширенным методом Хюккеля [25] в базисе MINI-1 Хузинаги [26, 27, 28]. Для сходимости SCF использован подход SOSCF [22]. В качестве критерия малости для пренебрежения двухэлектронными интегралами использовалось пороговое значение, выбранное в библиотеке LIBINT по умолчанию. Предварительный отбор интегралов по неравенству Шварца [9, 29] не проводился.

Выбор подходов для сравнения производительности объясняется следующим:

- базовый подход из программы Огса нужен для сравнения приближения RI с точным расчетом;
- разные варианты RIJK из программы Orca нужны для сравнения реализации прямого и стандартного вариантов RHF, написанных в рамках одной логики;
- альтернативные варианты RI из программы Orca не были рассмотрены: вариант RI только для кулоновского оператора (RIJ) не был рассмотрен, так как основная трудность заключается в расчете обменного вклада (см. пункты «Кулоновский оператор» и «Обменный оператор»); приближение цепи сфер для обменного оператора (RIJCOSX) [30] не рассмотрено, так как это дополнительное приближение, которое не использовано в рассмотренном алгоритме;
- рассматриваемый в данной статье алгоритм может быть назван RIJK в терминах программы Orca.

Все расчеты проведены с использованием базисных наборов семейства Def2 [31, 32]. Использованы наборы с двукратным и трехкратным

ζ-расщеплением, дополненные диффузными и поляризационными функциями:

- Def2-SVP:
- Def2-SVPD;
- Def2-TZVP;
- Def2-TZVPP;
- Def2-TZVPD;
- Def2-TZVPPD.

Для разложения единичного оператора использован стандартный для программы Огса вспомогательный базисный набор Def2/J [33]. Параметры для всех базисных наборов были взяты из базы данных (BSE) [34, 35, 36].

Все тестовые расчеты проводились на компьютере с двумя центральными процессорами Intel Xeon E5-2697 v3 с частотой 2.60 ГГц и 14 ядрами на каждый процессор и оперативной памятью 196 ГБ. Максимальное потребление памяти при расчетах разработанным алгоритмом составило 176.5 ГБ для  $C_{70}H_{72}$  в базисе Def2-SVPD. Для  $C_{20}H_{22}$  в базисе Def2-TZVPPD потребовалось 18.4 ГБ. Подробная информация о потреблении памяти дана в Сопроводительных материалах.

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

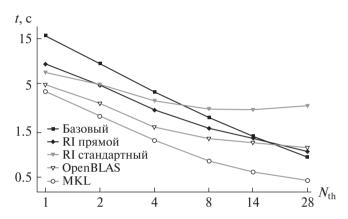
#### Обшие сведения

Во всех проведенных расчетах получены одинаковые энергии для одного и того же объекта в одном и том же базисе. Разница между величинами, полученными при расчетах в Огса и NOPT, была пренебрежимо малой. Разница между величинами, рассчитанными в приближении RI и базовым вариантом RHF, была адекватной для RI приближения.

Все стадии, предшествующие итерационному циклу SCF, занимали меньшее время, чем итерации SCF. Поэтому в данной статье основное внимание уделено времени итераций SCF. Использование различных схем сходимости SCF и стартовых приближений в Orca и NOPT приводит к различному числу итераций. Так же число итераций будет зависеть от критериев сходимости, которые могут быть более жесткими или более мягкими, в зависимости от задачи. Поэтому основной характеристикой скорости алгоритма было выбрано среднее время одной итерации и анализ был проведен на основании

| Программа | Метод          | [1;   | 14]   | [1; 28] |        |  |
|-----------|----------------|-------|-------|---------|--------|--|
|           |                | α     | $R^2$ | α       | $R^2$  |  |
| Orca      | Базовый        | 0.937 | 0.999 | 0.898   | 0. 996 |  |
|           | RI прямой      | 0.705 | 0.989 | 0.648   | 0.982  |  |
|           | RI стандартный | 0.365 | 0.940 | 0.265   | 0.789  |  |
| NOPT      | OpenBLAS       | 0.560 | 0.955 | 0.472   | 0.922  |  |
|           | MKL            | 0.757 | 0.991 | 0.669   | 0.970  |  |

**Таблица 1.** Величины  $\alpha$  и  $R^2$  для уравнения (26) для расчета  $C_{20}H_{22}$  в базисе Def2-SVP



**Рис. 2.** Зависимости времени итерации от числа потоков  $N_{\rm th}$  для  $C_{20}H_{22}$  в базисе Def2-SVP для различных вариантов метода RHF. Оси имеют логарифмическую шкалу.

этого параметра. Данные о полном времени расчета, времени на стадии до цикла SCF и внутри цикла, а также число итераций можно найти в Дополнительных материалах.

#### Тестирование параллельности

Все рассмотренные варианты метода RHF были протестированы на параллельность. Были проведены расчеты для  $C_{20}H_{22}$  всеми вариантами RHF с различным числом потоков. Результаты для расчетов в базисе Def2-SVP приведены на рис. 2.

На рис. 2 можно увидеть, что для непараллельного расчета ( $N_{\rm th}$ =1) базовый вариант оказывается самым медленным, прямой RI — быстрее, а все варианты стандартного RI — еще быстрее. Оба варианта разработанного алгоритма быстрее, чем Огса, а MKL быстрее, чем ОрепBLAS. Однако в случае параллельных вычислений ситуация меняется: базовый вариант

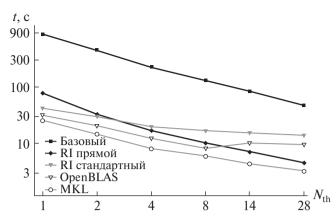
становится быстрее, чем все варианты RI, кроме MKL, что вызвано лучшим параллелизмом алгоритма. Стандартный вариант RI в Огса имеет наихудший параллелизм, что, вероятно, связано со скоростью работы с оперативной памятью. Ситуация насколько лучше для прямого RI в Огса и разработанного алгоритма с использованием OpenBLAS. В то же время в случае использования библиотеки MKL разработанный алгоритм остается самым быстрым.

Численно охарактеризовать качество параллельности алгоритма можно, аппроксимировав полученные зависимости уравнением:

$$t \sim N_{th}^{-\alpha} \,. \tag{26}$$

Полученные  $\alpha$  и  $R^2$  аппроксимированных кривых даны в табл. 1. Аппроксимация проведена для интервалов  $N_{th} \in [1; 14]$ , где в расчете можно использовать только один центральный процессор, и  $N_{th} \in [1; 28]$ , где в последней точке обязательно используются оба. Таблица 1 дает численное подтверждение вышеизложенным рассуждениям. Также видно, что переход от  $N_{\rm th} = 14$  к  $N_{\rm th} = 28$  дает небольшой прирост скорости расчета. Этот факт также подтверждает необходимость использовать хорошо оптимизированные библиотечные функции для линейной алгебры. При этом базовый алгоритм лишен этих недостатков. Тем не менее использование МКL также дает неплохой параллелизм и показывает наибольшую скорость для представленных расчетов.

Похожие результаты получены для  $C_{20}H_{22}$  при использовании более крупных базисных наборов и для  $C_{40}H_{42}$ . На рис. 3 и 4 приведены зависимости среднего времени итераций от числа потоков для  $C_{20}H_{22}$  в базисе Def2-TZVPPD и  $C_{40}H_{42}$  в базисе Def2-SVP.



**Рис. 3.** Зависимости времени итерации от числа потоков  $N_{\rm th}$  для  $C_{20}H_{22}$  в базисе Def2-TZVPPD для различных вариантов метода RHF. Оси имеют логарифмическую шкалу.

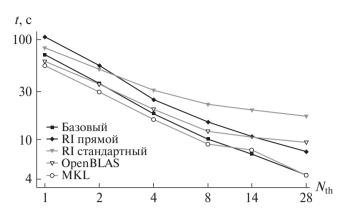
Из полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- стандартный вариант RI-RHF в Огса плохо приспособлен к параллельным расчетам вероятно, из-за неоптимальной работы с оперативной памятью;
- использование оптимизированных библиотек линейной алгебры снижает время расчета и улучшает параллельность стандартного варианта метода RHF;
- использовать преимущества библиотек BLAS можно только для алгоритмов, построенных на матрично-векторных операциях.

В дальнейшем будет использован только МКL, так как OpenBLAS уступает ему как по скорости, так и по параллельности.

# «Тестирование масштабируемости: Базисный набор»

Расширение базисного набора по-разному влияет на производительность различных методов. Скорость расчета в стандартном варианте RI ограничена построением обменного оператора. Согласно формуле (25), время должно быть пропорционально  $N_{AO}^2 N_{Aux}$ . При использовании универсального вспомогательного базиса постоянной размерности время будет возрастать пропорционально  $N_{AO}^2$ . Для базового варианта время должно расти пропорционально  $N_{AO}^4$ , однако ситуация может быть лучше благодаря предварительному отбору и пренебрежению околонулевыми интегралами.



**Рис. 4.** Зависимости времени итерации от числа потоков  $N_{\rm th}$  для  $C_{40}H_{42}$  в базисе Def2-SVP для различных вариантов метода RHF. Оси имеют логарифмическую шкалу.

Зависимость среднего времени итераций от размерности базиса  $(N_{AO})$  для параллельного  $(N_{\rm th}=28)$  и непараллельного  $(N_{\rm th}=1)$  расчетов дана на рис. 5 и 6 соответственно.

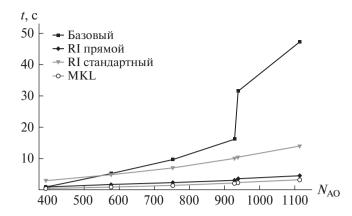
Рисунок 5 показывает, что базовый вариант становится самым медленным уже на второй точке — базисный набор Def2-SVPD. Кривая продолжает идти монотонно вверх и делает резкий скачок между точками № 4 (Def2-TZ-VPP,  $N_{AO}$ =928) и 5 (Def2-TZVPD,  $N_{AO}$ =938). Это явление вызвано заменой поляризационных функций диффузными, для которых число пренебрежимо малых (неиспользуемых в расчете) интегралов сокращается. Этот же эффект можно наблюдать при использовании прямого RI подхода (см. рис. 6). При использовании стандартного варианта метода RHF подобных скачков не наблюдается, так как интегралы не пересчитываются.

Зависимость времени итерации от размерности базиса была аппроксимирована функцией:

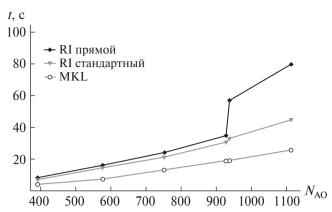
$$t \sim N_{AO}^{\beta}. (27)$$

Полученные параметры для параллельных и непараллельных расчетов даны в табл. 2.

Полученные  $\beta$  полностью соответствуют исходным предположениям: все RI-варианты замедляются пропорционально  $N_{AO}^2$ , а базовый — пропорционально  $N_{AO}^4$ . Разработанный алгоритм показывает наилучшую производительность особенно в случае базисных наборов, содержащих диффузные функции.



**Рис. 5.** Зависимости времени итерации от размерности базисного набора для  $C_{20}H_{22}$  для различных вариантов метода RHF,  $N_{th}$ =28.



**Рис. 6.** Зависимости времени итерации от размерности базисного набора для  $C_{20}H_{22}$  для различных вариантов метода RHF,  $N_{th}$ =1.

**Таблица 2.**  $\beta$  для уравнения (27) для параллельного и непараллельного расчетов  $C_{20}H_{22}$  в различных базисах

| Программа | Метод          | $N_{\rm th}$ =28 | $N_{\rm th}$ =1 |
|-----------|----------------|------------------|-----------------|
|           | Базовый        |                  | 3.66            |
| Orca      | RI прямой      | 1.47             | 2.09            |
|           | RI стандартный | 1.50             | 1.73            |
| NOPT      | MKL            | 1.86             | 1.79            |

# «Тестирование масштабируемости: размер молекулы»

Тестирование масштабируемости относительно размера молекулы было проведено для ряда полиенов от  $C_{20}H_{22}$  до  $C_{70}H_{72}$  с шагом 10 атомов углерода. Результаты расчетов в базисе Def2-SVP приведены на рис. 7.

Из рис. 7 видно, что разработанный алгоритм оказывается самым быстрым, вплоть до  $C_{50}H_{52}$ . Однако лучшая масштабируемость базового варианта RHF делает его быстрее для длинных молекул. Согласно данным раздела «Тестирование масштабируемости: Базисный набор», расширение базисного набора должно сдвинуть точку пересечения в сторону больших объектов. Результаты аналогичных расчетов в базисе Def2-SVPD даны на рис. 8.

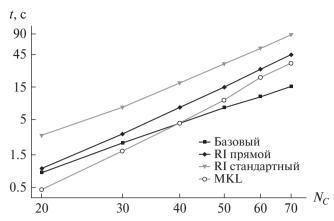
Из рисунка видно, что уже при переходе к базису Def2-SVPD разработанный алгоритм становится самым быстрым на всем рассмотренном наборе молекул. Лучшая масштабируемость базового варианта сохраняется, но точка пересечения сдвигается в сторону экстремально больших объектов.

Зависимость среднего времени итерации от числа атомов углерода была аппроксимирована функцией:

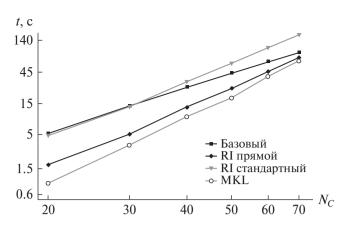
$$t \sim N_C^{\gamma} . \tag{28}$$

Полученные параметры для базисов Def2-SVP и Def2-SVPD даны в табл. 3.

Согласно уравнению (25) можно ожидать, что время расчета обменного вклада растет как  $N_C^4$ , однако лучшая масштабируемость кулоновского вклада несколько снижает у относительно ожидаемого значения — 4. Однако все варианты метода в программе Orca характеризуются меньшими величинами у в связи со снижением вычислительной работы из-за пренебрежения частью интегралов. Из этого следует, что при больших величинах  $N_C$  расчеты в программе Orca будут быстрее. На основе параметров уравнения (28) можно предсказать, что реализованный алгоритм будет быстрее базового вплоть до  $C_{90}H_{92}$ , прямого RI до  $C_{84}H_{86}$  и стандартного RI — до  $C_{340}H_{342}$ . Однако для молекул малого и среднего размера данный алгоритм будет самым быстрым. Это также справедливо для больших молекул в случае большого базисного набора.



**Рис. 7.** Зависимости времени итерации от числа атомов углерода для расчетов различными вариантами метода RHF в базисе Def2-SVP,  $N_{\rm th}$ =28. Оси имеют логарифмическую шкалу.



**Рис. 8.** Зависимости времени итерации от числа атомов углерода для расчетов различными вариантами метода RHF в базисе Def2-SVPD,  $N_{\rm th}$ =28. Оси имеют логарифмическую шкалу.

**Таблица 3.** Величина γ для уравнения (28) для расчетов различных полиенов в базисах Def2-SVP и Def2-SVPD

| Программа | Метод          | $\gamma_{\mathrm{SVP}}$ | $\gamma_{\mathrm{SVPD}}$ |
|-----------|----------------|-------------------------|--------------------------|
|           | Базовый        | 2.32                    | 2.29                     |
| Orca      | RI прямой      | 3.08                    | 3.02                     |
|           | RI стандартный | 2.74                    | 2.85                     |
| NOPT      | MKL            | 3.44                    | 3.44                     |

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчеты показывают, что приближение RI менее эффективно для больших линейных молекул. Этот эффект играет важную роль в случае маленьких базисных наборов, не содержащих диффузных функций. В этом случае прямые методы становятся более эффективными из-за пренебрежения большим количеством двухэлектронных интегралов. В приближении разложения единичного оператора подобные действия не так эффективны, так как количество околонулевых трехцентровых интегралов вида (10) не так велико, как для четырехцентровых (7). В реализованном в данной статье алгоритме этот эффект роли не играет, так как расчет интегралов производится однократно. Все последующие вычисления проводятся с полноразмерными матрицами, и доля нулевых элементов влияет на время расчета незначительно. Применение техник работы с разряженными матрицами может улучшить алгоритм в этой части, но в данной работе этого сделано не было.

Тестирование производительности, приведенное в данной статье, можно обобщить следующими утверждениями:

- разработанный алгоритм является самым быстрым в случае расчетов для молекул среднего размера;
- разработанный алгоритм имеет лучшую масштабируемость при увеличении размерности базисного набора по сравнению с базовым вариантом RHF ( $\beta \sim 1.9$  против  $\beta \sim 3.6$ );
- разработанный алгоритм имеет худшую масштабируемость при увеличении размера молекулы по сравнению с базовым вариантом RHF ( $\gamma \sim 3.4$  против  $\gamma \sim 2.3$ ), но более высокая производительность позволяет ему быть быстрее для малых и средних молекул;
- расширение базисного набора увеличивает интервал, на котором данный алгоритм быстрее базового.

В заключение мы можем рекомендовать разработанный алгоритм для расчетов во всех случаях, кроме очень больших молекул в малых базисах.

#### ВЫВОДЫ

В данной работе представлен модифицированный вариант метода Хартри-Фока в приближении разложения единичного оператора для тензора двухэлектронных интегралов. Этот алгоритм основан на хранении полученных трехцентровых интегралов в оперативной памяти и может быть классифицирован как стандартный вариант метода Хартри-Фока. В отличие от прямых вариантов метода, этот вариант метода не требует пересчета двухэлектронных интегралов на каждой итерации метода SCF, что делает его быстрее, чем общепринятые алгоритмы. Разложение тензора двухэлектронных интегралов по Холецкому или с помощью внутреннего проектора (разложение единичного оператора) снижает требования метода к оперативной памяти, что делает возможным проведение таких расчетов на современных вычислительных машинах с достаточным количеством оперативной памяти.

Тестирование численной эффективности с молекулами линейных полиенов в качестве объекта показало, что данный алгоритм при использовании эффективных библиотек линейной алгебры (Intel MKL) более эффективен, чем аналоги, реализованные в широко используемом квантово-химическом пакете Orca. Данный алгоритм имеет лучшую масштабируемость относительно увеличения размерности базисного набора, но худшую масштабируемость относительно увеличения размера молекулы. Последнее может быть объяснено отсутствием предварительного отбора двухэлектронных интегралов по неравенству Шварца. Это делает данный алгоритм менее эффективным по сравнению с базовым вариантом для расчета больших молекул в малых базисах. Однако проведенные тесты показали, что даже для Def2-SVP (простой базис с двойным ζ-расщеплением) данный алгоритм работает быстрее для  $C_{40}H_{42}$ . В случае молекул большего размера данный алгоритм быстрее базового при использовании большего базисного набора. Например, расчеты в базисе Def2-SVPD (базис с двойным ζ-расщеплением, дополненный диффузными функциями) быстрее проводить данным алгоритмом вплоть до С<sub>90</sub>Н<sub>92</sub>. Таким образом, мы рекомендуем использовать данный алгоритм для всех ситуаций, кроме очень больших молекул и очень маленьких базисных наборов.

Работа выполнена при поддержке Минобрнау-ки России, госбюджетная тема № 121031300176-3.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Roothaan C.C.J. // Rev. Mod. Phys. 1951. V. 23. № 2. P. 69.
- 2. Roothaan C.C J. // Ibid. 1960. V. 32. № 2. P. 179.
- 3. *Beebe N.H.F.* // Int. J. Quantum Chem. 1977. V. 12. № 4. P. 683.
- 4. *Vahtras O., Almlöf J.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 213. № 5–6. P. 514.
- Weigend F. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4.
   № 4. P. 4285.
- 6. *Pinski P., Riplinger C., Valeev E.F., Neese F. //* J. Chem. Phys. 2015. V. 143. № 3. P. 034108.
- Riplinger C., Pinski P., Becker U. et al. // Ibid. 2016.
   V. 144. № 2. P. 024109.
- 8. *Almlöf J., Faegri K., Korsell K.* // J. Comput. Chem. 1982. V. 3. № 3. P. 385.
- 9. *Häser M.*, *Ahlrichs R.* // Ibid. 1989. V. 10. № 1. P. 104.
- 10. *Weigend F., Häser M., Patzelt H. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 294. № 1–3. P. 143.
- 11. Aquilante F., Malmqvist P.-Å., Pedersen T.B. et al. // J. Chem. Theory Comput. 2008. V. 4. № 5. P. 694.
- 12. *Folkestad S.D., Kjønstad E.F., Koch H.* // J. Chem. Phys. 2019. V. 150. № 19. P. 194112.
- 13. *Eichkorn K., Treutler O., Öhm H. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 240. № 4. P. 283.
- 14. *Eichkorn K., Weigend F., Treutler O., Ahlrichs R.* // Theor. Chem. Acc. 1997. V. 97. № 1–4. P. 119.
- 15. *Craig N.C., Groner P., McKean D.C.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. № 23. P. 7461.
- 16. *Bode B.M., Gordon M.S.* // J. Mol. Graph. Model. 1998. V. 16. № 3. P. 133.
- 17. *Neese F.* // WIREs Computational Molecular Science. 2011. V. 2. № 1. P. 73.
- 18. *Neese F.* // Ibid. 2017. V. 8. № 1. P. e1327.
- 19 *Neese F.* // J. Comput. Chem. 2022. V. 44. № 3. P. 381.
- 20. *Valeev E.F.* http://libint.valeyev.net/ 2021. version 2.7.1. https://doi.org/10.5281/zenodo.5516568
- 21. Pulay P. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 73. № 2. P. 393.
- 22. *Chaban G., Schmidt M.W., Gordon M.S.* // Theor. Chem. Acc. 1997. V. 97. № 1–4. P. 88.
- 23. *Glebov I.O., Kozlov M.I., Poddubnyy V.V.* // Comput. Theor. Chem. 2019. V. 1153. P. 12.

- 24. Glebov I.O., Poddubnyy V.V., Khokhlov D.V. // J. Phys. 30. Neese F., Wennmohs F., Hansen A., Becker U. // Chem. Chem. A. 2022. V. 126. № 34. P. 5800.
- 25. Hoffmann R. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. № 6. P. 1397.
- 26. Tatewaki H., Huzinaga S. // J. Comput. Chem. 1980. V. 1. № 3. P. 205.
- 27. Andzelm J., Huzinaga S., Klobukowski M. et al. // Phys. Sci. Data. 1984. V. 16. P. 27.
- 28. van Duijneveldt F.B. Gaussian basis sets for the atoms H-Ne for use in molecular calculations. IBM Research Laboratory, 1971.
- 29. Horn H., Weiß H., Háser M. et al. // J. Comput. Chem. 1991. V. 12. № 9. P. 1058.

- Phys. 2009. V. 356. № 1-3. P. 98.
- 31. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 3297.
- 32. Rappoport D., Furche F. // J. Chem. Phys. 2010. V. 133. № 13. P. 134105.
- 33. Weigend F. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 1057.
- 34. Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B. et al. // J. Chem. Inf. Model. 2019. V. 59. P. 4814.
- 35. Feller D. // J. Comput. Chem. 1996. V. 17. P. 1571.
- 36. Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T. et al. // J. Chem. Inf. Model. 2007. V. 47. P. 1045.

# 

УЛК 548.33:548.75:632.958.31:632.95.024

# ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ТОКСИЧНОСТИ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ РОЛЕНТИЦИЛНОЙ СУБСТАНЦИИ «ЛИФЕНАЦИН»

© 2024 г. А. Н. Кочетов<sup>a</sup>,  $^*$ , Л. А. Носикова $^a$ , З. А. Кудряшова $^a$ , В. В. Чернышев $^{6}$ ,  $^{6}$ , В. А. Тафеенков, С. Ф. Дунаевв, А. Ю. Цивадзев,

<sup>a</sup>РТУ-МИРЭА Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва 119571, Россия

<sup>6</sup>Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва 119991, Россия

в Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва 119991, Россия

\*e-mail: kochchem@mail.ru

Поступила в редакцию 04.10.2023 После доработки: 04.10.2023 Принята к публикации 18.10.2023

По оригинальным методикам получены две новые полиморфные формы (І и ІІ) 2-(дифенилацетил)индандиона-1,3 (C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, «дифенацин», ДФ). Кристаллические структуры полиморфных форм, расшифрованные с помощью метода РСА (рентгеноструктурного анализа), сравнили с известной модификацией (III). Структура последней была повторно выделена и исследована при низкой температуре. Кристаллографические параметры полиморфных форм ДФ: (I) — пр.гр. Pna2<sub>1</sub>: a = 8.549(2), b = 35.323(7), c = 5.803(1) Å, Z = 4; (II) — пр.гр. P 2<sub>1</sub>/c:  $a = 25.856(1), b = 12.363(1), c = 16.081(1) \text{ Å}, \beta = 94.00(1)^{\circ}, Z = 12; (III) - \pi \text{p.rp. P } 2_1/\text{n: } a = 10.365(2) \text{ Å},$ b = 12.239(2) Å, c = 13.227(2) Å,  $\beta = 95.83(1)^{\circ}$ , Z = 4. Съемка образцов (I) и (II) осуществлена при комнатной температуре, для (III) — при 173 К. Установлено, что число независимых молекул в полиморфах различно: для (I) и (III) - одна молекула и три независимые молекулы в полиморфе (II). В кристаллах дифенацина конформация нейтральных молекул  $C_{23}H_{16}O_3$  стабилизирована внутримолекулярной водородной связью с локализацией енольного протона возле атома кислорода кетогруппы ацильного фрагмента. В кристаллических упаковках модификаций обнаруживаются различные наборы контактов С-Н...О одновременно с образованием межмолекулярных  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг-взаимодействий индандионатных фрагментов, при этом межплоскостные расстояния варьируются от 3.50 до 3.65 Å. Сделан вывод о том, что молекула  $C_{23}H_{16}O_3$  не содержит хирального центра, однако в кристаллах фенильные группы в ацильном заместителе неэквивалентны, что должно приводить к оптической активности (стереоизомеры в равных количествах). Эффективность полиморфных форм оказалась близкой при одинаковой дозировке 2.28 мг/кг для белых крыс.

Ключевые слова: дифенацин, родентицид, РФА, РСА, полиморфизм, токсичность, 2-(дифенилацетил)-1Н-инден-1,3(2Н)-дион, 2-(дифенилацетил)индандион-1,3, дератизация.

**DOI:** 10.31857/S0044453724040105, **EDN:** QEWFRW

# **ВВЕДЕНИЕ**

описано — наряду с другими гомологами данное «Дипаксин» не одно десятилетие использовался

производное оказывает мощное антикоагулянтное воздействие на теплокровных животных 2-(Дифенилацетил)индандион-1,3 (ДФ) яв- и на человека. Торговыми названиями являютляется представителем ряда 2-ацилинданди- ся «Дифенацин» [1] и «Дипаксин» [2] соответонов-1,3, и его биологическое действие давно ственно. В качестве лекарственного средства

пии при профилактике и лечении тромбозов, тромбоэмболий и других заболеваний системы свертываемости крови, однако наличие ряда побочных реакций привело к его замене в терапевтической практике. В настоящее время ДФ используется в качестве активного компонента дератизационных средств (борьба с грызунами) [3].

Известно, что ДФ, как и многие органические соединения, кристаллизуется в решетках низших сингоний и способен существовать в нескольких полиморфных модификациях [4]. Однако в литературе приведены параметры элементарной ячейки только для одной из них [5]. Низкая точность структурных данных, приведенных в последней работе, в сочетании с необходимостью актуализации сведений «структура биоактивность», стимулировали к проведению повторного исследования строения кристаллов ДФ [6].

Ранее нами были проведены исследования порошкообразных препаратов ДФ [7], включающие ИК-спектроскопию и установление токсикологических характеристик для лабораторных животных (исследование эффективности проводилось на белых крысах методом per os). Однако дальнейшее изучение образцов ДФ выявило неоднородный фазовый состав последних. Удалось достаточно четко зафиксировать [7] наличие двух групп образцов: преимущественно содержащих полиморфную форму IV или же смеси **IV** с формой **I** в разных соотношениях. Для порошков индивидуальной полиморфной формы IV отмечались либрации параметров ячеек до значений 0.5 Å и 1.0°, что ранее было обнаружено для ближайшего гомолога [8].

Данное исследование направлено на установление конформационных особенностей независимых молекул в упаковках полиморфных форм ДФ.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы две технические субстанции дифенацин (CAS Number [82-66-6]) китайских производителей. Изопропанол («х.ч.», ГОСТ 18300-87), хлороформ («х.ч.», ТУ 6-09-06-4263), ацетон («ос.ч.», 9-5 ОП-2, ТУ 2633-039-44493179-00 с изм. 1, 2), хлористый метилен («х.ч.», ТУ 2631-019-44493179-98 с изм.

как антикоагулянт непрямого действия в тера- 1, 2, 3), уксусная кислота («х.ч.», ГОСТ 61-75), ацетонитрил (для ВЭЖХ, "Panreac", Испания), 1,4-диоксан («ч.д.а.», ГОСТ 10455-80), гексан (для ВЭЖХ, "Panreac", Испания), этанол (для ВЭЖХ, "Panreac", Испания), нитрометан (99% "Acros Organics"), диэтиловый эфир («ч.д.а.», ТУ 2600-001-43852015-10) использовались без предварительной очистки.

> В процессе работы из технической субстанции по описанной процедуре [6] получена кристаллическая модификация IV. Оригинальными методами были выделены модификации I и II [9, 10]. Модификация III была выделена из нитрометана. В дальнейшем кристаллические фазы (I, II, IV) исследованы различными методами, в том числе методом рентгенофазового анализа.

> Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Cu $K_{\alpha}$  -излучение) в диапазоне углов 5°  $-60^{\circ}$  2 $\theta$ с шагом 0.020 20 и выдержкой не менее 0.3 с/шаг. Дифрактограммы индицировали с использованием базы данных PDF2 (2012).

> Рентгеноструктурные исследования монокристаллов (I, II, IV) проведены на дифрактометре "StadiVari Pilatus 100К" фирмы STOE,  $CuK_{\alpha}$ -излучение (для II), от генератора Geni $X^{3D}$ Cu HF с микрофокусной рентгеновской трубкой и многослойным тонкопленочным эллипсоидальным монохроматором FOX3D HF фирмы Xenocs (Франция). Для исследования полиморфов I и III использовали  $MoK_{\alpha}$ -излучение, плоский графитовый монохроматор, монокапиллярный коллиматор.

> Сбор данных, определение и уточнение параметров элементарных ячеек, обработка дифракционных данных проведено посредством пакета программ "STOE X-Area". Для кристалла II интенсивности рефлексов на фреймах, полученных с двумерного детектора, масштабировались с помощью программы LANA, входящей в пакет X-Area. С помощью алгоритма, включенного в программу LANA, минимизировали разности интенсивностей симметрически эквивалентных рефлексов (метод multi-scan). Съемка кристалла II на медном излучении диктовалась стремлением получения большего количества дифракционных пиков в зависимости от угла ⊙, однако полностью преодолеть слабую дифракционную способность кристаллов данного образца не удалось - в основном из-за маленьких

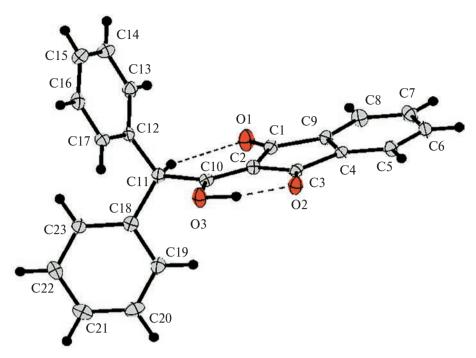


Рис. 1. Молекула ДФ с обозначением важнейших атомов.

размеров кристаллов. Для соединений **I**, **III**, отснятых на более жестком излучении, поправка на поглощение не вводилась.

Структуры решены прямым методом, реализованным в комплексе программ SHELXS-97 [11]. Уточнение позиционных и тепловых параметров неводородных атомов проведено в полноматричном анизотропном приближении. Положения атомов водорода при атомах углерода расчетные, уточненные по методу «наездник». Положение атомов водорода при оксигруппах и «хиральном» атоме углерода (С11, рис. 1) найдены из синтезов Фурье и уточнялись свободно. Основные кристаллографические параметры приведены в табл. 1, основные длины связей – в табл. 2, параметры ВМВС и слабых взаимодействий – в табл. 3–5, геометрические параметры конформаций ароматических систем в индивидуальных молекулах полиморфных форм I-IV — в табл. 6. Более подробную информацию о геометрии молекул в кристалле можно получить, используя файлы, депонированные в Кембриджской базе структурных данных. ССDС номер 2214752 (I), 2214753 (II), 2214939 (III), ZZZHTG01 (IV), www.ccdc.cam. ac.uk/data\_request/cif.

Графика осуществлена с помощью программы DIAMOND [12].

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ параметров элементарных ячеек и пространственных групп (табл. 1) показал, что варьирование условий кристаллизации позволило получить три различных полиморфа молекулы 2-(дифенилацетил)индандиона-1,3. Отметим, что две полиморфные формы кристаллизуются в моноклинной сингонии ( $P2_1/c$ ,  $P2_1/n$  — центросимметричные пространственные группы) и один полиморф (II) — в орторомбической сингонии ( $Pna2_1$ , нецентросимметричная пространственная группа).

Для гомологической серии 2-(ацил)замещенных индандионов-1,3 методом РСА были исследованы первые представители ряда — 2-(ацетил) индандион-1,3 (метиловое производное), его дейтероаналог [13, 14], а также практически значимый инсектицид 2-(триметилацетил)индандион-1,3 [14, 15] и 2-(4'-диметиламиноноциннамоил) индандион-1,3 [16]. Установлено, что структурными единицами для них являются нейтральные молекулы, конфигурация которых стабилизирована внутримолекулярной водородной связью (ВМВС), «енольный» атом водорода (или атом дейтерия [13]) локализуется у атома кислорода кето-группы ацильного фрагмента, при этом образуется псевдоциклическая хелатная структура. В кристаллической структуре молекулы располагаются парами

**Таблица 1.** Кристаллографические параметры и параметры расшифровки и уточнения  $C_{23}H_{16}O_3$ 

| Эмпирическая формула  | IV  | I  | II  | III   |
|---|---|--|---|---|
| Код соединения CCDC   | ZZZHTG01  | 2214752  | 2214753   | 2214939   |
| Формула   | C23H16O3  | C23H16O3   | 3(C23H16O3)   | C23H16O3  |
| М, г/моль   | 340.36  | 340.36   | 3(340.36)   | 340.36  |
| T, K  | 293(2)  | 295(2)   | 293(2)  | 173   |
| Пр. гр., Z  | P 2 <sub>1</sub> /n, 4  | Pna2 <sub>1</sub> , 4  | P 2 <sub>1</sub> /c, 4  | P 2 <sub>1</sub> /n, 4  |
| a, Å  | 10.459(3)   | 8.5490(17)   | 25.8557(10)   | 10.3653(15)   |
| <i>b</i> , Å  | 12.354(2)   | 35.323(7)  | 12.3627(10)   | 12.2392(16)   |
| c, Å  | 13.290(3)   | 5.8030(12)   | 16.0811(10)   | 13.2269(19)   |
| eta, град   | 96.67(1)  | 90.0   | 94.00(1)  | 95.834(4)   |
| <i>V</i> , Å <sup>3</sup>   | 1705.6  | 1752.4(6)  | 5127.7(6)   | 1669.3(4)   |
| ρ (выч), г/см <sup>3</sup>  | 1.325   | 1.551  | 1.355   | 1.350   |
| F(000)  | 712   | 832  | 2200  | 708   |
| $\mu(\mathrm{Mo}K_{\alpha})$ , мм <sup>-1</sup>                             | 0.087   | 1.591  | 0.798*  | 0.089   |
| Тип/область сканирования по θ, град.  | ω/2.26-30.24  | ω/1.15-25.65   | ω/3.43-53.96  | ω/2.27-26.41  |
| Интервалы индексов отражений  | $-14 \le h \le 14,$<br>$0 \le k \le 17,$<br>$-18 \le 1 \le 0$ | $-1 \geqslant h \leqslant 10,$<br>$-40 \leqslant k \leqslant 40,$<br>$0 \leqslant 1 \leqslant 7$ | $-7 \le h \le 27,$<br>$-12 \le k \le 7,$<br>$-16 \le 1 \le 16.$ | $-12 \geqslant h \leqslant 5,$ $-15 \leqslant k \leqslant 14,$ $-15 \leqslant 1 \leqslant 16$ |
| Общее число отражений   | 2527  | 4072   | 7448  | 7151  |
| Число независимых отражений   | 2438  | 1822   | 6154  | 3248  |
| Число отражений, $I > 2\sigma(I)$   | 2423  | 964  | 2023  | 1656  |
| $R_1(I \ge 2\sigma(I))$   | $0.0533,  wR_2 = 0.0551$                                      | $0.0354,  wR_2 = 0.1127$   | $0.0751,  wR_2 = 0.1178$  | $0.0446,  wR_2 = 0.1212$  |
| $wR_2$ (по всем рефлексам)  | $0.1463,  wR_2 = 0.1521$                                      | $0.0871,  wR_2 = 0.1281$   | $0.1887, \\ wR_2 = 0.2770$                                      | $0.0792,  wR_2 = 0.0995$  |
| GOOF  | 1.056   | 0.775  | 0.824   | 0.878   |
| Остаточная электронная плотность min/max, $e  \mathring{\mathrm{A}}^{-3}$ . | 0.001/0.004   | 0.024/0.197  | 0.115/0.450   | 0/0   |

<sup>\*</sup>  $\mu(CuK_{\alpha})$ ,  $mm^{-1}$ .

Если для 2-(ацетил) и 2-(триметилацетил) полагаются парами по типу «хвост к голове», а плоскости индандионовых фрагментов незначительносдвинуты понаправлению другк другу, то для 2-(4'-диметиламиноноциннамоил)индандиона-1,3 молекулы располагаются по типу

(псевдодимерами), однако упаковочные мо- «голова к голове» почти друг над другом. Обтивы для каждого соединения отличаются. разование псевдодимерных фрагментов за счет  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг-взаимодействий индандииндандионов-1,3 нейтральные молекулы рас- онатных фрагментов, расположенных друг относительно друга по «хвост к голове», наблюдается для некоторых координационных соединений 2-(ацил)производных индандиона-1,3 [17-20]. В 2-[(4-хлорфенил)фенилацетил]-1Н-инден-1,3(2Н)-дионе [8] не удалось

**Таблица 2.** Отдельные длины связей (d, Å)

| Связь/угол  | IIa   | IIb   | IIc   | Id    | IVe   | IIIf  |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| O(3)-C(10)  | 1.326 | 1.320 | 1.321 | 1.336 | 1.325 | 1.330 |
| O(3)-H(O3)  | 1.148 | 1.043 | 0.847 | 1.094 | 1.046 | 1.071 |
| O(2)-C(3)   | 1.229 | 1.229 | 1.235 | 1.238 | 1.236 | 1.242 |
| O(1)-C(1)   | 1.227 | 1.223 | 1.225 | 1.215 | 1.209 | 1.224 |
| C(1)-C(9)   | 1.489 | 1.486 | 1.489 | 1.496 | 1.494 | 1.497 |
| C(1)-C(2)   | 1.464 | 1.468 | 1.468 | 1.465 | 1.486 | 1.479 |
| C(9)-C(8)   | 1.384 | 1.385 | 1.382 | 1.377 | 1.393 | 1.377 |
| C(9)-C(4)   | 1.387 | 1.386 | 1.387 | 1.386 | 1.384 | 1.395 |
| C(8)-C(7)   | 1.383 | 1.380 | 1.378 | 1.388 | 1.372 | 1.381 |
| C(8)-H(8)   | 1.085 | 1.045 | 1.122 | 1.007 | 0.857 | 0.949 |
| C(7)-C(6)   | 1.378 | 1.376 | 1.368 | 1.381 | 1.372 | 1.383 |
| C(7)-H(7)   | 0.910 | 0.842 | 0.880 | 1.040 | 1.022 | 0.950 |
| C(6)-C(5)   | 1.376 | 1.384 | 1.390 | 1.378 | 1.387 | 1.390 |
| C(6)-H(6)   | 0.989 | 1.156 | 1.004 | 0.973 | 1.058 | 0.950 |
| C(5)-C(4)   | 1.379 | 1.388 | 1.377 | 1.386 | 1.378 | 1.376 |
| C(5)-H(5)   | 0.967 | 0.914 | 0.913 | 0.860 | 0.722 | 0.949 |
| C(4)-C(3)   | 1.480 | 1.478 | 1.475 | 1.475 | 1.495 | 1.485 |
| C(3)-C(2)   | 1.447 | 1.450 | 1.445 | 1.450 | 1.437 | 1.449 |
| C(2)-C(10)  | 1.369 | 1.364 | 1.375 | 1.357 | 1.375 | 1.361 |
| C(10)-C(11) | 1.495 | 1.510 | 1.504 | 1.501 | 1.494 | 1.501 |
| C(11)-C(18) | 1.535 | 1.522 | 1.523 | 1.507 | 1.526 | 1.532 |
| C(11)-C(12) | 1.525 | 1.521 | 1.529 | 1.515 | 1.525 | 1.525 |
| C(11)-H(11) | 0.907 | 0.997 | 0.948 | 0.902 | 0.981 | 1.000 |
| C(18)-C(23) | 1.383 | 1.372 | 1.379 | 1.385 | 1.385 | 1.384 |
| C(18)-C(19) | 1.379 | 1.384 | 1.388 | 1.379 | 1.377 | 1.387 |
| C(23)-C(22) | 1.387 | 1.396 | 1.386 | 1.365 | 1.394 | 1.391 |
| C(23)-H(23) | 0.996 | 1.016 | 0.943 | 0.980 | 0.907 | 0.950 |
| C(22)-C(21) | 1.375 | 1.375 | 1.371 | 1.376 | 1.376 | 1.381 |
| C(22)-H(22) | 1.003 | 1.000 | 0.987 | 1.101 | 1.036 | 0.949 |
| C(21)-C(20) | 1.362 | 1.357 | 1.360 | 1.349 | 1.364 | 1.385 |
| C(21)-H(21) | 1.068 | 1.055 | 1.077 | 1.122 | 1.154 | 0.949 |
| C(20)-C(19) | 1.391 | 1.392 | 1.386 | 1.400 | 1.390 | 1.383 |
| C(20)-H(20) | 0.929 | 0.904 | 1.028 | 1.039 | 0.968 | 0.950 |

Окончание табл. 2

| Связь/угол  | IIa   | IIb   | IIc   | Id    | IVe   | IIIf  |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C(19)-H(19) | 0.945 | 0.917 | 0.948 | 0.943 | 0.924 | 0.949 |
| C(12)-C(13) | 1.383 | 1.378 | 1.379 | 1.385 | 1.404 | 1.390 |
| C(12)-C(17) | 1.379 | 1.391 | 1.377 | 1.383 | 1.386 | 1.391 |
| C(13)-C(14) | 1.388 | 1.386 | 1.386 | 1.384 | 1.373 | 1.384 |
| C(13)-H(13) | 0.953 | 0.959 | 0.918 | 0.986 | 0.875 | 0.951 |
| C(14)-C(15) | 1.373 | 1.383 | 1.362 | 1.373 | 1.376 | 1.385 |
| C(14)-H(14) | 1.078 | 1.082 | 0.977 | 1.138 | 0.775 | 0.951 |
| C(15)-C(16) | 1.381 | 1.380 | 1.376 | 1.354 | 1.376 | 1.374 |
| C(15)-H(15) | 0.882 | 0.992 | 1.048 | 0.988 | 1.005 | 0.950 |
| C(16)-C(17) | 1.391 | 1.385 | 1.396 | 1.393 | 1.380 | 1.385 |
| C(16)-H(16) | 1.086 | _     | 1.001 | 1.023 | 1.052 | 0.950 |
| C(17)-H(17) | 0.980 | 0.847 | 0.974 | 0.843 | 0.859 | 0.950 |

**Таблица 3.** Геометрические параметры BMBC O-H...O в кристаллах полиморфных форм **I-IV** (d, Å) и валентные углы ( $\omega$ , град)

| ДФ   | Контакт   | О-Н                     | 00                      | НО                      | O-H-O                   |
|------|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| IIV  | O(3e)-H(O3e)O(2e)   | 1.046                   | 2.585                   | 1.677                   | 142.3                   |
| II   | O(3d)-H(O3d)O(2d)   | 1.094                   | 2.598                   | 1.600                   | 148.7                   |
| III  | O(3a)-H(O3a)O(2a)<br>O(3b)-H(O3b)O(2b)<br>O(3c)-H(O3c)O(2c) | 1.148<br>1.043<br>0.847 | 2.600<br>2.599<br>2.585 | 1.509<br>1.603<br>1.778 | 156.0<br>158.1<br>158.7 |
| IIII | O(3f)-H(O3f)O(2f)   | 1.071                   | 2.594                   | 1.593                   | 153.1                   |

**Таблица 4.** Геометрические параметры контактов С-Н...О в кристаллах полиморфных форм  $\mathbf{I}$ — $\mathbf{IV}$  (d, Å) и валентные углы ( $\omega$ , град)

| ДФ  | Контакт            | С–Н   | CO    | НО    | C-H-O |
|-----|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| IV  | C(23e)—H(23e)O(2e) | 0.907 | 3.461 | 2.563 | 170.7 |
|     | C(11e)—H(11e)O(1e) | 0.981 | 3.193 | 2.383 | 139.5 |
| I   | C(8d)-H(8d)O(2d)   | 1.007 | 3.214 | 2.456 | 131.5 |
|     | C(19d)-H(19d)O(1d) | 0.943 | 3.283 | 2.466 | 144.9 |
|     | C(11d)-H(11d)O(1d) | 0.902 | 3.122 | 2.451 | 131.4 |
| II  | C(23a)-H(23a)O(2a) | 0.996 | 3.499 | 2.535 | 162.7 |
|     | C(11a)-H(11a)O(1a) | 0.907 | 3.164 | 2.387 | 143.7 |
|     | C(23b)-H(23b)O(2b) | 1.016 | 3.506 | 2.517 | 164.5 |
|     | C(11b)-H(11b)O(1b) | 0.997 | 3.174 | 2.365 | 137.7 |
|     | C(17c)-H(17c)O(2c) | 0.974 | 3.506 | 2.558 | 164.2 |
|     | C(11c)-H(11c)O(1c) | 0.948 | 3.172 | 2.408 | 137.5 |
| III | C(23f)—H(23f)O(2f) | 0.950 | 3.442 | 2.522 | 162.9 |
|     | C(11f)—H(11f)O(1f) | 1.000 | 3.174 | 2.391 | 134.5 |

| Таблица 5. Реализация π-стэкинг-взаимодействий между ароматическими фрагментами мономерных |
|--|
| субъединиц в кристаллических упаковках ДФ  |

| ДФ  | Аттрактивные взаимодействия C–Hπ PD-типа   | Аттрактивные взаимодействия<br>С-Hπ Т-типа   |
|-----|--|--|
| IV  | $C(1e)-C(10e)$ , «голова—хвост», $d_{\min}$ =3.54Å   | C(6e)C(12e)—C(17e)   |
| I   | $C(1d)-C(10d)$ , «голова—хвост», $d_{\min}=3.60$ Å   | C(6d)C(18d)—C(23d)<br>C(22d)C(12d)—C(17d)  |
| II  | $C(1b)-C(10b)C(1c)-C(10c)$ , «голова-хвост», $d_{\min}=3.53$ Å $C(1a)-C(10a)C(12a)-C(17a)$ , $d_{\min}=3.65$ Å | C(6b)C(18c)-C(23c)<br>C(6c)C(12b)-C(17b)<br>C(16a)C(18a)-C(23a)<br>C(22c)C(18b)-C(23b) |
| III | $C(1f)$ - $C(10f)$ , «голова-хвост», $d_{\min}$ =3.50Å   | C(16f)C(18f)-C(23f)  |

**Таблица 6.** Геометрические параметры конформаций ароматических систем в индивидуальных молекулах  $\mathbf{a}$ — $\mathbf{e}$  полиморфных форм  $\mathbf{I}$ — $\mathbf{IV}(d, \mathbf{A})$  и валентные (межплоскостные) углы ( $\omega$ , град)

| Помоглатиту                   | IVe   | Ta     |       | II    |       | THE   |
|-------------------------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| Параметры                     | ive   | IVe Id |       | b     | c     | IIIf  |
| С(10)-С(11)-С(12), град       | 106.9 | 113.7  | 108.4 | 107.7 | 112.0 | 107.7 |
| C(10)-C(11)-C(18), град       | 111.8 | 111.3  | 111.4 | 112.0 | 108.0 | 111.5 |
| С(12)-С(11)-С(18), град       | 116.0 | 112.9  | 116.3 | 116.6 | 116.5 | 115.9 |
| Угол 1—2*                     | 103.5 | 86.0   | 104.0 | 74.8  | 74.6  | 103.9 |
| Угол 1—3                      | 75.3  | 65.5   | 74.6  | 103.8 | 103.8 | 75.4  |
| Угол 2—3                      | 115.3 | 87.2   | 114.6 | 114.7 | 114.5 | 115.2 |
| Отклонение от плоскости 1 (Å) | 0.027 | 0.059  | 0.030 | 0.030 | 0.030 | 0.029 |

<sup>\*</sup> Плоскость 1: С(1)...С(11), О(1), О(2), О(3). Плоскость 2: С(11), С(18)...С(23). Плоскость 3: С(11), С(12)...С(17).

зафиксировать образование димеров «голова к голове». В то же время для одной из выделенных полиморфных форм данного производного наблюдается образование более «рыхлой» ленточной структуры за счет реализации стэкинг-взаимодействия С—Н...  $\pi$  Т-типа для индандионатных остовов и дополнительного связывания димеров между собой

Известно, что при наличии в плоской циклической структуре (или в сопряженном с такой структурой фрагменте) гетероатома (N, S) возможно осуществление переноса заряда между молекулами, входящими в псевдодимер. При этом молекулы могут располагаться индандионатными фрагментами как по типу «голова к голове» друг над другом [16, 21], так и по типу «хвост к голове» [22—29]. Расстояния между соседними молекулами в псевдодимерах в этих примерах меняются от 3.33 до 4.00 Å.

Несмотря на то что ДФ ранее был исследован различными физико-химическими методами, его кристаллическая структура до настоящего времени детально не изучена. Авторы работы [5] определили только точечную группу симметрии и параметры ячейки для кристаллов ДФ с температурой плавления 146-147 °C (моноклинная сингония, пр. гр. Р  $2_1$ /с, a=10.35, b=12.36, c=13.24 Å;  $\beta=95.13$ °, Z=4). Представленные нами в работе [6] параметры для ДФ близки к данным, полученным для модификации **IV** [5].

Рассматривая строение молекулы ДФ, ее можно представить состоящей из трех плоских фрагментов. Фрагмент 1 — это индандион-1,3; фрагменты 2, 3 — фенильные кольца. На рис. 1 приведена нумерация атомов, использованная для всех выделенных модификаций ДФ. В полиморфе II молекулы пронумерованы как N, N A,

N\_B (три независимые молекулы, N — номера соответствующих атомов для всех полиморфов).

Опираясь на рис. 1, видим, что в плоскости индандиона (плоскость 1) могут находиться атом кислорода ОЗ, атомы углерода С10, С11 и атомы водорода при атомах С11 (Н11) и ОЗ (Н32). Такая конфигурация атомов стала возможной из-за наличия внутримолекулярных водородных связей ОЗ—Н32...О2 и более слабой С11—Н11...О1.

Указанные водородные связи в совокупности с  $\pi$ -системой двойной связи C2-C10 препятствуют конфигурационным изменениям вокруг связи C10-C11.

Суммируя вышесказанное, можно отметить, что описанные взаимодействия способствуют закреплению энергетически выгодной конфигурации молекулы. Рассмотрим, насколько данное предположение верно в свете экспериментальных данных, полученных для ДФ. Для четырех молекул (полиморф III и три независимые молекулы полиморфа II) значение торсионного угла О3-С10-С11-Н11 находится в пределах 180±5°, что, учитывая свободное уточнение позиционных параметров атома водорода Н11, хорошо согласуется с указанными выше предположениями, основанными на внутримолекулярных взаимодействиях. Но значение угла O3-C10-C11-H11, равное 155°, в молекуле полиморфной формы I существенно отличается от 180°. В дополнение: атом углерода С11 молекулы этого полиморфа выходит из плоскости, проведенной через атомы индандиона, торсионный угол C1-C2-C10-C11 - около 4°. Атомы С10 и С11 выходят за пределы среднеквадратичной плоскости индандионатного фрагмента (среднеквадратичная плоскость проведена через атомы C1, ..., C9) на 0.140(5), 0.361(5) Å соответственно. Есть и другие различия в строении молекулы в кристалле полиморфной формы I.

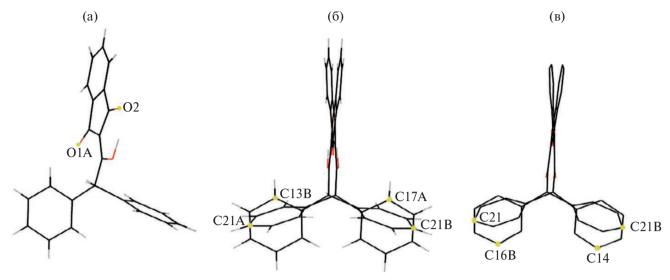
Рассмотрим химические связи C11-C12 и C11-C18, вокруг которых, так же как и вокруг C10-C11 ( $sp^2-sp^3$ ), возможна конформационная изомерия молекулы.

Как было отмечено ранее, на конформационную подвижность индандионового бицикла вокруг связи C10—C11 влияют внутримолекулярные водородные связи. Можно предположить, что взаимное расположение фенильных колец (плоскости 2 и 3) прежде всего реализуется за

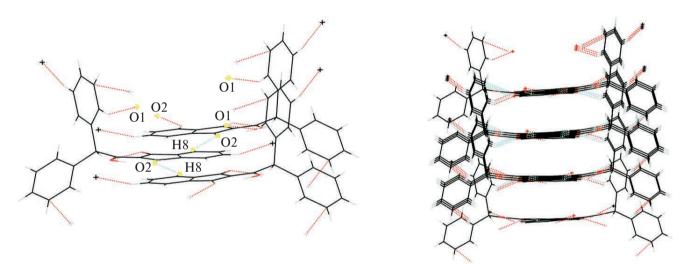
счет стремления атома водорода Н11 к максимальному взаимодействию с л-системой фенильного кольца, а также из-за стремления минимизировать взаимное отталкивание фенильных колец. Для выполнения первого условия атом водорода Н11 должен располагаться ортогонально плоскости фенильного кольца, при этом вероятность того, что другое фенильное кольцо будет располагаться ортогонально водороду Н11, мала, поскольку это приводит к большим стерическим затруднениям между фенильными кольцами. Статистический анализ большого количества литературных данных для молекул, содержащих при атоме углерода (С11) два фенильных кольца, атом водорода и атом углерода, показал, что плоскость симметрии, проходящая через атомы С1, ... С10, С11, маловероятна. Эта вероятность стремиться к нулю, если атом С10 (как и в нашем случае) находится в  $sp^3$ -гибридном состоянии. Фенильные кольца в подобных молекулах не связаны плоскостью симметрии. Таким образом, получается, что атом С11 является хиральным и молекула может проявлять оптическую активность. Из вышесказанного следует, что в кристаллах всех полиморфных модификаций мы наблюдаем стереоизомеры в равных количествах, т.е. рацемат (пространственные группы всех полиморфов содержат плоскости).

Хорошей моделью для иллюстрации данного вывода и демонстрации стереоизомеров на основе исследованной молекулы является полиморф II. В ячейке модификации II содержатся три независимые молекулы (N, N\_A, N\_B). Молекулы N и N\_A пространственно полностью совпадают (рис. 2а), в то время как их стереоизомер (N\_B) при наложении показывает различие в расположении фенильных колец (рис. 2б, в). Фрагменты молекул N\_A и N\_B (соответственно N и N\_B) при наложении (с минимизацией среднеквадратичных отклонений соответствующих атомов) не совпадают.

Для четырех молекул (II и III) угол между плоскостями фенильных колец равен значению около 66±1°, но для полиморфной формы I значение соответствующего угла составляет почти 90° (87.4(1)°), что, несомненно, является следствием особенностей кристаллической упаковки данного полиморфа. В чем эти особенности и какие межмолекулярные силы их определяют?



**Рис. 2.** Результат наложения молекул в **II** N и N В (а-в).



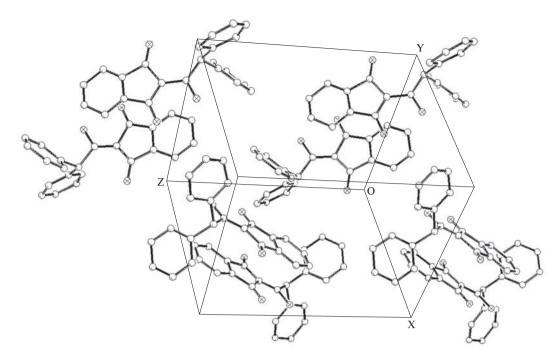
**Рис. 3.** Упаковка молекул в **I**. Образование цепочечных структур и выстраивание их в супрамолекулярные образования.

В кристаллической структуре I, по-видимому, индандионатный фрагмент оказывает доминирующее влияние на упаковку. Водородные связи O2...H8\* по принципу «голова—хвост» способствуют образованию плоских лент (рис. 3), а ленты, в свою очередь, подчиняясь плотнейшей упаковке плоских систем,  $\pi$ - $\pi$ - и диполь—дипольному взаимодействиям, образуют стенки из индандионатных фрагметов молекулы (рис. 3).

Подобная стенка является супрамолекулярным образованием, и при образовании кристаллической структуры I реализуется в первую очередь ее выстраивание. В таких жестких условиях дифенильные фрагменты молекул «вынуждены подстраиваться», вызывая более напряженное расположение фенильных групп, выход атомов C10, C11 из плоскости и т.д.

В других двух полиморфных формах нет четко выраженного расположения частей молекул, реализованных в форме I. По данным структурного анализа, в модификациях (II и III) многочисленные дисперсионные и Н...л-взаимодействия более изотропны в пространстве элементарной ячейки, геометрия молекулы менее напряжена и более соответствует геометрии молекул в свободном состоянии. Для проверки этих представлений можно провести соответствующие расчеты, что будет являться следующим шагом наших исследований.

Анализ структурных данных показал, что различие между ранее описанной нами [6] полиморфной формой **IV** и 2-ацетил-, 2-триметилацетил-производными индандиона-1,3, по данным PCA [13, 14], заключается в большем



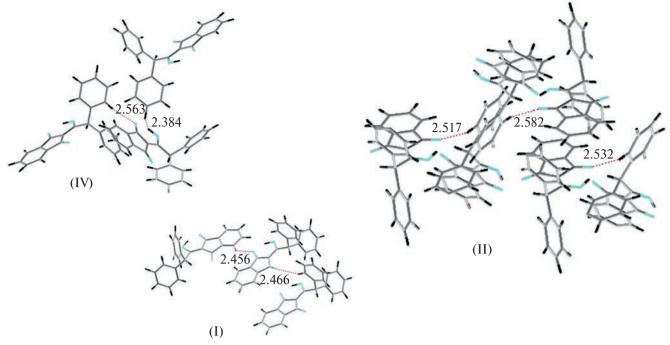
**Рис. 4.** Упаковка молекул в **IV** (атомы водорода не показаны).

смещении плоскостей псевдоциклической индандионатной системы почти до стопочной формы в димерном фрагменте для ДФ (рис. 4). Подобное расположение молекул ДФ в димере можно объяснить более выгодной упаковкой, обеспечивающей, по-видимому, наименьшее разупорядочивание объемного дифенилацетильного заместителя (расстояние между молекулами в димере составляет  $3.64\ \text{Å}$ ). Проведенные нами ранее квантовохимические вычисления для псевдодимеров, где в качестве стартовой выступала Z-матрица, полученная из рентгеновского эксперимента полиморфной формы IV, подтвердили отсутствие переноса заряда между молекулами в димере.

Отдельно стоит остановиться на возможности реализации той или иной формы («кето» или «енольной») при образовании ВМВС для полиморфов ДФ. Приведенные в табл. 2 длины связей и углы во всех полиморфных формах указывают исключительно на реализацию «енольной» формы, что подтверждается большинством литературных сведений [8], за исключением работы [30], описывающей именно «кето»-форму, и работы [29], где в кристаллической ячейке присутствуют сразу две таутомерные единицы. Ранее мы провели самостоятельные исследования и пришли к выводу, что интерпретация «кето»-формы для 2-ацилпроизводного-1,3,

рассматриваемого в [29], является ошибочной [8]. Изучение III (минимальные отличия от формы IV) при -150°C, в условиях, когда прототропия между «кето» и «енольной» формами максимально подавлена, наблюдается даже чуть большая делокализация протона между двумя кето-группами, чем для IV при комнатной температуре. Длина связи О(3)-Н(О3) составляет 1.071 Å (табл. 2), что не только достаточно близко для **IV** (1.046 Å), но и вписывается в диапазон значений для **II** (0.847–1.148 Å). Другие параметры ВМВС (табл. 3) для всех шести индивидуальных молекул в полиморфах (обозначенных нами как IIa, IIb, IIc, Id, IVe и IIIf) оставались в пределах, установленных при изучении прототропии для гомолога [31] и других производных [32, 33].

Оптимально было бы попытаться «решить» разом задачу образования полиморфов исключительно за счет реализации «кето» или «енольной» форм, хотя именно реализация ВМВС с образованием одного из таутомеров будет самым выигрышным (энергетический фактор) [33]. Сложно представить реализацию межмолекулярных водородных связей (ММВС) для стерически затрудненных молекул, к которым следует отнести ДФ. Другими претендентами на стабилизацию конформации в полиморфе могут служить кооперативные эффекты за счет



**Рис. 5.** Реализация межмолекулярных взаимодействий D–H...А-контактов для атомов кислорода в молекулах **а**–е полиморфных форм **I**, **II**, **IV**.

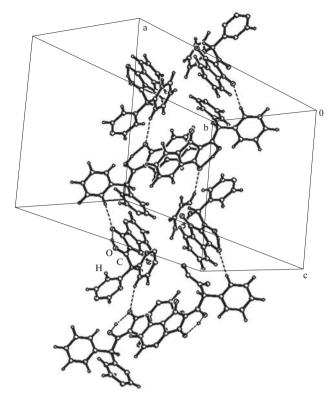
реализации по отдельности или в различных комбинациях, стэкинг С—Н...л-взаимодействий всех типов [34] и коротких С—Н...О-контактов [33]. Поскольку подтвержденное экспериментально для ДФ отсутствие разнообразия во ВМВС и ММВС накладывается на отсутствие переноса заряда за счет образования комплекса, то, скорее всего, именно комбинация слабых ненаправленных взаимодействий D—Н...А в конечном итоге привела к реализации различных упаковочных мотивов в изученных полиморфных формах.

Действительно, для всех трех полиморфных форм помимо С-Н... т РО-стэкинга наблюдаются разные наборы контактов С-Н...О и С-Н...π Т-типа (рис. 5, табл. 4, 5). Реализуется следующее число наборов: (2+1) для IV (III), (3+2) для I и (6+4) для IIa-с соответственно для С-Н...О и С-Н... Т-типа. Стоит отметить, что наличие сразу трех независимых молекул IIa-с в кристаллической ячейке не приводит к другому набору контактов по сравнению с формой IV, однако данная модификация не является наименее плотной (табл. 1), поскольку дополнительно реализуется С-Н... п PD-тип стэкинг-взаимодействия (рис. 6) между плоской индандионатной системой и одним из бензольных колец 2-дифенилацильного заместителя (табл. 5). Ожидаемо самая

«напичканная» контактами форма I оказывается самой «плотной» (1.551 г/см³), скорее всего, за счет «стягивания» контактирующих соседних димеров, однако нельзя не заметить, что межплоскостное расстояние в псевдодимере I является лишь срединным (3.60 Å) из интервала значений 3.50—3.65 Å для оставшихся полиморфов. Наименее «плотной» (1.325 г/см³) оказалась форма IV, для которой межплоскостное расстояние в псевдодимере — одно из самых низких при комнатной температуре 3.54 Å, тогда как для III при —150 °С упаковка ожидаемо плотнее (1.350 г/см³) при сокращении межплоскостного расстояния до 3.50 Å.

Поскольку молекулы в полиморфах IV и III демонстрируют одинаковый набор контактов, можно предположить, что за различия в объеме/ плотности упаковки может отвечать чуть более компактная конформация объемных ароматических групп в 2-дифенилацильном фрагменте. Однако сравнение конформаций для плоских фенильных групп ацильного заместителя относительно плоскости индандионатного фрагмента (табл. 6) не выявляет значительных отличий как между IV и III, так и для оставшихся I и II.

Ответ на вопрос, за счет чего реализуется богатство форм, близких к **IV**, выявляемое для образцов в процессе получения из различных сольвосистем, вероятно, связан со скоростью



**Рис. 6.** Упаковка молекул в **II** (реализация набора ВМВС,  $\pi$ – $\pi$ -стэкинг-взаимодействий и С–Н...О-контактов).

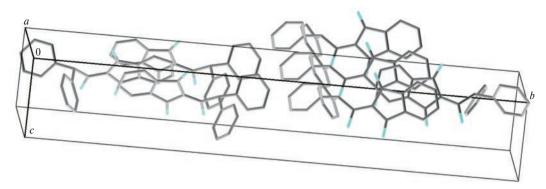
зародышеобразования (кинетический фактор). Что касается реализации наиболее «плотной» формы I, то тут, скорее всего, играет роль термодинамический фактор. По-видимому, именно в случае формы II, когда достигается некий баланс между факторами, удается одномоментно реализовать сразу три независимых молекулярных состояния (IIa, IIb, и IIc), максимально различающихся между всеми изученными формами.

Для всех рассмотренных полиморфов реализуются псевдодимеры, образованные по типу «голова к хвосту». Это относится и к наиболее «плотной» форме I, однако проекция вдоль оси c (рис. 7) демонстрирует образование стопочной структуры из постоянно чередующихся фрагментов по типу «голова к хвосту», а не отдельных димеров, связанных друг с другом.

Исследование температур плавления для I, II и IV неизменно фиксирует максимальную устойчивость более «рыхлой» структуры IV. Этот факт можно списать как на технику проведения эксперимента, так и на обстоятельства, связанные с микропримесями в исследуемых образцах и перекрыванием диапазонов плавления форм. Для ближайшего гомолога различие в  $T_{пл}$  между полиморфными формами,

измеренное прецизионно, составило всего 0.5 °C [30]. И поэтому экспериментальное подтверждение термодинамических параметров полиморфов весьма неоднозначно.

При проведении сравнительного эксперимента на токсичность форм I, II и IV использовали образцы, фазовый состав которых подтверждался рентгеновскими методами анализа. Скрининг на одной концентрации (параллельный эксперимент на достаточно ограниченной группе животных) при однократном внутрижелудочном введении в более низкой, чем DL<sub>50</sub>, дозировке 2.28 мг/кг для Д $\Phi$  (диапазон значений — 2.7-5.0 мг/кг [3]) не привел к значительным отличиям между формами. Все они продемонстрировали одинаковую эффективность, не превышающую 40% к 6 суткам эксперимента, что позволяет говорить о близости параметров острой токсичности. Этот результат был несколько неожиданным, поскольку ранее для гомолога [8] разница между двумя полиморфами составила более чем 5 раз в условиях проведения прецизионного эксперимента. Формы I, II и IV все же несколько отличаются друг относительно друга по скорости наступления гибели, однако эти отличия, по-видимому, не столь значительно ( $DL_{50}$  между



**Рис. 7.** Вид фрагмента упаковки молекул в **I** вдоль оси c (атомы водорода не показаны).

полиморфами будет отличаться минимально) сказываются на величине параметра токсичности.

Рентгеноструктурные исследования проведены с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Витол В.Н., Ванаг Г.Я.* // Изв. АН Латв. ССР. 1955. № 9. С. 111.
- 2. *Заева Г.Н., Мальцева М.М., Березовский О.И. и др.* // Дезинфекционное дело. 2004. № 3. С. 58.
- 3. Кочетов А.Н., Кузьмина Л.Г., Шестаков К.А. // Там же. 2009. № 2. С. 68.
- 4. *Kuhnert-Brandstaetter M., Wurian I., Geiler M. //* Sci. Pharm. 1982. V. 50. № 3. P. 208.
- 5. *Озол Я.К., Зелмен В.Н., Ванаг Г.Я.* // Журн. общ. химии. 1958. Т. 28. № 11. С. 3083.
- 6. Палкина К.К., Кочетов А.Н., Савинкина Е.В., Аликберова Л.Ю. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 11. С. 1852.
- 7. *Кочетов А.Н., Расницын С.П., Горбунова Ю.Г. и др.* // Дезинфекционное дело. 2006. № 3. С. 63.
- 8. *Кочетов А.Н., Носикова Л.А., Кудряшова З.А. и др. //* Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 6. С. 904.
- 9. Заявка на изобретение РФ № 2022118523 от 07.07.2022.
- 10. Заявка на изобретение РФ № 2023105751 от 13.03.2023.
- 11. Sheldrick G.M. Acta Crystallogr. 2008. A. 64. 112.
- 12. *Brandenburg K.* DIAMOND, Release 2.1d; Crystal Impact GbR: Bonn, Germany. 2000.
- 13. *Антипин М.Ю.*, *Петрова М.В.*, *Паулиньш Я.Я. и др.* // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1989. № 1. С. 102.
- 14. *Korp J.D., Bernal I., Lemke T.L.* // Acta Cryst. B. 1980. V. 36. P. 428.

- Csoregh I., Norrestamorp R. // Acta Cryst. B. 1976.
   V. 32. P. 2450.
- 16. *Магомедова Н.С., Звонкова З.В., Гейта Л.С. и др. //* Журн. структурн. химии. 1980. Т. 21. № 2. С. 131.
- 17. *Ahmedova A., Cador O., Sorace L. et al.* // J. Coord. Chem. 2008. V. 61. P. 3879.
- 18. *Кочетов А.Н., Кузьмина Л.Г.* // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 2. С. 283.
- 19. *Палкина К.К., Кочетов А.Н.* // Там же. 2010. Т. 55. № 6. С. 953.
- 20. Палкина К.К., Кочетов А.Н. // Там же. 2011. Т. 56. № 6. С. 931.
- 21. Varghese B., Srinivasan S., Ramadas S.R., Padmanabhan P.V. // Acta Cryst. C. 1986. V. 42. P. 1542.
- 22. *Магомедова Н.С.*, *Звонкова З.В.* // Кристаллография. 1978. Т. 23. С. 281.
- 23. Precigoux G., Cotrait M., Le Baut G., Leblois D., Courant J. // Acta Cryst. C. 1987. V. 43. 1391.
- 24. Enchev V., Abrahams I., Angelova S., Ivanova G. // J. Mol. Struct.: Theochem. 2005. V. 719. P. 169.
- 25. *Yamamoto Y., Takagishi H., Itoh K. //* J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 6844.
- Ide S., Kendi E., Ozbey S., Ertan N. // Acta Cry st. C. 1994. V. 50. P. 1505.
- 27. *Ide S., Kendi E., Ertan N.* // J. Chem. Cryst. 1994. V. 24. P. 743.
- 28. Kendi E., Ozbey S., Ide S., Fun H.-K., Yip B.-C. // Acta Cryst. C. 1995. V. 51. P. 1144.
- 29. *Song J., Mishima M., Rappoport Z. //* Organic Lett. 2007. V. 9. P. 4307.
- 30. Dolmella A., Gatto S., Girardi E., Bandoli G. // J. of Molecular Structure. 1999. V. 513. P. 177.
- 31. Enchev V., Bakalova S., Ivanova G., Stoyanov N. // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 314. P. 234.
- 32. *Bertolasi V., Gilli P., Ferretti V., Gilli G.* // Chem. Eur. J. 1996. V. 2. № 8. P. 925.
- 33. *Лысенко К.А., Антипин М.Ю.* // Изв. АН. Сер. хим. 2001. Т. 50. № 3. С. 400.
- 34. Müller-Dethlefs K., Hobza P. // Chem. Rev. V. 100. P. 143.

# **——** СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ **—**

УДК 544.313.2:544.353.2

# СОЛЬВАТНОЕ СОСТОЯНИЕ ЭФИРА 18-КРАУН-6 В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

© 2024 г. И. А. Кузьмина<sup>а</sup>, М. А. Кованова<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

\*e-mail: mariia.a.kovanova@gmail.com

Поступила в редакцию 29.08.2023 После доработки 17.10.2023 Принята к публикации 19.10.2023

Методом квантово-химического моделирования рассчитаны энергии Гиббса сольватации эфира 18-краун-6 (18С6) в метаноле, этаноле, ацетонитриле и диметилсульфоксиде. Проведена оценка вкладов от универсального и специфического типов взаимодействия между молекулами 18С6 и молекулами растворителей в изменение энергий Гиббса сольватации макроцикла при замене спиртов на апротонные растворители.

*Ключевые слова*: квантово-химические расчеты, энергия Гиббса, сольватация, эфир 18-краун-6, неводные растворители.

**DOI:** 10.31857/S0044453724040118, **EDN:** QEVOEO

#### ВВЕДЕНИЕ

Макроциклические соединения широко используются в различных областях химии и технологии: в качестве катализаторов фазового переноса в органическом синтезе [1, 2], как нейтральные носители в ионных датчиках [3], для повышения селективности разделения при хроматографии, электрофорезе, мембранном переносе и экстракции растворителями катионов [4—8].

Краун-эфиры аналогичны некоторым биолигандам, способным избирательно взаимодействовать с ионами металлов путем включения их в полость молекулы [9]. Это взаимодействие аналогично процессу сольватации: молекула краун-эфира ведет себя как первая сольватная оболочка катиона [10]. Это свойство макроциклов дает возможность их практического применения в качестве моделей для исследования переноса ионов через мембраны в биологических системах [11], в качестве стационарной фазы в хроматографии [12] и в разработке волоконно-оптических химических датчиков [13]. Уникальные свойства краун-эфиров проявляются в полной мере, когда реакции с их участием проводятся

в среде неводного растворителя. Так, например, величина константы устойчивости коронатных комплексов в метаноле в  $10^3$ — $10^4$  раз выше, чем в водном растворе [14].

Сольватное окружение краун-эфиров оказывает заметное влияние на их реакционную способность, так как растворитель является не только средой, но и непосредственным участником химической реакции [15]. Мерой энергии сольватации частицы (молекулы или иона) является стандартная молярная энергия Гиббса сольватации ( $\Delta_{\text{solv}}G^0$ ), характеризующая перенос этой частицы из газовой фазы в раствор. Для оценки изменения сольватного состояния частицы (X) при ее переносе из одного растворителя (S<sub>1</sub>) в другой (S<sub>2</sub>) применяют стандартную молярную энергию Гиббса переноса частицы ( $\Delta_{\text{tr}}G^0(X)_{\text{SI-S2}}$ ) [15].

В настоящее время накоплен значительный объем экспериментального материала, посвященный определению термодинамических характеристик сольватации краун-эфиров [15]. Сочетание экспериментальных и теоретических методов может обеспечить достижение

дальнейшего прогресса в исследовании, описании и, главное, понимании процессов, протекающих в жидкой фазе.

В настоящей работе методом квантово-химического моделирования рассчитаны энергии Гиббса сольватации ( $\Delta_{\rm solv}G^0_{\rm pacч}$ ) эфира 18-краун-6 (18C6) в метаноле (MeOH), этаноле (EtOH), ацетонитриле (AN) и диметилсульфоксиде (DMSO). Проведена оценка вкладов от универсального и специфического типов взаимодействия между компонентами раствора в изменение энергий Гиббса сольватации 18C6 при замене амфотерных растворителей на апротонные. Данная работа является продолжением цикла проводимых нами научных исследований, посвященных изучению процесса сольватации О- и N-донорных лигандов в неводных растворителях [16—30].

#### РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты проводились с помощью программного пакета GAUSSIAN 03 [31] в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) в варианте B3LYP [32—34]. В данной работе использовались корелляционно-согласованные трехэкспонентные базисные наборы сс-pVTZ [35]. Визуализация равновесных оптимизированных структур молекулы 18С6 выполнена с помощью программы ChemCraft [36].

Энергии Гиббса сольватации молекулы 18С6 рассчитывались в рамках самосогласованной модели реактивного поля растворителя (SCRF). В настоящей работе была использована модель поляризованного континуума (PCM — Polarized Continuum Model [37]), в которой форма диэлектрической полости, образуемой молекулами растворителя, определяется пересечением нескольких сфер с радиусами, соответствующими эффективным радиусам атомов.

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Молекулы растворителей, содержащие полярные связи О—Н и С—Н, способны к образованию водородных связей (ВС, Н-связь). Краун-эфиры, находясь в среде таких растворителей, могут вступать в специфические взаимодействия с их молекулами, превышающие по энергии универсальные взаимодействия со средой [38]. В ряде работ [38—40], посвященных изучению процессов сольватации и комплексообразования

эфира 18-краун-6 в спиртах, рассматривается возможность образования водородных связей между атомами кислорода макроцикла и атомами водорода гидроксильных групп растворителей. В [29] установлено, что в метаноле молекула макроцикла участвует в образовании 6 BC «O(18C6)—H(MeOH)». В этаноле возможно образование 4-5 H-связей «O(18C6)-H(EtOH)» [27], причем в их образовании участвуют не только отдельные молекулы EtOH, но и молекулы спирта, связанные между собой. Однако авторы [38] отмечают, что вклад специфических взаимодействий в общую энергию сольватации краун-эфиров в протонодонорных средах неоднозначен. В случае осуществления процесса сольватации 18С6 в МеОН водородные связи между молекулами метилового спирта оказываются энергетически более выгодными, чем связи МеОН-18С6 [38].

В работах [27, 29] установлено, что взаимодействия молекулы 18С6 с молекулами ацетонитрила и диметилсульфоксида посредством водородного связывания не происходит.

К другому виду специфических межмолекулярных взаимодействий «растворенное вещество — растворитель» относятся электронные донорно-акцепторные взаимодействия, способные в ряде случаев приводить к образованию ЭДА-комплексов. В работе [29] установлено наличие ЭДА-взаимодействий между атомами кислорода краун-кольца и атомом углерода метильной группы молекулы ацетонитрила по типу «кислота Льюиса — основание Льюиса». Констатировано, что в первой сольватной оболочке 18С6 две молекулы ацетонитрила образуют ЭДА-связи с атомами кислорода макрокольца.

В литературе отсутствуют данные о наличии донорно-акцепторных взаимодействий 18С6—DMSO. В работе [18] выдвинуто предположение о том, что сольватация краун-эфира диметилсульфоксидом может осуществляться за счет электростатического взаимодействия между атомами серы молекул растворителя и атомами кислорода молекул макроцикла.

Чтобы оценить вклады от универсального и специфического типов взаимодействия между компонентами раствора в изменение энергии Гиббса сольватации 18С6 при замене амфотерных растворителей (MeOH, EtOH) на основные (AN, DMSO), проведено сопоставление значений  $\Delta_{\rm tr}G^0(18C6)_{\rm эксп}$  и  $\Delta_{\rm tr}G^0(18C6)_{\rm pacq}$  (табл. 1).

| Растворитель (S)/ S1→S2 | $\Delta_{ m solv} G^0_{ m pacq}{}^a$ | $\Delta_{ m tr} G^0_{ m  m 9KCH}{}^{ m 6}$ | $\Delta_{ m tr} G^0_{ m pacu; унив}^{ m B}$ | $\Delta_{ m tr} G^0_{ m pacu; cпeu}^{ m r}$ |
|-------------------------|--------------------------------------|--|---|---|
| МеОН                    | -108.5                               | _  | _   | _   |
| EtOH                    | -99.6                                | _  | _   | _   |
| AN                      | -58.1                                | _  | _   | _   |
| DMSO                    | -43.3                                | _  | _   | _   |
| MeOH→AN                 | _                                    | -10.7±0.9 [23]                             | 50.4  | -61.1                                       |
| EtOH→DMSO               | _                                    | 2.1±1.5 [26]                               | 56.3  | -54.2                                       |

Таблица 1. Энергии Гиббса сольватации и переноса 18С6, кДж/моль

Величины  $\Delta_{\rm tr}G^0(18{
m C6})_{\rm эксп}$  были получены в работах [23, 26] методом распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами. Они учитывают как универсальные, так и специфические типы взаимодействия «растворенное вещество — растворитель». Значения  $\Delta_{\rm tr}G^0(18{
m C6})_{\rm расч;унив}$  рассчитаны по формуле (1) с привлечением значений  $\Delta_{\rm solv}G^0(18{
m C6})_{\rm расч}$  (табл. 1), полученных из квантово-химических расчетов с использованием модели самосогласованного реактивного поля [37], и учитывают только универсальную составляющую сольватации молекулы:

$$\Delta_{\mathrm{tr}}G^{\ 0}\left(18\mathrm{C6}\right)_{\mathrm{pacu};\mathrm{yhu}\mathrm{B};\mathrm{S1}\to\mathrm{S2}}=$$

$$=\Delta_{\mathrm{solv}}G^{\ 0}\left(18\mathrm{C6}\right)_{\mathrm{pacu};\mathrm{S2}}-\Delta_{\mathrm{solv}}G^{\ 0}(18\mathrm{C6})_{\mathrm{pacu};\mathrm{S1}}, \tag{1}$$

где 
$$S_1$$
 – MeOH (EtOH);  $S_2$  – AN (DMSO).

Расчеты изменений энергии Гиббса сольватации 18С6 при замене MeOH на AN и EtOH на DMSO, учитывающих только специфический тип взаимодействия «растворенное вещество — растворитель», проводились в соответствии с уравнением:

$$\Delta_{\rm tr} G^{\ 0} \left(18{
m C6}\right)_{
m secn} = \\ = \Delta_{\rm tr} G^{\ 0} \left(18{
m C6}\right)_{
m pacu; cneц} + \Delta_{\rm solv} G^{\ 0} \left(18{
m C6}\right)_{
m pacu; унив}.$$
 (2)

Согласно данным, представленным в табл. 1, замена метанола на ацетонитрил приводит

к упрочнению сольватов «18C6—растворитель». Сопоставление величин  $\Delta_{\rm tr}G^0(18C6)_{\rm MeOH\to AN}$ , полученных экспериментальным и расчетным методами, показывает, что преобладающим вкладом в общую энергию Гиббса переноса макроцикла при смене состава растворителя MeOH $\rightarrow$ AN является вклад от специфического типа взаимодействий «растворитель — растворенное вещество». Это может быть обусловлено повышением энергии специфических взаимодействий макроцикла со средой (энергия донорно-акцепторных взаимодействий в 5—10 раз выше энергии H-связи).

Замена этанола на диметилсульфоксид не приводит к заметным изменениям в сольватном состоянии 18С6 (табл. 1). Максимальное изменение энергии Гиббса сольватации краун-эфира при его переносе из EtOH в DMSO составляет  $\sim 2 \text{ к} \text{Дж моль}^{-1}$ , что соизмеримо с погрешностью определения  $\Delta_{\rm tr}G^0(18{
m C6})_{\rm эксп}$ . Сопоставление величин  $\Delta_{\rm tr} G^0(18{\rm C6})_{\rm EtOH \rightarrow DMSO}$ , полученных экспериментальным и расчетным методами, показывает, что вклады от универсального и специфического типов взаимодействия в общую энергию Гиббса переноса макроцикла примерно одинаковы. Можно предположить, что, как и в случае осуществления процесса сольватации 18С6 в МеОН [38], водородные связи между молекулами этилового спирта оказываются энергетически более выгодными, чем связи EtOH-18C6, поэтому замена этанола на диметилсульфоксид не приводит к существенным изменениям энергии взаимодействия «18-краун-6-растворитель».

<sup>&</sup>lt;sup>а</sup> Рассчитаны в соответствии с сольватационно-термодинамическим подходом [15]:  $\Delta_{\text{solv}}G^0(18\text{C6}) = G^0(18\text{C6})_S - G^0(18\text{C6})_{\text{газ. фаза}}$ , погрешность расчетного метода составила  $\pm 0.5$ кДж моль<sup>-1</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Определены методом распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами.

в Рассчитаны по уравнению (1).

г Рассчитаны по уравнению (2).

нутое в [18] предположение о том, что сольватация 18C6 в DMSO осуществляется посредством сил Ван-дер-Ваальса.

Таким образом, методом квантово-химического моделирования рассчитаны энергии Гиббса сольватации эфира 18-краун-6 в метаноле, этаноле, ацетонитриле и диметилсульфоксиде. На основании полученных значений  $\Delta_{\text{soly}}G^{0}(18\text{C6})$  рассчитаны энергии Гиббса переноса 18C6 из MeOH в AN и из EtOH в DMSO. Проведено сравнение расчетных и экспериментально полученных величин  $\Delta_{tr}G^{0}(18C6)_{S1\to S2}$ . Установлено, что преобладающим вкладом в общую энергию Гиббса переноса макроцикла при смене состава растворителя МеОН→АN является вклад от специфического типа взаимодействий «растворитель – растворенное вещество». При замене EtOH на DMSO соотношение универсальных и специфических типов взаимодействий в изменение устойчивости образующихся сольватов примерно одинаково.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Liotta C.L., Burgess E.M., Ray C.C. et al. // Preprints Am. Chem. Soc. Div. Petro. Chem. 1985. V. 30. P. 367.
- 2. Chandler K., Culp C.W., Lamb D.R. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. № 8. P. 3252. DOI: 10.1021/ie970741h
- Oosaki S., Kawai Y., Yajima S., Kimura K. // Anal. Sci. 2004. V. 20. P. 1165. DOI: 10.2116/analsci.20.1165
- 4. Richens D.A., Simpson D., Peterson S. et al. // J. Chromatogr. A. 2003. V. 1016. № 2. P. 155. DOI: 10.1016/S0021-9673(03)01330-X
- 5. Kudo Y., Usami J., Katsuta S., Takeda Y. // Talanta. 2004. V. 62. № 4. P. 701. DOI: 10.1016/j.talanta.2003.09.022
- 6. Takayanagi T. // Anal. Sci. 2004. V. 20. P. 255. DOI: 10.2116/analsci.20.255
- *Saari-Nordhaus R., Anderson J.M.Jr.* // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1039. № 1–2. P. 123. DOI: 10.1016/j.chroma.2004.02.004

- Полученные результаты подтверждают выдви- 8. Pavithran R., Reddy M.L.P. // Radiochim. Acta. 2004. V. 92. № 1. P. 31. DOI: 10.1524/ract.92.1.31.25407
  - 9. Davis F., Higson S. Macrocycles: Construction, Chemistry and Nanotechnology Applications. First ed. John Wiley & Sons Ltd, 2011.
  - 10. Lewandowski A., Malinska J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993. V. 89. P. 2015. DOI: 10.1039/FT9938902015
  - 11. Izatt R.M., Rytting J.H., Nelson D.P. et al. // Science. 1969. V. 164. № 3878. P. 443. DOI: 10.1126/science.164.3878.443
  - 12. Kaneda T., Hirose K., Misumi S. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. P. 742. DOI: 10.1021/ja00184a058
  - 13. Blair T.L., Cynkowski T., Bachas L.G. // Anal. Chem. 1993. V. 65. P. 945. DOI: 10.1021/ac00055a018
  - 14. Izatt R.M., Bradshaw J.S., Nielsen S.A. et al. // Chem. Rev. 1985. V. 85. № 4. P. 271. DOI: 10.1021/cr00068a003
  - 15. Шарнин В.А., Усачева Т.Р., Кузьмина И.А.  $u \, \partial p$ . Комплексообразование в неводных средах: сольватационный подход к описанию роли растворителя. М.: Ленанд, 2019. 304 с.
  - 16. Голиков А.Н., Кузьмина И.А., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 12. С. 2298.
  - 17. Голиков А.Н., Кузьмина И.А., Шарнин В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 9. C. 38.
  - 18. *Кузьмина И.А.*, *Шарнин В.А.* // Журн. общ. химии. 2011. T. 81. № 11. C. 1865.
  - 19. Усачева Т.Р., Гамов Г.А., Куранова Н.Н. и др.// Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. № 7. C. 59. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6842j
  - 20. Кузьмина И.А., Усачева Т.Р., Шарнин В.А., Волкова М.А. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 7. C. 1090. DOI: 10.7868/S0044453713070194
  - 21. Кузьмина И.А., Шарнин В.А., Волкова М.А., Ситникова К.А. // Там же. 2013. Т. 87. № 12. С. 2055. DOI: 10.7868/S0044453713120133
  - 22. Кузьмина И.А., Волкова М.А., Ситникова К.А., Шарнин В.А. // Там же. 2014. Т. 88. № 1. С. 46. DOI: 10.7868/S004445371401018X
  - 23. Кузьмина И.А., Усачева Т.Р., Кузьмина К.И. и др. // Там же. 2015. Т. 89. № 1. С. 73. DOI: 10.7868/S0044453715010136
  - 24. Кузьмина И.А., Усачева Т.Р., Ситникова К.А. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. № 10. C. 38.

- 25. Волкова М.А., Кузьмина К.И., Белова Н.В., Шар- 33. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., нин В.А. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 10. C. 1666.
  - DOI: 10.1134/S0044453718100370
- 26. Kuz'mina I.A., Volkova M.A., Kuz'mina K.I. et al. // J. Mol. Lig. 2019. V. 276. P. 78. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.11.097
- 27. Волкова М.А., Кузьмина И.А., Одинцова Е.Г., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 8. C 1199.
  - DOI: 10.1134/S0044453719080326
- 28. Волкова М.А., Кузьмина И.А., Фам Т.Л. и др. // Там же. 2020. Т. 94. № 10. С. 1520. DOI: 10.31857/S0044453720100301
- 29. Kuz'mina I.A., Volkova (Kovanova) M.A., Odintsova E.G., Sharnin V.A. // J. Mol. Liq. 2021. V. 325. P. 115191. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.115191
- 30. Кузьмина И.А., Кованова М.А., Перова С.О. // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 8. С. 1084-1086. DOI: 10.31857/S0044453723080125
- 31. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, Revision B.03 – Gaussian, Inc. Pittsburgh PA,
- 32. Becke A.D. // J. Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys. 1988. V. 38. № 6. P. 3098.

- Frisch M.J. // J. Chem. Phys. 1994. V. 98. № 45. P. 11623. DOI: 10.1021/i100096a001
- 34. Hertwig R.H., Koch W. // J. Chem. Phys. Lett. 1997. V. 268. № 5. P. 345. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)00207-8
- 35. Dunning T.H.Jr. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. № 2. P. 1007. DOI: 10.1063/1.456153
- 36. Zhurko G.A., Zhurko D.A. ChemCraft version 1.6 (build 312) ed. http://www.chemcraftprog.com/index.
- 37. Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B. et al. // J. Chem. Phys. 1996. V. 100. № 40. P. 16098. DOI: 10.1021/jp960488j
- 38. Barannikov V.P., Guseynov S.S., Vyugin A.I. // Russ. J. Coord. Chem. 2002. V. 28. № 3. P. 153. DOI: 10.1023/A:1014729400394
- 39. Jóźwiak M., Warczakowska A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. V. 121. № 2. P. 765. DOI: 10.1007/s10973-015-4573-5
- 40. Jóźwiak M. // J. Solution Chem. 2017. V. 46. № 1. P. 234. DOI: 10.1007/s10953-016-0557-8

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ и поверхностных явлений

УДК 541.12+536.77

# УЧЕТ НЕПРЯМЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ ВЗАИМОЛЕЙСТВУЮЩИХ ЧАСТИЦ НА МОНО- И БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СКОРОСТИ АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ПРИ ХЕМОСОРБЦИИ

© 2024 г. Е. В. Вотяков<sup>а, \*</sup>, Ю. К. Товбин<sup>b</sup>

<sup>a</sup>CYENS Centre of Excellence, Constantinou Paleologou, 1, 1011 Nicosia, Cyprus

<sup>b</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

119991 Москва, Россия

\*e-mail: karaul@gmail.com

Поступила в редакцию 31.08.2023 После доработки 31.08.2023 Принята в печать 11.09.2023

Исследовано влияние непрямых корреляций между ближайшими взаимодействующими хемосорбированными частицами на скорости элементарных моно- и бимолекулярных стадий адсорбции и десорбции. Расчет проведен в рамках теории абсолютных скоростей реакций, в которой учитывается различие между взаимодействиями частиц в основных состояниях и активированного комплекса стадии в переходном состоянии. Локальные распределения частиц выполнены в рамках кластерного вариационного метода (КВМ), который позволяет выйти за переделы квазимического приближения (КХП), отражающего эффекты только прямых корреляций или изолированной пары (2×1) в терминологии КВМ. Тип кластерного приближения определяется размером базисного кластера в КВМ. В качестве иллюстрации приведены расчеты скоростей адсорбции и десорбции с учетом и без учета диссоциации молекул на однородной плоской грани (100) для изотермических концентрационных зависимостей скоростей и для термодесорбционных кривых. Проведено сравнение обсуждаемых скоростей, рассчитанных для ряда простейших базисных кластеров ( $2 \times 2$ , k1s,  $3 \times 3$ ,  $3 \times 4$ ) и в КХП. Расчеты проведены вблизи критической температуры в соответствующем кластером приближении без учета возникновения упорядоченных структур хемосорбированных частиц. Во всех вариантах учета непрямых корреляций увеличение размера базисного кластера увеличивает отличия между данным кластерным приближением и КХП. Эти отличия носят количественный характер, оставляя качественно неизменным тип концентрационных и термодесорбционных кривых скоростей адсорбции и десорбции.

Ключевые слова: скорости стадий, неидеальные реакционные системы, теория абсолютных скоростей реакций, кластерный вариационный метод, самосогласованность расчета равновесия и скоростей стадий.

DOI: 10.31857/S0044453724040123, EDN: QESONM

# **ВВЕДЕНИЕ**

зию [1-8]. Образование хемосорбированных что между частицами реализуется взаимное

частиц связано с обобществлением электронной плотности поверхностных атомов, на ко-Процессы хемосорбции являются простей- торые происходит адсорбция, что затрагивает шими стадиями на границах твердого тела, электронные плотности соседних атомов и мекоторые определяются многими поверхност- няет их адсорбционные свойства [9–12]. Специными процессами, включая катализ и корро- фика хемосорбционных систем состоит в том,

отталкивание, что экспериментально проявляется в уменьшении теплоты адсорбции по мере увеличение степени заполнения поверхности.

Вопросы описания кинетики поверхностных процессов с учетом взаимного влияния хемосорбированных частиц стали обсуждаться с самого формирования современной физической химии [13—16]. Подробная библиография этого этапа работ представлена в обзоре [17].

Наибольшее развитие теория учета взаимного влияния частиц в реакционных системах получила в рамках так называемой модели решеточного газа (МРГ), которая позволила описать как процессы адсорбции индивидуальных компонентов, так и их смесей, а также скорости поверхностных реакций [17–23]. Данная теория разработана на основе теории абсолютных скоростей реакций Эйринга [24] в трактовке Темкина [25]. В конденсированной фазе молекулы реагентов постоянно находятся в поле действия соседних молекул. Потенциалы взаимодействия реагентов и соседних молекул влияют на потенциальную поверхность реакции, которая меняет свои характеристики по отношению к той же реакции в отсутствие соседей (как это имеет место в газовой фазе).

Скорости элементарных стадий зависят от способа пространственной организации реагентов и их соседей (образующих реакционный кластер), которые влияют на величины локальных энергий активаций, напрямую зависящих от локального распределения частиц в рассматриваемой стадии [17, 18].

В МРГ объем системы разбивается на ячейки, размером порядка среднего размера молекулы. В МРГ любая ячейка может быть занята частицей сорта i ( $\gamma_f^i=1$ , остальные  $\gamma_f^i=0$ ), где  $1 \le i \le s-1$  (s — число компонентов системы), или быть свободной (вакантной) — в этом случае индекс i=s ( $\gamma_f^s=1$ , остальные  $\gamma_f^i=0$ ) [18],  $\theta_i$  — степень заполнения решеточной системы частицами сорта i (или ее числовая плотность), причем  $\sum_{j=1}^s \theta_i=1$ , а  $\theta$  — полное заполнение решеточной системы всеми компонентами системы i,  $1 \le i \le s-1$ ,

$$\theta = \sum_{j=1}^{s-1} \theta_i,$$

т.е. доля свободных узлов равна  $\theta_s = 1 - \theta$  .

Каждая ячейка имеет *z* ближайших соседей, между которыми реализуется латеральное

взаимодействие. Для описания встречи двух частиц-реагентов необходимо использовать парные функции распределений частиц  $\theta_{ii}$ , характеризующие вероятность встречи реагентов, необходимой для реализации химического превращения, которое протекает только на относительно малых расстояниях. Этот факт позволяет в задачах химической кинетики ограничиться рассмотрением пространственного распределения только z ближайших соседей. Также будем учитывать только взаимодействия между ближайшими соседями. Параметр этого взаимодействия между парами соседних частиц ij обозначим через  $\varepsilon_{ii}$ . Параметр взаимодействия любой частицы с вакансией равен нулю. На грани (100) для одноузельных элементарных стадий в неидеальных реакционных системах формируется реакционный кластер размера  $K_1 = 5$ , включающий центральную частицу и ее z-соседей, а для двухузельных стадий реакционный кластер состоит из  $K_2 = 8$  узлов (две центральные частицы и их соседи). При рассмотрении бимолекулярных стадий на решетке z = 4 число ближайших соседей будет равно 2(z-1), которое для краткости условно обозначим как z2.

Согласно теории неидеальных реакционных систем [18], выражения для скоростей элементарных одноузельных стадий имеют вид:

$$U_f^i = K_f^i V_f^i, \ V_f^i = \left\langle \gamma_f^i \prod_{g=1}^z \sum_{j_g=1}^s \gamma_g^j \exp\left(\beta \delta \epsilon_{fg}^{ij}\right) \right\rangle, \ (1)$$

где знак угловых скобок означает проведение суммирования по всем конфигурациям соседних частиц j по узлам g вокруг центральной частиц сорта i на узле с номером f. Усреднение по состояниям занятости всех углов приводит к появлению полного множеств КФ типа  $\theta_{g_1...g_z}^{ij_1...j_z}$ , которые представляют собой вероятность образования в реакционном кластере, состоящем из центрального узла f и его всех соседей  $g_1...g_z$ , ансамбля частиц сорта  $ij_1...j_z$ ;  $K_f^i = K_f^{i0} \exp(-\beta E_f^i) -$  константа скорости одноузельной стадии  $i \to npodykm$  на узле f,  $K_f^{i0}$  — предэкспонента константы скорости,  $E_f^i$  — энергия активации реакции,  $\beta = (k_B T)^{-1}, k_B$  — константа Больцмана;  $V_f^i$  — концентрационная составляющая скорости одноузельной стадии, которая учитывает изменение высоты активационного барьера от локального состава (в отсутствие взаимодействия  $V_f^i = \theta_f^i$  она равна концентрации реагента i),  $\delta \varepsilon_{fg}^{ij} = \varepsilon_{fg}^{ij} - \varepsilon_{fg}^{ij}$ ,  $\varepsilon_{fg}^{ij*}$  — параметр взаимодействия

активированного комплекса (АК), образованного из реагента i с соседней частицей j в узле g ( $\varepsilon_{AA}^* = \alpha \varepsilon_{AA}$ ). Все соседние частицы  $j_1...j_z$ , входящие в реакционный кластер, влияют на энергию активации стадии через соответствующие вклады  $\delta \varepsilon_{fg}^{ij}$ . Здесь нижние индексы введены для нумерации соседних узлов, чтобы различать их заполнение ближайшими частицами.

Будем считать, что в ходе гетерогенного процесса площадь поверхности не меняется в ходе реакции. Тогда поверхностную концентрацию частиц можно характеризовать как «степень заполнения» поверхности  $\theta_i$ , и тогда в идеальной системе  $U_f^i = K_f^i \theta_f^i$  [13, 16].

Аналогично для двухузельных стадий имеем выражение:

$$U_{fg}^{ij} = K_{fg}^{ij} \exp(-\beta \epsilon_{ij}) V_{fg}^{ij},$$

$$V_{fg}^{ij} = \left\langle \gamma_f^i \gamma_g^j \prod_{h=1}^{z^2} \sum_{l=1}^s \gamma_h^l \exp(\beta \delta \epsilon_{fh}^{il}) \right\rangle,$$
(2)

где знак угловых скобок означает проведение суммирования по всем конфигурациям соседних частиц l по узлам h вокруг центральной пары частиц сорта ij на узлах с номерами fg; z2 — число ближайших соседей центральной пары fg,  $K_{fg}^{ij}$  — константа скорости двухузельной стадии  $i+j \to npodyкmu$  на узлах f и g,  $V_{fg}^{ij}$  — концентрационная составляющая скорости двухузельной стадии (в отсутствие взаимодействия молекул  $V_{fg}^{ij} = \theta_f^i \theta_g^j$ ). Величина  $\varepsilon_{ij}$  появляется при выделении локального вклада AK — это энергия взаимодействия реагентов i+j до появления AK (связь между узлами fg внутри AK является его внутренней и в явном виде не выписывается).

Вокруг центральных реагентов на узлах fg находятся соседние узлы  $h_1...h_{z2}$ , содержащие ансамбль частиц  $n_1...n_{z2}$ . По всем их конфигурациям проводится суммирование в выражении (2). Каждое слагаемое в (2) есть функция  $\theta_{fgh_1...h_{z2}}^{ijn_1...n_{z2}}$ , представляющая собой вероятность образования в реакционном кластере, состоящем из центральных узлов f и g всех их соседей  $n_1...n_{z2}$ , ансамбля частиц сорта  $ijn_1...n_{z2}$ . Все соседние частицы  $n_1...n_{z2}$ , входящие в реакционный кластер, влияют на энергию активации стадии через соответствующие вклады  $\delta \varepsilon_{fgh}^{ijn} = \varepsilon_{fgh}^{ijn*} - \varepsilon_{fgh}^{ijn}$ , где  $\varepsilon_{fgh}^{ijn*} = \varepsilon_{fh}^{ijn*} + \varepsilon_{gh}^{ijn}$  и  $\varepsilon_{fgh}^{ijn} = \varepsilon_{fh}^{ijn*} + \varepsilon_{gh}^{ijn}$  — все парные параметры взаимодействия определены выше.

В квазихимическом приближении (КХП), сохраняющем эффекты ближнего порядка выражение для скорости бимолекулярной реакции  $U_{fg}^{AB}$ , протекающей на двух соседних узлах f и g однородной системы между компонентами A+B, согласно теории неидеальных реакционных систем [17, 18], запишется следующим образом:

$$U_{fg}^{AB} = k_{fg}^{AB} \exp(-\beta \varepsilon_{fg}) \theta_{fg}^{AB} \Lambda_{fg}^{AB}, \qquad (3)$$

где функция неидеальности  $\Lambda_{fg}^{AB}$  имеет вид:

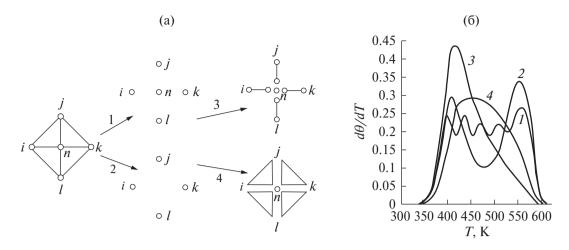
$$\Lambda_{fg}^{AB} = \prod_{h \in (z(f)-1)} S_{fh}^{A} \prod_{h \in (z(g)-1)} S_{gh}^{B}, 
S_{fh}^{A} = \sum_{i=1}^{s} t_{fh}^{Aj} \exp(\beta(\epsilon_{Aj}^{*} - \mu_{Aj})).$$
(4)

Здесь индекс h относится к ближайшим соседям узла f или g, но без включения самих индексов g или f соответственно; для функции  $S_{gh}^{B}$  одновременно индексы A и f в (4) заменяются на индексы B и g;  $\epsilon^{*}_{ij}$  — параметр взаимодействия AK-реакции, образующегося из частицы сорта i с соседней частицей сорта j.

В выражениях (3) и (4) функция  $t_{fh}{}^{ij} = \theta_{fh}{}^{ij}/\theta_f{}^i$  условная вероятность нахождения частиц j рядом с частицами i, здесь функции  $\theta_{fh}{}^{ij}$  имеют смысл вероятности нахождения рядом двух частиц i и j. Так как система однородна, то здесь нижние индексы, указывающие на номера соседних узлов, введены только для того, чтобы указать на различия в положениях реагентов:  $\theta_{fh}{}^{ij} = \theta_{ij}$  и  $t_{fh}{}^{ij} = t_{ij}$ . В обсуждаемом приближении  $k_{AB}$  — константа скорости, которая полагается постоянной и равной константе скорости в идеальной системе. В общем случае  $\theta_{ij} \neq \theta_i \theta_j$ . В отсутствие взаимодействия молекул уравнение (3) переходит в хорошо известные уравнения идеальных реакционных систем, для которых  $\theta_{ij} = \theta_i \theta_i$ .

Адсорбции частицы A из газа без диссоциации отвечает наличию на решетке свободного узла B, а обратному процессу десорбции — наличию на решетке частицы A. Соответственно для диссоциативной адсорбции требуется наличие двух свободных соседних узлов рядом BB, а диссоциативной десорбции — двух частиц AA.

На рис. 1а показаны узлы реакционного кластера для одноузельной стадии и способы аппроксимаций для приближенного расчета многочастичной вероятности из пяти узлов



**Рис. 1.** Схемы аппроксимаций вероятностей многочастичных конфигураций плоских решеток с z=4 (a): 1- приближение молекулярного поля (ПМП) и хаотическое приближение (ХП); 2- полиномиальное расцепление (ПР); 3- квазихимическое приближение (КХП); 4- учет непрямых корреляций в КХП. Термодесорбционные спектры для начального заполнения  $\theta_0=0.9$  (б). Расчет при  $K_A=10^{12}$  с $^{-1}$ ,  $E_A=126$ ,  $E_{AA}=-16.3$ ,  $E_{AA}=-8.4$  кДж/моль,  $E_A=126$ 0 град/с) в ПР ( $E_A=126$ 1, КХП ( $E_A=126$ 2) и ПМП ( $E_A=126$ 3) и ПМП (

 $K_1$ , необходимых для перебора всех возможных конфигураций соседних частиц [17, 18]. Стрелкой 1 указан способ расцепления вероятностей кластера  $K_1$  на пять одночастичных вероятностей заполнений каждого из узлов кластера. Это так называемое одночастичное приближение с полным пренебрежением всеми корреляциями между заполнением разных узлов, центрального (n) и соседних узлов i, j, k, l (приближение среднего поля (ПСП) и хаотическое  $(X\Pi)$  [17, 18] между собой — эти приближения отличаются выражениями для локальных изотерм, описывающих заполнение узла системы). Стрелкой 2 указано так называемое полиномиальное расцепление (ПР). Для него характерна полная независимость в заполнениях всех соседних узлов i, j, k, l, но с центральным узлом соседние узлы сохраняют корреляцию. Стрелка 3 показывает способ аппроксимации вероятности пяти узлов кластера  $K_1$  через вероятность заполнения центрального узла (п) и через вероятности независимых пар между центральным узлом и ближайшими соседними узлами (пі, пј, nk, nl). Это КХП с прямыми парными корреляциями. Наконец, стрелка 4 указывает на расцепление вероятности кластера  $K_1$  на тройные конфигурации, которые помимо парных связей, как в КХП, имеют связи между соседними узлами, отражающими так называемые непрямые корреляции ij, jk, kl, li.

Чем лучше учет эффектов корреляции, тем точнее расчет пространственных молекулярных

распределений и, соответственно, расчет термодинамических и кинетических характеристик. На поле 16 показаны кривые термодесорбционных спектров (их определения см. ниже) хемосорбированных частиц, рассчитанные в указанных четырех простейших приближениях – ПСП, ХП, ПР и КХП [19]. Наглядно видно, как меняются кривые в зависимости от точности учета эффектов корреляции. В отсутствие учета эффектов корреляции кривые для  $\Pi C \Pi$  (кривая 3) и  $X \Pi$  (кривая 4) имеют общий максимум без расщепления на отдельные пики, хотя сами кривые отличаются между собой значительно. Пренебрежение корреляциям между ближайшими соседями в ПР, но без введения учета парных корреляций приводит к расщеплению кривой 1 на (z+1) мелких пиков по общему числу узлов в корреляторе (или по числу соседей и для изолированных частиц при малых плотностях). При учете прямых парных корреляций в КХП (также при отсутствии корреляций между соседями в первой координационной сфере) на термодесорбционной кривой 2 реализуются два пика значительно большей интенсивности, чем в ПР. Учет непрямых корреляций между соседями вокруг реагирующей частицы влияет на характер распределения частиц и на скорости элементарных стадий адсорбции и десорбции. Это приводит к изменению формы термодесорбционной кривой. Такой расчет был представлен в приближении, указанном стрелкой 4 на поле 1а [17, 18]. Вклад

от непрямых корреляций увеличивает высоту высокотемпературного пика и смещает положение низкотемпературного пика к более низким температурам. Расчет показал, что учет эффектов непрямых корреляций меняет количественные результаты КХП, однако анализ влияния точности описания непрямых корреляций ранее проведен не был. Это стало возможным только при использовании кластерного вариационного метода (КВМ) [26–28], который позволяет рассматривать широкий набор различных кластерных приближений. Рисунок 1 показывает, что основное влияние латеральные взаимодействия оказывают в области промежуточных плотностей между свободной поверхностью и полностью заполненной поверхностью все кривые ТДС имеют одинаковую ширину (это также относится к данным по непрямым корреляциям [17, 18]), и они отличаются при средних заполнениях. В этих условиях варьирование роли непрямых корреляций будет оказывать влияние на ход кривых скоростей стадий в области промежуточных заполнений, так как их роль сводится к дополнительному учету взаимного влияния соседей между собой.

В недавней работе авторов разработан общий подход построения КВМ моделей и на численных примерах показано, как получить точное решение с увеличением базисного кластера КВМ [29]. Это подход был адаптирован для расчета скоростей одно- и двухузельных стадий в работе [30]. Ниже приводятся результаты данного анализа для концентрационных зависимостей скоростей адсорбции и десорбции, протекающих без диссоциации и с диссоциацией молекул газовой фазы на квадратной решетке (грань (100)). Дополнительно рассмотрены примеры расчетов термодесорбционных кривых с учетом непрямых корреляций при варьировании энергии взаимодействий между хемосорбированными частицам и размеров базисных кластеров.

### Концентрационные зависимости скоростей

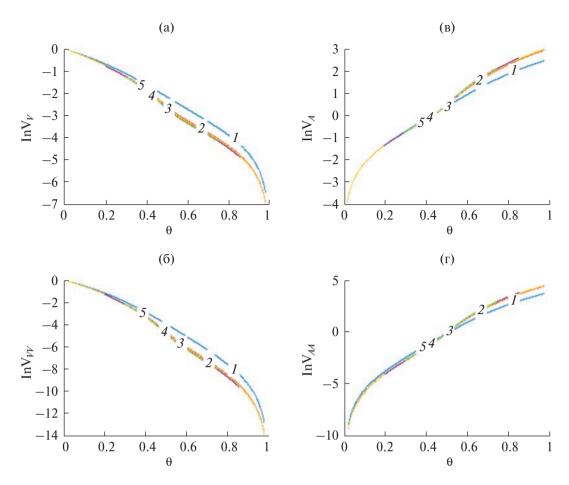
Общие закономерности скоростей элементарных стадий адсорбции и десорбции латерально взаимодействующих молекул для разных энергий взаимодействий между соседними хемосорбированными частицами  $\varepsilon_{AA}$  и между активированным комплексом стадии с соседними частицами  $\varepsilon_{AA}^*$  представлены в работах [17—23]. Напомним, что хемосорбционным системам

отвечают величины параметров взаимодействия ближайших соседей, описывающие их взаимное отталкивание,  $\varepsilon_{AA} < 0$ ; при этом диапазон величин  $\varepsilon_{AA}^*$  в виде  $\varepsilon_{AA}^* = \alpha \varepsilon_{AA}$  отвечает  $0 < \alpha < 1$ .

В данной работе основное внимание сосредоточено на сопоставлении изотермических концентрационных кривых скоростей указанных стадий в КХП и в приближениях КВМ с размерами базисного кластера, равными  $2\times2$ , k1s,  $3\times3$ ,  $3\times4$ . Приближение ks1 представляет собой объединение двух базисных кластеров  $K_1$  и  $2\times2$ , где кластер  $K_1$  из пяти узлов изображен на рис. 1а (также см. [31]).

Непрямые корреляции, вклады от которых выходят за учет прямых корреляций в КХП, приводят к соответствующим отклонениям величин скоростей адсорбции и десорбции, что демонстрирует рис. 2 для  $\alpha = 0.5$ . Концентрация частиц  $\theta$  меняется от нуля до единицы в нормированных единицах числовой плотности на полное число поверхностных центров адсорбции. Расчет проведен для базисных кластеров 2×1 (кривая 1), 2×2 (2),  $k1s = K1 + 2\times2$  (3),  $3 \times 3$  (4) и  $3 \times 4$  (5) при температуре  $t = T/T_{cr} = 1.1$ , где  $T_{\rm cr}$  отвечает критической температуре упорядочения типа (2×2) на решетке z = 4, рассчитанного в соответствующем приближении учета взаимодействия для каждого из кластеров. Напомним величины  $T_{\rm cr} = 0.3466$  в единицах  $\beta \epsilon_{\rm c}$ на связь для КХП и соответствующие значения для других кластеров, равные 0.4122 (для кластера  $2\times 2$ ), 0.4191 (k1s), 0.4261 ( $3\times 3$ ) и 0.4292 ( $3\times 4$ ) [29]. Все кривые на рис. 2 относятся к температурам выше критической.

Кривые скоростей адсорбции и десорбции на рис. 2 нормированы на свои константы скоростей, что позволяет сконцентрироваться на анализе концентрационных зависимостей скоростей. При малых плотностях концентрационные составляющие скорости адсорбции имеют значения около единицы, α, скорости десорбции пропорциональны  $\theta$  в отсутствие диссоциации, и  $\theta^2$  — при наличии диссоциации молекул газа. По мере увеличения степени заполнения поверхности скорости адсорбции убывают, а скорости десорбции увеличиваются. Влияние латерального взаимодействия проявляется в том, что во всех ситуациях увеличивается диапазон изменения скорости по сравнению с отсутствием взаимодействия. При наличии диссоциации молекул этот диапазон примерно в два раза больше,



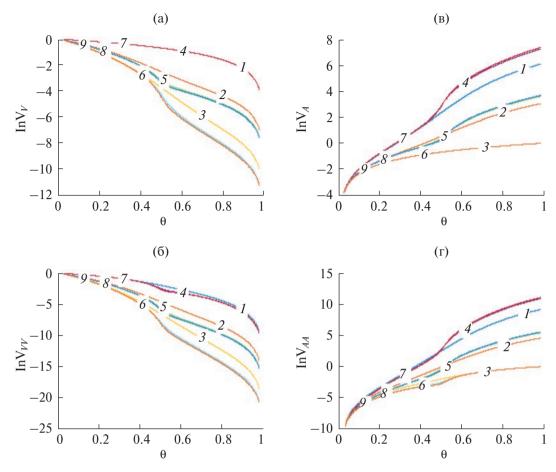
**Рис. 2.** Логарифмические значения концентрационных составляющих скоростей адсорбции (а, б) и десорбции (в, г) для процессов без диссоциации (а, в) и с диссоциацией (б, г) молекул газовой фазы. Номера кривых отвечают размеру базисного кластера  $2\times1$  (кривая 1),  $2\times2$  (2), k1s (3),  $3\times3$  (4) и  $3\times4$  (5) при приведенной температуре t=1.1.

чем для ее отсутствия. Количественные изменения связаны с увеличением числа ближайших соседей (2(z-1)) вместо z) и с наличием парных функций  $\theta_{ii}$  и экспоненциального сомножителя в формуле (3).

Расчеты на рис. 2 показывают, что концентрационные зависимости скоростей адсорбции и десорбции монотонно меняются с ростом размера кластера, при котором увеличивается точность учета эффектов непрямых корреляций. Однако наибольшее относительное отклонение реализуется при переходе от кластера 2×1  $(KX\Pi)$  к кластеру  $2 \times 2$ . Дальнейшее увеличение размера кластера от 2×2 до 3×4 дает небольшое монотонно увеличивающееся отклонение от кривой КХП, и это увеличение качественно сохраняет ход кривых для кластера 2×2. Такое поведение имеет место для всех приведенных элементарных скоростей адсорбции и десорбции, протекающих как без диссоциации, так и с диссоциацией молекул газовой фазы.

Этот же характер кривых сохраняется при переходе к другим энергетическим параметрам системы. На рис. 3 показаны аналогичные кривые при варьировании параметра  $\alpha$ , равного значениям  $\alpha = 0$  (кривые 1, 4, 7), 0.5 (2, 5, 8) и 1.0 (3, 6, 9) для кластеров размера  $2\times1$  (кривые 1-3),  $2\times2$  (4-6) и k1s (7-9). Ход кривых распадается на три группы по фиксированным величинам  $\alpha$  с номерами 1-4-7, 2-5-8, 3-6-9.

Как и выше, ход кривых для скоростей адсорбции начинается от величин порядка единицы, а для скоростей десорбции — от величин  $\theta$  и  $\theta^2$  в зависимости от отсутствия или наличия диссоциации молекул газа. При  $\alpha=0$  процесс адсорбции для m=1 не зависит от присутствия соседних частиц (это дает вырождение кривых 1-4-7 в одну кривую), тогда как процесс десорбции зависит от них в максимальной степени. Наоборот, при  $\alpha=1$ , m=1 скорость адсорбции в максимальной степени зависит от конфигураций соседей, а скорость десорбции зависит



**Рис. 3.** Логарифмические значения концентрационных составляющих скоростей адсорбции (a, b) и десорбции (b, r) для процессов без диссоциации (a, b) и с диссоциацией (b, r) молекул газовой фазы при приведенной температуре t = 0.9. Номера кривых указаны в тексте.

в минимальной степени (это дает вырождение кривых 3-6-9 в одну кривую). Для диссоциативного процесса m=2 кривые адсорбции 1-4-7 при  $\alpha=0$  различаются за счет отличия парного коррелятора  $\theta_{VV}$  от  $(1-\theta)^2$ , аналогично — для кривых десорбции 3-6-9 за счет отличия  $\theta_{44}$  от  $\theta^2$  в системе взаимодействующих частиц.

Расчет проведен при температуре несколько ниже критической температуры t=0.9, однако в ходе расчета отсутствует учет фазового перехода упорядочения для взаимодействующих хемосорбированных частиц (этот факт незначительно влияет на ход изотермических концентрационных кривых).

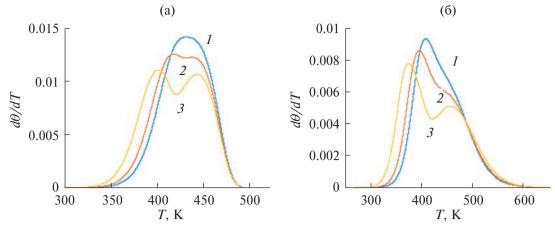
Размерные зависимости кластеров аналогичны кривым на рис. 2. Учет непрямых корреляций качественно сохраняет вид кривых для КХП, но в области средних заполнений при всех энергетических параметрах взаимодействия АК с соседями проявляются отличия за счет непрямых

корреляций. Для стадии десорбции они усиливают влияние взаимодействующих частиц при степенях заполнений больше половинных и несколько уменьшают их при меньших заполнениях. Однако для стадии адсорбции они в большей степени способствуют уменьшению скорости процесса в более широкой области заполнений начиная от  $\theta$  порядка 0.3-0.4.

Общие закономерности по влиянию роли непрямых корреляций, отмеченные на рис. 2, практически полностью сохраняются.

### Термодесорбционные спектры

Термодесорбционные спектры представляют собой кинетически измеренные зависимости потоков десорбцирующихся частиц в условии температурного нагрева системы, как правило, с постоянной скоростью нагрева b (размерность град/с) [17, 19, 32]. Температура системы меняется как  $T = T_0 + bt$ , где  $T_0$  — начальная температура,



**Рис. 4.** Влияние энергии взаимодействия между частицами на характер расщепления ТДС при начальном заполнении  $\theta_0 = 0.98$  для процесса без диссоциации (а) и с диссоциацией (б). Энергии взаимодействия частиц равны -0.8 (кривая I), -1.0 (I) и I0. (I1) и I1. (I2) и I3. (I3) ккал/моль.

отвечающая начальной степени заполнения  $\theta_0$ , t — время. Измеряемая характеристика описывается уравнением  $d\theta / dt = -U_{\rm des}(m)$ , где в зависимости от m скорость десорцбии  $U_{\rm des}(m)$  описывается уравнением (1) или (2). По мере увеличения температуры плотность системы меняется от начального заполнения до нуля (окончание процесса). Примеры таких зависимостей для m=1 показаны на поле рис. 16 для приближений без учета вкладов непрямых корреляций.

В работе дан анализ поведения ТДС с учетом непрямых корреляций при варьировании основных характеристик десорбционных систем: параметра отталкивания между частицами (рис. 4), начального заполнения поверхности (рис. 5) и размера базисного кластера (рис. 6), влияющих на вид кривых. Ниже все расчеты выполнены для молекулярных параметров  $\alpha = 0.5$ ,  $K_A = 10^{12}$  c<sup>-1</sup>,  $E_A = 24$  ккал/моль. Скорость нагрева b принималась равной 50 град/с.

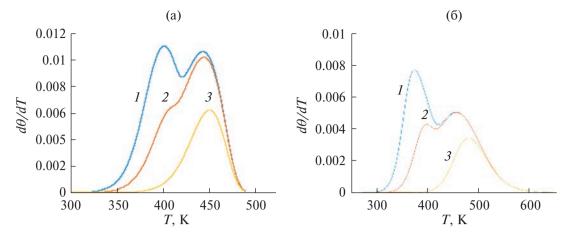
Увеличение (по модулю) энергии взаимодействия между частицами увеличивает ширину спектра. На рис. 4 для кластера  $2\times2$  видно, что расщепление кривой ТДС начинается при  $\varepsilon_{AA}$  порядка 1.0 ккал/моль (в диапазоне изменения т порядка 0.8-1.0). На поле 4а кривые аналогичны кривым на рис. 1б, то есть учет непрямых корреляций сохраняет число пиков. Для десорбции диссоциирующихся молекул максимум находится примерно в той же области температур (400-450), что и для недиссоциирующихся молекул. В обоих случаях увеличение отталкивания смещает первый максимум в области пониженных температур, однако интенсивности

низкотемпературного пика выше для диссоциирующих молекул. Это связано с большим числом соседей вокруг центральной пары частиц в кластере  $K_2$ .

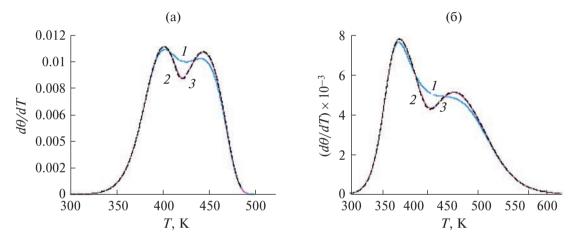
Влияние непрямых корреляций для кластера  $2\times2$  при варьировании начальных заполнений поверхности  $\theta_0=0.3,\,0.7,\,0.98$  показано на рис. 5. Общая тенденция кривых ТДС, уменьшение площади под кривой с уменьшением  $\theta_0$  реализуется для случая десорбции без диссоциации (рис. 5а) и с диссоциацией (рис 5б). При начальных заполнениях порядка 0.7 исчезает расщепление ТДС для процесса десорбции без диссоциации, тогда как для процесса десорбции с диссоциацией расщепление спектра исчезает при меньших начальных заполнениях около 0.6.

На рис. 6 показаны кривые ТДС для трех простейших кластеров 2×1, 2×2 и k1s. Влияние размера базисного кластера влияет на ход кривых ТДС как без диссоциации, так и при диссоциации молекул газовой фазы в области средних заполнений, при которых реализуются расщепления кривых ТДС. Расчет проведен при начальном заполнении  $\theta_0 = 0.98$  и энергии взаимодействия частиц, равной -1.35 ккал/моль. Остальные параметры — как на рис. 4.

Варьирование размера базисного кластера меняет ход кривой в окрестности расшепления ТДС из-за учета непрямых корреляций — они усиливают эффект расшепления спектров. В данном случае оба малых кластера дают очень близкие результаты точно так же, как они были близки для изотермических расчетов. Однако видно заметное отличие КХП от кластера 2×2.



**Рис. 5.** Влияние начального заполнения поверхности на характер расщепления ТДС при начальном заполнении  $\theta_0 = 0.98, 0.7, 0.3$  для процесса без диссоциации (a) и с диссоциацией (б). Энергии взаимодействия частиц равны 1.35 ккал/моль. Остальные параметры — как на рис. 4.



**Рис. 6.** Влияние размера базисного кластера на характер расщепления ТДС при начальном заполнении  $\theta_0 = 0.98$  для процесса без диссоциации (a) и с диссоциацией (б).

Здесь следует отметить, что с увеличением отталкивания это различие должно увеличиваться, но тогда необходим будет явный учет эффекта упорядочения частиц.

Таким образом, построенные выражения для скоростей элементарных моно- и бимолекулярных стадий в неидеальной реакционной системе в КВМ в рамках теории абсолютных скоростей реакций [30] использованы для расчета концентрационных зависимостей адсорбции и десорбции и термодесорбционных спектров на плоской грани (100) в приближениях базисных кластеров (2×2, k1s, 3×3, 3×4). Теория отражает различие между взаимодействиями частиц, находящихся в основном и активированном состояниях, которое меняет локальные энергии активации для каждой из конфигураций соседних частиц.

Расчеты учитывают влияние непрямых корреляций, которые уточняют ранее известные

приближения многочастичных корреляторов через унарные и парные корреляторы. Сопоставление разных приближений учета латеральных взаимодействий между хемосорбированными частицами показывает, что учет непрямых корреляций демонстрирует количественное отличие от КХП (или кластера 2×1 в КВМ) и сильное отличие от других одночастичных приближений. Увеличение размера базисного кластера монотонно увеличивает отклонения от кривых КХП, но эти отличия невелики. Тем не менее эти отличия указывают на необходимость учета непрямых корреляций при количественном описании экспериментальных данных.

В проведенных расчетах влияние непрямых корреляций не меняет характера расщепления термодесорбционных спектров по сравнению с результатами использования КХП. Не исключено, что это есть следствие использования

теории с учетом непрямых корреляций для рас- 14. Кобозев И.Я., Гельдфельд Ю.М. // Журн. физ. хисматриваемой простейшей геометрии поверхностной структуры. Это оставляет открытым вопрос о роли непрямых корреляций для более сложных решеток.

Работа одного из соавторов (Товбина ЮК.) проводилась в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Рогинский С.З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1948, 643 c.
- 2. Трепнелл Б. Хемосорбция / Пер. с англ. М.: Издво иностр. лит., 1958. 326 с.
- Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл-газ / Пер. с англ. Под ред. В.М. Грязнова. М.: Мир, 1981. 539 с.
- 4. Golze M., Grunze M., Unertl W. // Progr. Surface Sci. 1986. V. 22. P. 101.
- Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции: Кинетика и макрокинетика. М.: Наука, 1980. 323 c.
- 6. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций / Пер. с фр. Под ред. В.В. Болдырева. М.: Мир, 1972. 554 c.
- 7. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов / Пер. с фр. Под. ред. В.В. Болдырева. М.: Мир, 1976. 399 c.
- Somorjai G.A. Chemistry in two dimensions surfaces. Ithaca etc.: Cornell Univ. press, 1981. 575 p.
- Большое Л.Л., Напартович А.П., Наумовец А.Г., Фе*дорус А.Г.* // Успехи физ. наук. 1977. Т. 122. С. 125.
- 10. Теория хемосорбции / Под ред. Дж. Смита. Пер. с англ. (Под ред. А.М. Бродского). М.: Мир, 1983.
- 11. Дункен Х., Лыгин В. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел / Пер. с нем. В.И. Лыгина. М.: Мир, 1980. 288 с.
- 12. Жидомиров Г.М., Михейкин И.Д. Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур. М.: ВИНИТИ, 1984 (Итоги науки и техники. Строение молекул и химическая связь: Т. 9).
- 13. Wang J.-S. // Proc. Roy. Soc. London A. 1937. Vol. 161. P. 127.

- мии. 1937. Т. 10. С. 261.
- 15. Темкин М.И. // Там же. 1941. Т. 15. С.
- 16. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 349 c.
- 17. Tovbin Yu.K. // Progress in Surface Sci. 1990. V. 34. № 1-4. P. 1.
- 18. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 c. [Tovbin Yu.K. Theory of physical chemistry processes at a gas – solid surface processes. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 1991.]
- 19. Товбин Ю.К. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 5. C. 1226.
- 20. Еленин Г.Г., Синило А.В., Товбин Ю.К. // Там же. 1986. T. 27. C. 960.
- 21. Товбин Ю.К. // Там же. 1997. Т. 38. № 3. С. 451.
- 22. Tovbin Yu.K. // Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces / Ed. by W. Rudzinski, W.A. Steele, G. Zgrablich. Elsevier: Amsterdam, 1996. P. 240.
- 23. Tovbin Yu.K. // Physico-Chemical Phenomena in Thin Films and at Solid Surfaces / Ed. by L.I. Trakhtenberg, S.H. Lin, J. Olusegun. Ilegbusi, Elsevier, Amsterdam, 2007. P. 349.
- 24. Глесстон С, Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций / Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 584 с. [S. Glasstone, K. Laidler, H. Eyring, The Theory of Rate Processes, Princeton Univ., New York, 1941.1
- 25. Темкин М. И. // Журн. физ. химии. 1938. Т. 11. C. 169.
- 26. Kikuchi R. // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 988.
- 27. Kikuchi R. // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1230.
- 28. Theory and Applications of the Cluster Variation and Path Probability Methods / Ed. J.L. Moran-Lopez and J.M. Sanchez. New York & London: Plenum Press, 1996. 420 p.
- 29. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2022. T. 96. № 3. C. 339.
- 30. Вотяков Е.В.. Товбин Ю.К. // Там же. 2023. Т. 97. № 11. C. 1594.
- 31. Вотяков Е.В.. Товбин Ю.К. // Там же. 2023. Т. 97. № 7. C. 1056. [Rus.: J. of Phys. Chem. A. 2023. V. 97. № 7. P. 1567.]
- 32. Якерсон В.И., Розанов В.В. Итоги науки и техники. Физическая химия. Кинетика. Т. 3. М.: ВИ-НИТИ, 1974.

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ —— И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.12+536.77

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЛАСТИ ФАЗЫ И ДВУХФАЗНОГО РАВНОВЕСИЯ ФЛЮИДА В ПРОСТРАНСТВАХ ПОР

© 2024 г. Е. С. Зайцева<sup>а, \*</sup>, Ю. К. Товбин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: zaya261011@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.07.2023 После доработки 31.07.2023 Принята к публикации 05.08.2023

Исследовано парожидкостное расслаивание флюида в щелевидных и цилиндрических порах с неизменяемыми стенками. Расчеты проведены на базе модели решеточного газа в квазихимическом приближении, отражающем эффекты прямых корреляций взаимодействующих частиц. Взаимодействие частиц описывается парным потенциалом типа Леннард-Джонса. Состояние сосуществующих жидкости и пара в поре определялось из условия термодинамического равновесия, включающего химическое, тепловое и механическое равновесия. Впервые показано, что в малых системах, ограниченных твердыми неизменяемыми стенками, фазами в случае их прямого контакта со стенками следует называть части системы, включающие гомогенную область и соответствующую переходную область между ней и твердой стенкой. Между данными неоднородными частями парожидкостной системы должно выполняться механическое равновесие при их термодинамическом равновесии. Изучено, как влияет выбор области фазы флюида в порах, для которых выполняется механическое равновесие, на молекулярные распределения в поре, значения поверхностных натяжений на границах жидкость — твердая стенка, пар — твердая стенка и жидкость—пар и величины контактного угла парожидкостного мениска у поверхности стенок пор.

*Ключевые слова*: пористая система, адсорбция, микроскопическая теория, модель решеточного газа, фазовые равновесия, поверхностное натяжение пар—жидкость.

DOI: 10.31857/S0044453724040137, EDN: QEPUUZ

## **ВВЕДЕНИЕ**

Моделирование равновесных и динамических процессов распределения адсорбата в полидисперсных материалах (адсорбентах, абсорбентах, катализаторах, мембранах, и т.д.), обладающих широкой степенью неоднородности структуры реальных материалов [1—9], должно строиться на основе методов статистической термодинамики. До настоящего времени моделирование активно использует предположение о практической инертности адсорбента [10]. В такой трактовке роль адсорбента сводится к созданию внешнего поля, в котором равновесно распределяются молекулы адсорбата. Область мезопористых систем в нанометровом

диапазоне (от узких пор начиная с 4–5 нм, когда появляется расслаивание в порах, до широких пор размером 100 нм) привлекает постоянный интерес как с практической точки зрения [1–9], так и с точки зрения теории [11]. Возможность расслаивания адсорбата приводит к необходимости более детально рассматривать термодинамические особенности малых систем, которые не удовлетворяют классическим представлениям о макроскопических фазах Гиббса [12]. Традиционно термодинамической фазой по Гиббсу в макросистеме принято называть гомогенную часть гетерогенной системы, ограниченную поверхностью раздела. Однако для малых систем, ограниченных твердыми неизменяемыми стенками, таких как расслаивающийся флюид

внутри пор, получено, что состояние гомогенной области флюида зависит от состояния переходной области твердая стенка — флюид [11]. Данное обстоятельство приводит к появлению размерного эффекта в малых системах. Это не позволяет для каждой из областей с разным агрегатным состоянием использовать понятие «фаза», как это принято в термодинамике Гиббса.

В классической термодинамике рассматривается равновесная система, в которой все фазы находятся в полном равновесии относительно друг друга: механическом, тепловом и химическом [12, 13]. На практике парожидкостное расслаивание флюида в порах рассматривается на временах, когда достигается равновесие между фазами флюида, но не их равновесие со стенками пор. Инертные стенки пор являются неизменяемыми на рассматриваемых временах, и сама система является частично неравновесной. В подобной системе необходимо ввести новое определение областей фаз, связанное с присутствием стенок пор [14], для которых будет выполняться механическое равновесие с учетом внешнего поля от неизменяемых стенок пор.

Поэтому в данной работе рассматривается вопрос о том, что следует называть фазой в малых системах, ограниченных твердыми неизменяемыми стенками: 1) только гомогенную часть системы или 2) часть системы, включающую как гомогенную область, так и переходную область между ней и твердой стенкой. Следующий вопрос: как в данном случае должны быть поставлены условия на термодинамическое равновесие многофазной системы, а именно: должно ли механическое равновесие выполняться относительно 1) только гомогенных частей системы или 2) также и соответствующих переходных областей между ними и твердой стенкой?

Ранее в наших предыдущих работах рассматривалось равновесие в порах по обоим вариантам: как посчитанное через равенство локальных давлений [15, 16], опираясь на строгое определение равновесия в объеме [17], так и через равенство усредненных давлений [18–21], опираясь на правила обработки петли Ван-дер-Ваальса брутто-изотермы адсорбции в ограниченных системах. Эти два варианта имеют различие в определении фаз, находящихся в термодинамическом равновесии между собой: в первом случае наличие неизменяемых твердых стенок не меняет классического определения фазы из равновесной термодинамики, а потому механическое равновесие выполняется только относительно гомогенных областей в системе; во втором случае ввиду наличия неизменяемых твердых стенок переосмысляются границы фаз, между которыми наступает механическое равновесие.

В настоящей работе мы даем ответ на вопрос, что следует называть фазой в поровом пространстве с неизменяемыми стенками и, соответственно, как следует задавать механическое равновесие между фазами в порах. Также в работе исследуется, как меняются физико-химические свойства расслаивающегося флюида в порах при разном определении границ фаз, для которых выполняется механическое равновесие.

### МОДЕЛЬ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА (МРГ)

В расчетах используется простейший вариант МРГ с учетом взаимодействия ближайших соседей в КХП (квазихимическое приближение) на жесткой решеточной структуре с числом соседей z=6 [11, 13, 14]. Рассматривается система, представляющая собой поровое пространство шириной H, которое разбивается на ячейки со стороной l (l — среднее расстояние между молекулами в жидкой фазе). Ячейки объединяются по номеру монослоя h (плоского в щелевидной поре и цилиндрического в цилиндрической поре), отсчитываемого от стенки поры,  $1 \le h \le H/2$ , где h = 1 — монослой у стенки, h = H/2 — монослой в центре поры.

В настоящей работе рассматривается однородная поверхность стенок пор и двухфазное состояние флюида в поре с переходными областями жидкость—пар, жидкость — твердая стенка, пар — твердая стенка. На рис. 1 показана схема центрального сечения щелевидной и цилиндрической поры (общая схема для двух типов пор).

Ячейки объединяются по типу узлов f (всего t типов:  $1 \le f \le t$ ), характеризующихся общей плотностью и физико-химическими свойствами. В пределах ширины переходной области жидкость—пар тип узлов f меняется как поперек поры вдоль оси h, так и вдоль поры вдоль оси q.

|         | q = 1      | 2      | 3      | <br>I  | <br>I  | k-2    | k-1   | k     |
|---------|------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| H/2     | f=t-7      | t-6    | t - 5  | t-4    | t-3    | t-2    | t-1   | t     |
| H/2 - 1 | f = t - 15 | t - 14 | t - 13 | t - 12 | t — 11 | t - 10 | t – 9 | t - 8 |
|         |            |        |        |        |        | •••    |       |       |
|         |            | •••    | •••    |        |        |        |       |       |
| 2       | f=9        | 10     | 11     | 12     | 13     | 14     | 15    | 16    |
| h = 1   | f=1        | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7     | 8     |
|         | 1////      |        | ////   |        |        |        |       | 7//,  |

**Рис. 1.** Схема разбивки узлов по типам в двухфазной системе в поре шириной H и переходной областью жидкость—пар толщиной  $\kappa$ .

На рис. 1 объем системы от жидкости до пара разбивается на монослои q, перпендикулярные стенке поры, так что q = 1 (f = 1, 9, ..., t-15и t-7) — крайний правый монослой жидкости,  $q = \kappa$  (f = 8, 16, ..., t - 8 и t) — крайний левый монослой пара,  $1 < q < \kappa$  (f = 2-7, 10-15, ...,(t-14)-(t-9) и (t-6)-(t-1)) — переходная область жидкость-пар.

Также на рис. 1 объем системы разбивается на монослои h, параллельные стенке поры, так что h = 1 (f = 1 - 8) — монослой, примыкающий к стенке поры, h = H/2 (f = (t-7)-t) — монослой, примыкающий к центру поры. В пределах ширины одной фазы все узлы одного монослоя h, т.е. равноудаленные от стенки поры, имеют один и тот же тип f таким образом, что узлы одного типа в щелевидной поре образуют плоский монослой, а в цилиндрической поре – цилиндрический монослой.

Каждый тип узлов f составляет долю  $F_f$  от общего числа узлов в системе:  $\sum_{f=1}^t F_f = 1$  .

Каждый узел системы f имеет всего z связей с окружающими узлами, т.е. имеет д ближайших соседей. Число связей одного узла типа fс узлами типа g обозначим как  $z_{fg}$ . Для них выполняется баланс:  $\sum_{g} z_{fg} = z$ .

Система уравнений на равновесное распределение молекул имеет общую структуру для щелевидных и цилиндрических пор, отличающихся значениями чисел  $z_{fg} \ (g \neq f)$  и долями узлов разного типа  $F_f$ . Выполняется баланс  $F_f$   $a_f = a^0_f \exp(\beta Q_f)$  — константа Генри молекул

кривизны  $R_{h|f}$  цилиндрического монослоя h, в котором лежит узел типа f, для чисел пар внутри одного монослоя f,  $z_{ff}$ , и между соседними монослоями  $f\pm 1$ ,  $z_{ff\pm 1}$ :

$$z_{ff-1}(R_{h|f}) = z^*_{ff\pm 1}(1-1/R_{h|f}),$$
 (1a)  $z_{ff+1}(R_{h|f}) = z^*_{ff\pm 1},$ 

$$z_{ff}(R_{h|f}) = z_{ff}^* - z_{ff\pm 1}^*(1-2) / R_{h|f},$$
 (16)

где  $z^*_{f\!f\!\pm\!1}$  и  $z^*_{f\!f}$  — числа пар на плоской решетке, т.е. при  $R_{h|f}$   $^{\!\!\!\!-}$   $\infty$ ; данный набор чисел пар отвечает термодинамическим построениям.

Молекулярные распределения частиц флюида, задаваемые плотностями  $\theta_f$  частиц A в узлах типа f,  $1 \le f \le t$ , описываются в КХП следующей системой уравнений:

$$a_{f}P = \frac{\theta_{f}}{1 - \theta_{f}} \Lambda_{f}, \quad \Lambda_{f} = \prod_{g \in G(f)} (1 + xt_{fg})^{z_{fg}},$$

$$x = \exp(-\beta \varepsilon_{AA}) - 1, \quad t_{fg} = 2\theta_{f} / [\delta_{fg} + b_{fg}], \quad (2)$$

$$\delta_{fg} = 1 + x (1 - \theta_{f} - \theta_{g}), \quad b_{fg} = [\delta_{fg}^{2} + 4x\theta_{f}\theta_{g}]^{1/2},$$

где  $q_f^i$  — вероятность нахождения частицы i в узле f;  $t_{fg}{}^{ij}$  — условная вероятность нахождения частицы j в узле g при наличии частицы i в соседнем узле f (для простоты записи  $q_f = q_f^A$  и  $t_{fg} = t_{fg}^{AA}$ ); P — изотермическое давление в закрытой поре;  $z_{fg} = F_g z_{gf}$ . Также в цилиндрических порах вы- в узлах f,  $a^0_f$  — предэкспоненциальный фактор, полняются следующие зависимости от радиуса  $Q_f = Q_f \varepsilon^{AA}$ ,  $Q_f$  — потенциал поля стенки в узле

Общую плотность в системе q получаем путем взвешивания локальных плотностей  $q_f$ :

$$\theta = \Sigma_f q_f F_f, \tag{3}$$

в результате чего получаем выражение на брутто-изотерму в системе.

Молекулярные распределения в пространстве поры находятся из условия равенства химического потенциала (2) в каждой точке поры. Для замыкания системы уравнений требуется также задать условие на механическое равновесие. Данное условие в настоящей работе рассмотрено по двум вариантам: выполняется относительно 1) только гомогенных частей системы или 2) также и соответствующих переходных областей между ними и твердой стенкой.

В первом варианте для выполнения механического равновесия задается равенство внутренних давлений в однородных областях фаз в центре поры (жидкости  $\pi_{liq}$  и пара  $\pi_{vap}$ ):  $\pi_{liq} = \pi_{vap}$ , рассчитываемых согласно:

$$\pi_f = -\beta^{-1} \ln \theta_f^V - \frac{1}{2} \beta^{-1} \sum_{g \in G(f)} \ln \left( \frac{\theta_{fg}^{VV}}{\theta_f^V \theta_g^V} \right). \tag{4}$$

В случае внутреннего давления одной из фаз в выражении (4) индекс f относится к порядковому номеру типа узлов соответствующей фазы, иначе это порядковый номер типа узлов, располагающихся в одной из переходных областей между фазами. Индекс g относится к порядковому номеру типов узлов из окружения G(f) узла типа f.

Во втором варианте для выполнения механического равновесия задается равенство

усредненных по монослоям h внутренних давлений в однородных областях фаз и в соответствующих переходных областях между ними и твердой стенкой (для жидкости  $\pi_{\text{liq}}^{av}$  и пара  $\pi_{\text{vap}}^{av}$ ):  $\pi_{\text{liq}}^{av} = \pi_{\text{vap}}^{av}$ , рассчитываемых согласно:

$$\pi_{\text{liq}}^{av} = \sum_{h=1}^{H/2} \pi_{f(1,h)} F_h,$$
(5a)

$$\pi_{\text{vap}}^{av} = \sum_{h=1}^{H/2} \pi_{f(L,h)} F_h,$$
(56)

где f(q,h) — номер типа узла, лежащего в монослое q, отсчитываемом от жидкости, и в монослое h, отсчитываемом от стенки поры;  $F_h$  — доля узлов в монослое h от общего числа узлов поры.

Абсолютно аналогичное равенство усредненных внутренних давлений  $\pi_{liq}^{av} = \pi_{vap}^{av}$  можно также получить с помощью секущей Максвелла на брутто-изотерме адсорбции [18–21] — отличие только в выборе алгоритма численного решения, основанного на одной и той же физической идее о механическом равновесии.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЦ ФАЗ И ЗНАЧЕНИЙ ШИРИНЫ ПЕРЕХОДНЫХ ОБЛАСТЕЙ

Для заданной ширины  $\kappa$  переходной области жидкость-пар решение системы уравнений (2) с замыканием по условию  $\pi_{\text{liq}} = \pi_{\text{vap}}$ или  $\pi_{\text{liq}}^{av} = \pi_{\text{vap}}^{av}$  согласно первому или второму варианту соответственно дает молекулярные распределения  $\{q_f\}$  частиц флюида в узлах всего множества типов f,  $1 \le f \le t$ . Ширина  $\kappa$  определяется из условия минимума избыточной свободной энергии в переходной области жидкостьпар. Задание меньшей ширины приведет к неравновесному профилю плотности жидкостьпар. Задание большей ширины – к добавлению числа монослоев q с тем же профилем плотности флюид – твердая стенка, что и у одной из фаз, при этом профиль жидкость-пар останется неизменным и будет отвечать условию минимума свободной энергии в переходной области жидкость-пар. В последнем случае мы получим, что некоторые разные типы узлов fобладают одинаковой плотностью. Тогда апостериорно из полученного решения можно откорректировать число типов узлов и уточнить границы однородных областей фаз «жидкость

в поре» и «пар в поре» (и, следовательно, ширину  $\kappa$  переходной области между ними). Истаниваем его с решением по варианту 2. Для этого в варианте 1 априорно требуется за-

Встает вопрос: требуется ли в модели априорно задавать границы фаз поперек поры (и, следовательно, значения ширины переходной области флюид — твердая стенка) или же для заданной ширины поры H имеется единственное решение на равновесный профиль плотности флюид — твердая стенка, что позволяет задавать для всех монослоев h свои типы узлов f, а затем, после получения решения, корректировать границы однородных областей фаз?

Было получено, что второй вариант замыкания системы дает единственное решение на равновесный профиль плотности флюид — твердая стенка. Из данного решения мы получаем однородные области фаз жидкости и пара в центре поры и переходные области жидкость — твердая стенка и пар — твердая стенка между ними и стенками поры.

В первом варианте для случая, когда все монослои h характеризуются собственными типами узлов f, получаем множественность решения системы: есть решение, дающее единственную фазу в поперечном сечении поры (как в варианте 2), а есть решения, при которых между стенкой поры и фазой в центре поры будет еще одна фаза. Например, при сильном потенциале поля стенки в центре поры будет пар, а между ним и стенкой – жидкость (при этом между паром и жидкостью и между жидкостью и твердой стенкой обязательно будут соответствующие переходные области равновесной ширины), и наоборот, при слабом потенциале поля стенки. В последнем случае может быть любая комбинация из значений ширины двух фаз в поперечном сечении поры. Так как появляется вариативность между количеством фаз в сечении поры и их размерами, следует оценивать полную энергию системы. Однако это не входит в задачи данной работы.

Целью данной работы ставится изучение равновесного состояния системы, когда в ходе парожидкостного расслаивания флюида в поре одна часть поры заполнена жидкостью, а другая — паром. Поэтому в число задач нашей работы входит изучение только решений на молекулярные распределения, отвечающие данной картине. По этой причине из множества решений по варианту 1 мы выбираем тот, что дает единственную фазу в сечении поры с обоих сторон от переходной области жидкость—пар,

и сравниваем его с решением по варианту 2. Для этого в варианте 1 априорно требуется задать значения ширины переходной области жидкость — твердая стенка  $\kappa_{sl}$  и ширины переходной области пар — твердая стенка  $\kappa_{sv}$ . Значения  $\kappa_{sl}$  и  $\kappa_{sv}$  определяются из условия минимума избыточной свободной энергии в соответствующих переходных областях.

### Поверхностное натяжение

ПН рассчитывается через избыток свободной энергии границы раздела фаз (по Гиббсу) на каждой из трех видах двухфазных границ раздела. Допускается, что разделяющая поверхность в области флюид – твердая стенка находится между атомами твердого тела и первым монослоем флюида, т.е. разделяющая поверхностность относится к поверхности, проходящей между контактирующими фазами. Данный выбор положения разделяющей поверхности можно обосновать неизменяемостью состояния твердой стенки поры, что приводит к тому, что равновесное состояние достигается за счет молекулярных перераспределений только со стороны флюида, а потому весь избыток свободной энергии в переходной области мы рассчитываем по отношению к флюиду. В этом случае ПН жидкость - твердая стенка и пар - твердая стенка запишется как:

$$\sigma_{\text{liq}}A = \pi_{\text{liq}}^{av} - \pi_{\text{liq}}, \tag{6a}$$

$$\sigma_{\text{vap}}A = \pi_{\text{vap}}^{av} - \pi_{\text{vap}} \tag{66}$$

соответственно, где A — площадь единичной поверхности (площадь ячейки), которая является константой для  $\Pi H$  жидкость — твердая стенка и пар — твердая стенка.

Выражение на локальное значение ПН пар—жидкость  $\sigma_h$  в монослое h имеет вид:

$$\sigma_{h}A_{h} = \sum_{q=1}^{\rho_{h}} \left[ \pi_{f(q,h)} - \pi_{f(q,h)} \right] + \\ + \sum_{q=\rho_{h}+1}^{\kappa} \left[ \pi_{f(q,h)} - \pi_{f(q,h)} \right],$$
 (7)

где  $\rho_h$  — положение эквимолекулярной границы в монослое h;  $A_h$  — площадь единичной поверхности (площадь ячейки) на эквимолекулярной поверхности жидкость — пар в монослое h.

При расчете ПН жидкость—пар площадь  $A_h$  рассчитывается с учетом ориентации сечения внутри ячейки, т.е. величина  $A_h$  равна площади эквимолекулярной поверхности в монослое h, которая проходит в ней под углом, определяемым координатами соседних точек эквимолекулярной поверхности к поперечному сечению поры.

Положение каждой точки  $\rho_h$  эквимолекулярной поверхности в однокомпонентной системе определяется по материальному балансу в монослое h:

$$\sum_{q=1}^{\rho_h} F_q \left( \theta_{f(q,h)} - \theta_{f(q,h)} \right) + 
+ \sum_{q=\rho_h+1}^{\kappa} F_q \left( \theta_{f(q,h)} - \theta_{f(q,h)} \right) = 0,$$
(8)

где  $F_q$  — доля узлов в монослое q от общего числа узлов поры в монослоях  $1 \le q \le \kappa$ .

### Условия расчета

Рассматривается равновесное парожидкостное расслаивание аргона Ar в пространстве щелевидной поры шириной H и цилиндрической поры диаметром H при заданной приведенной температуре  $\tau = 0.86$ ;  $\tau = T/T_{\rm cr}$ ,  $T_{\rm cr}$  — критическая температура расслаивания аргона в объеме.

Потенциал поля стенки составляет в первом монослое h = 1, примыкающем к стенке, величину Q в единицах энергии взаимодействия  $\varepsilon^{AA}$ и убывает как  $Q(h) = Q/h^3$  вплоть до монослоя  $h^* = 9$ , так что при  $h > h^*$  прямое взаимодействия молекул аргона со стенкой отсутствует. Параметр  $h^*$  отражает протяженность действия потенциала адсорбент-адсорбат. Например, для потенциала стенки Q = 5 с  $h^* = 9$  потенциал убывает как 5: 0.63: 0.19: 0.078: 0.04: 0.023: 0.015: 0.0098: 0.0069. Такие малые значения потенциала гарантируют полноту учета влияния потенциала при анализе фазовых состояний адсорбата в порах разной геометрии и гистерезисных явлений по сравнению с общепринятыми оценками  $h^* = 5$ .

Рассматривается парожидкостное расслаивание аргона в щелевидных и цилиндрических порах с шириной/диаметром  $H = 40, 100, 10^3$  и  $10^6$  межмолекулярных расстояний (все расстояния в данной работе представлены в безразмерном виде — они нормированы на среднее расстояние

между атомами молекулами в жидкой фазе  $\lambda$ ) и при потенциале стенок пор  $Q=0,\,0.5,\,1.5$  и 5 в числах величины межмолекулярного взаимодействия  $\varepsilon^{AA}$ . Приведенные значения величины Q отражают диапазон энергий взаимодействия адсорбент—адсорбат, встречающихся в адсорбции [11]: 5.0 — аргон—силикагель, 1.5 — полимерные матрицы со слабым притяжением с атомами аргона, 0.5 — плохо смачиваемые полимерные матрицы, содержащие фтор, 0 — отсутствие взаимодействия адсорбата со адсорбентом.

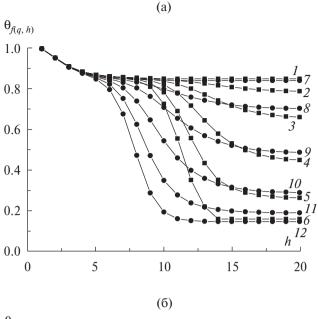
Величины ПН приводятся в виде  $\sigma A$  в единицах кал/моль.

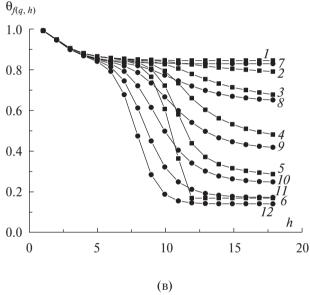
#### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

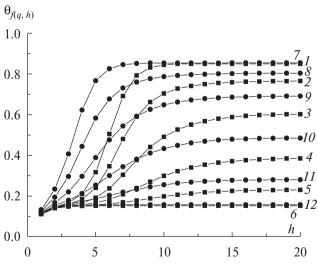
На рис. 2 представлены концентрационные профили твердое тело — флюид, полученные по первому (кривые 1-6 с символами-квадратами) и второму (кривые 7-12 с символами-кругами) вариантам, в поперечном сечении щелевидной (рис. 2а, в) и цилиндрической (рис. 2б) пор в монослоях q=1 (1, 7), 2 (2, 8), 3 (3, 9), 4 (4, 10), 5 (5, 11) и 6 (6, 12), где q=1 — жидкость, q=6 — пар, шириной H=40 и с потенциалом стенки в первом монослое Q=5 (рис. 2а, б) и 0 (рис. 2в).

Согласно рис. 2а, б, для Q = 5 получено, что локальные плотности от монослоя h = 1 до h = 4 включительно совпадают во всех поперечных сечениях поры q (все кривые на рис. 2а, б в данной области сливаются в одну). Данную область  $1 \le h \le 4$  можно назвать пристеночной пленкой, которая характеризуется однородными свойствами вдоль стенок поры вне зависимости от фазового состояния флюида в центре поры. За пределами данной пленки появляются различия между профилями плотности в различных сечениях поры q.

При Q = 5 (рис. 2а, б) в сечении поры в области жидкости (q = 1) профили плотности по вариантам 1 (I) и 2 (I) наиболее близки. Чем ближе сечение поры к пару (I = 6), тем больше разница между профилями по двум вариантам. Причем профили плотности по первому варианту параллельно сдвинуты в сторону центра поры таким образом, что на профилях появляется пологий участок между твердым телом и флюидом в центре поры на уровне плотности жидкости. Таким образом, при сильном взаимодействии стенка поры — флюид наибольшие







**Рис. 2.** Профили плотности в сечениях монослоев q поперек поры. Обозначения кривых — см. текст.

отличия между двумя вариантами наблюдаются со стороны пара. В случае же варианта 1, согласно которому выполняется условие механического равновесия однородных областей в центре поры, система стремится отдалить однородную область пара от стенок пор за счет увеличения числа монослоев с плотностью, близкой к плотности жидкости.

При Q=0 (рис. 2в) отсутствует пристеночная пленка ввиду отсутствия взаимодействия адсорбата со стенками, и в сечении поры уже в области пара (q=6), а не жидкости (q=1) профили плотности по вариантам 1 (6) и 2 (12) наиболее близки. Соответственно, наблюдается обратная картина по сравнению с Q=5: чем ближе сечение поры к жидкости (q=1), тем больше разница между профилями по двум вариантам. Причем профили плотности по первому варианту параллельно сдвинуты в сторону центра поры таким образом, что на профилях появляется пологий участок между твердым телом и флюидом в центре поры на уровне плотности уже пара, а не жидкости, как для Q=5 (рис. 2а, б).

В целом, для значений Q = 5 (рис. 2а, б) и 0 (рис. 2в) по варианту 1 можно сделать вывод, что стенки поры стремятся создать вдоль всей своей поверхности монослои с плотностью, близкой к той фазе флюида, которая наиболее близка по силе межмолекулярного взаимодействия со стенками поры. Для Q = 5 (рис. 2а, б) это монослои с плотностью, близкой к плотности жидкости, а для Q = 0 (рис. 2в) — монослои с плотностью, близкой к плотностью, близкой к плотности пара.

То обстоятельство, что в первом варианте по одну из сторон от переходной области жидкость-пар переходная область флюид - твердая стенка шире, чем во втором варианте, за счет появления пологого участка на профиле плотности между стенкой поры и флюидом в центре поры, согласуется с существованием других решений, дающих более одной фазы в сечении поры, как отмечалось выше. Более того, стремление системы сместить решение к существованию в сечении более одной фазы говорит о нестабильности рассматриваемого решения с одной фазой в сечении, видимо, связанной с тем, что полная свободная энергия с одной фазой в сечении превосходит полную свободную энергию с двумя фазами в сечении.

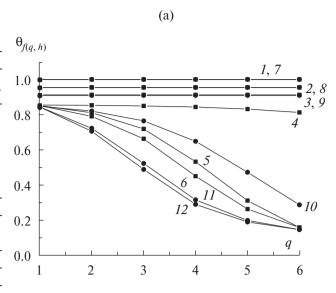
На рис. 3 представлены концентрационные профили жидкость—пар расслаивающе-

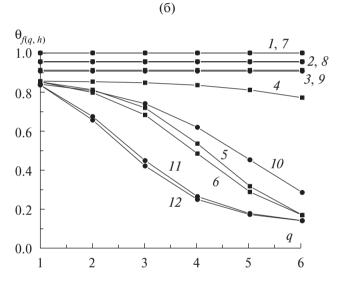
гося флюида, полученные по первому (кривые I-6 с символами-квадратами) и второму (кривые 7-12 с символами-кругами) вариантам, в продольном сечении щелевидной (рис. 3а, в) и цилиндрической (рис. 3б) пор в монослоях h=1 (1, 7), 2 (2, 8), 3 (3, 9), 9 (4, 10), 15 (5, 11) и 20 (6, 12) шириной H=40 с Q=5 (рис. 3a, б) и 0 (рис. 3в).

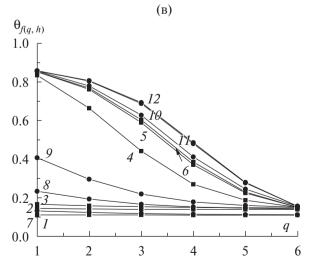
На рис. За, б с сильным потенциалом Q = 5 внутри ближайших к стенке монослоев h = 1-3 (1-3 для варианта 1 и 7-9 для варианта 2) отсутствует градиент плотности (кривые представляют собой горизонтальные прямые с плотностью  $\theta > 0.9$ ), и они входят в число монослоев пленки на стенке поры. В дальнейших монослоях h (4-6 и 10-12) наблюдается существенное увеличение плотности монотонно от профиля плотности в сечении жидкости (q = 1) к профилю плотности в сечении пара (q = 6).

На рис. Зв в отсутствие поля стенки Q=0 внутри ближайших к стенке монослоев h=1-3 (1-3) в варианте 1 и внутри монослоя h=1 (7) в варианте 2 градиент плотности минимален: кривые представляют собой практически горизонтальные прямые с разреженной плотностью  $\theta < 0.2$ . В дальнейших монослоях h (4-6 и 8-12) наблюдается существенное уменьшение плотности монотонно от профиля плотности в сечении пара (q=6) к профилю плотности в сечении жидкости (q=1).

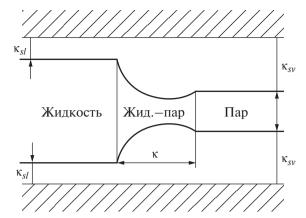
На рис. 3 кривые 6 и 12 являются общими для нескольких центральных монослоев, т.е. в данных монослоях имеется общий концентрационный профиль. Таким образом, эти монослои образуют собой область с парожидкостным расслаиванием, в которой отсутствует градиент плотности поперек поры. На рис. За это монослои q = 18-20 для первого варианта (6) и q = 17-20 для второго варианта (12). На рис. 36: q = 20 для первого варианта (6) и q = 17-20 для второго варианта (12). На рис. 3в: q = 16-20 для первого варианта (6) и q = 14-20 для второго варианта (12). Таким образом, ширина области, в которой отсутствует градиент плотности поперек поры, меньше для первого варианта, в котором профиль плотности от стенки поры сдвинут в сторону центра поры, а также меньше для цилиндрических пор (по сравнению с щелевидными) и для больших значений потенциала Q = 5 (по сравнению с Q = 0), в случае которых возрастает влияние стенки поры на межмолекулярные распределения флюида.







**Рис. 3.** Профили плотности в сечениях монослоев h вдоль поры. Обозначения кривых — см. текст.



**Рис. 4.** Схема областей с однородными поперек поры свойствами.

Отмеченные значения ширины области с парожидкостным расслаиванием, в которой отсутствует градиент плотности поперек поры, меньше значений ширины однородных областей самих фаз, согласно данным рис. 2. Так, рис. 2а показывает, что в варианте 2 при H = 40 с  $Q_{b=1} =$ 5 плотность жидкости выходит на постоянную величину начиная уже с 11-го монослоя, а плотность пара — начиная с 13-го, в то время как в области парожидкостного расслаивания плотность выходит на постоянную величину только начиная с 17-го монослоя. Из этого следует, что ограничение пространства (наличие стенок поры на расстоянии H) меняет локальные плотности в переходной области жидкость - пар с приближением к центру поры даже тогда, когда плотности в объемных фазах жидкости и пара вышли на постоянную величину.

На рис. 4 схематично показано для Q=5 соотношение значений ширины однородных областей жидкости (слева на рис. 4) и пара (справа на рис. 4) и то, как меняется ширина области с однородными поперек поры свойствами в переходной области жидкость—пар (жид.—пар на рис. 4).

На рис. 4 также отмечена ширина переходных областей жидкость — твердая стенка,  $\kappa_{sl}$ , пар — твердая стенка,  $\kappa_{sv}$  и жидкость—пар,  $\kappa$ . Данные параметры являются функцией от ширины поры H и потенциала стенки Q.

В табл. 1 на примере щелевидной поры показаны значения ширины переходных областей жидкость — твердая стенка,  $\kappa_{sl}(k)$ , пар — твердая стенка,  $\kappa_{sv}(k)$ , и жидкость—пар,  $\kappa(k)$ , по двум вариантам k=1 и 2 при варьировании потенциала Q и ширины поры H от 40 монослоев

до макроскопической ширины в  $10^6$  монослоев, отвечающей состоянию открытой поверхности.

Согласно табл. 1, при сильном потенциале Q = 5и 1.5 ширина переходной области  $\kappa_{sv}$  в первом варианте всегда больше или равна соответствующей величине во втором варианте, а при слабом потенциале Q = 0.5 и 0 ширина переходной области  $\kappa_{sl}$  в первом варианте всегда больше или равна соответствующей величине во втором варианте. Данное наблюдение согласуется с существованием других решений, дающих более одной фазы в сечении поры, как отмечалось выше. При макроскопической ширине  $H = 10^6$ значения  $\kappa_{sv}$  и  $\kappa_{sl}$  совпадают в обоих вариантах, так как с увеличением ширины H уменьшается вклад пристеночной области в усредненные по ширине показатели  $\pi_{\text{liq}}^{av}$  и  $\pi_{\text{vap}}^{av}$ , в результате чего значения последних стремятся к значениям в центре поры  $\pi_{\text{liq}}$  и  $\pi_{\text{vap}}$  и, следовательно, варианты 1 и 2 дают общее решение.

Вариант 1 также дает величину  $\kappa$  большую, чем  $\kappa$  в варианте 2, или равную ей. При макроскопической ширине  $H=10^6$  значения  $\kappa$  совпадают в обоих вариантах.

На базе рассчитанных молекулярных распределений  $\{\theta_f^A\}$  определяются координаты изолиний плотности расслаивающегося флюида в щелевидной поре. На рис. 4 построены изолинии, отвечающие плотностям от 0.2 до 0.9, по следующей процедуре. Осуществлялся перебор всех ячеек (h,q) от h=1 до (H-1) и от q=1 до  $(\kappa-1)$  и на отрезке между центром  $f_1$  каждой выбранной ячейки (h,q) и центром соответствующей ячейки  $f_2$ . По диагонали (h+1,q+1) фиксировалась по правилу рычага точка  $f_i$  одной изолинии, чья плотность находится между плотностями в узлах  $f_1$  и  $f_2$ .

На рис. 5 представлены изолинии плотности расслаивающегося флюида, полученные по первому (пунктирные кривые) и второму (сплошные кривые) вариантам, в щелевидной (рис. 5а, в) и цилиндрической (рис. 5б) поре шириной H = 40 с Q = 5 (рис. 5а, б) и 0 (рис. 5в). У каждой изолинии подписана соответствующая ей плотность. Кривые с символами-квадратами и символами-кругами — эквимолекулярные поверхности на границе жидкость—пар в вариантах 1 и 2 соответственно.

На рис. 5а, б видно, что из семейства изолиний плотности от 0.2 до 0.9 последняя (0.9) идет вдоль стенок, указывая на наличие пленки

| Q   | Н               | $\kappa_{sl}(1)$ | $\kappa_{sl}(2)$ | $\kappa_{sv}(1)$ | $\kappa_{sv}(2)$ | κ(1) | κ(2) |
|-----|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------|------|
| 5   | 40              | 11               | 11               | 14               | 13               | 6    | 6    |
|     | 100             | 12               | 11               | 16               | 15               | 7    | 7    |
|     | 10 <sup>3</sup> | 12               | 12               | 18               | 18               | 8    | 8    |
|     | 10 <sup>6</sup> | 12               | 12               | 20               | 20               | 9    | 9    |
| 1.5 | 40              | 11               | 10               | 13               | 12               | 6    | 6    |
|     | 100             | 11               | 11               | 14               | 13               | 6    | 6    |
|     | 103             | 11               | 11               | 18               | 17               | 8    | 8    |
|     | 10 <sup>6</sup> | 11               | 11               | 20               | 20               | 9    | 9    |
| 0.5 | 40              | 10               | 10               | 7                | 9                | 7    | 7    |
|     | 100             | 10               | 10               | 7                | 9                | 8    | 7    |
|     | 10 <sup>3</sup> | 10               | 10               | 7                | 7                | 8    | 8    |
|     | 106             | 10               | 10               | 7                | 7                | 9    | 9    |
| 0   | 40              | 11               | 10               | 5                | 5                | 6    | 6    |
|     | 100             | 13               | 12               | 5                | 5                | 7    | 7    |
|     | 10 <sup>3</sup> | 14               | 13               | 5                | 5                | 8    | 8    |
|     | 106             | 17               | 17               | 5                | 5                | 0    | 0    |

**Таблица 1.** Зависимость ширины переходных областей по двум вариантам при варьировании H и Q

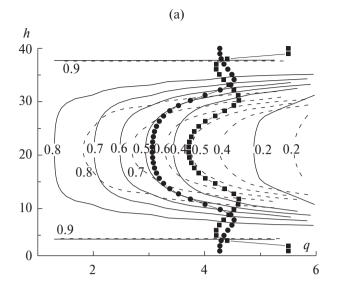
адсорбата у стенок пор. Пленка отсутствует на рис. 5в, на котором Q=0, из чего следует отталкивание флюида от стенок поры. Прочие изолинии на рис. 5а, б имеют вогнутый вид между расслаивающимися жидкостью и паром в результате адсорбции на стенках. При Q=0 на рис. 5в изолинии вблизи стенок поры имеют обратный изгиб вследствие десорбции на стенках пор. В центре поры некоторые изолинии имеют вертикальный пологий участок, что отвечает отсутствию градиента плотности поперек поры вдоль данных участков.

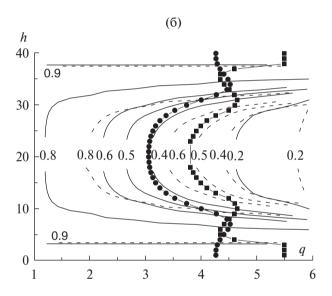
Ввиду малой ширины поры H=40 вертикальный пологий участок на изолиниях может отсутствовать вследствие накладывания друг на друга косвенного влияния (через межмолекулярные взаимодействия флюида в переходной области) противоположных стенок поры на расслаивающийся флюид в переходной области в центре поры. Но даже в областях, где отсутствует градиент плотности поперек стенки, может иметь место косвенное влияние стенок пор, которое отклоняет значения плотности в данных областях от значений в объеме.

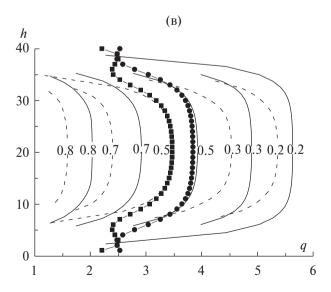
Сравнение изолиний на рис. 5 для вариантов 1 и 2 показывает, что в варианте 1 мы получаем вертикальные пологие участки меньшей ширины, чем в варианте 2. Данное наблюдение согласуется с полученными для варианта 1 большими значениями ширины переходной области твердая стенка — флюид по сравнению с вариантом 2, согласно табл. 1, а также с существованием других решений, дающих более одной фазы в сечении поры, как отмечалось выше 2.

На рис. 5 эквимолекулярная поверхность жидкость—пар (линии с символами-квадратами для варианта 1 и символами-кругами для варианта 2) по своей форме подобна виду изолиний, за исключением области пленки адсорбата, где эквимолекулярная поверхность с приближением к стенке имеет обратный загиб под действием поля стенки и тем самым сильно отклоняется от направления хода изолиний.

По полученным профилям плотности рассчитываются локальные внутренние давления  $\pi_f$  по формуле (4), в том числе и для однородных областей фаз жидкости  $\pi_{liq}$  и пара  $\pi_{vap}$ , а по ним







**Рис. 5.** Изолинии плотности в центральном сечении поры.

рассчитываются усредненные по ширине внутренние давления в жидкости  $\pi_{\text{liq}}^{av}$  и паре  $\pi_{\text{vap}}^{av}$  по формуле (5).

В табл. 2 на примере щелевидной поры показаны значения локальных внутренних давлений в жидкости  $\pi_{\text{liq}}(k)$  и паре  $\pi_{\text{vap}}(k)$ ; средние внутренние давления жидкости  $\pi_{\text{liq}}^{av}$  и пара  $\pi_{\text{vap}}^{av}(k)$ ; изотермическое давление P(k) (логарифм которого равен химпотенциалу  $\ln(a_0P)$ ) по двум вариантам k=1 и 2 при варьировании потенциала Q и ширины поры H от 40 монослоев до макроскопической ширины в  $10^6$  монослоев, отвечающей состоянию открытой поверхности.

Таблица 2 наглядно демонстрирует равенства  $\pi_{\text{liq}} = \pi_{\text{vap}}$  или  $\pi_{\text{liq}}^{av} = \pi_{\text{vap}}^{av}$ , задаваемые согласно поставленному условию на механическое равновесие в вариантах 1 и 2 соответственно. При этом в варианте 1 при потенциалах Q=5, 1.5 и 0.5 усредненное внутреннее давление в жидкости  $\pi_{\text{liq}}^{av}(1)$  больше, чем в паре  $\pi_{\text{vap}}^{av}(1)$ , а при отсутствующем потенциале стенки Q=0, наоборот, меньше. А в варианте 2 при этом при потенциалах Q=5, 1.5 и 0.5 локальное внутреннее давление в центре поры в жидкости  $\pi_{\text{liq}}(2)$  меньше, чем в паре  $\pi_{\text{vap}}(2)$ , а при слабом потенциале Q=0, наоборот, больше.

Сравнение вариантов 1 и 2 по табл. 2 показывает, что при потенциалах Q=5, 1.5 и 0.5 усредненные внутренние давления  $\pi^{av}_{\text{liq}}$  и  $\pi^{av}_{\text{vap}}$  и локальные внутренние давления  $\pi_{\text{liq}}$  и  $\pi_{\text{vap}}$  больше, чем в варианте 2, а при отсутствующем потенциале стенки Q=0, наоборот, меньше.

При макроскопической ширине  $H=10^6$  значения усредненных и локальных внутренних давлений совпадают как между собой, так и в различных вариантах 1 и 2 вследствие несущественно малого вклада пристеночной области в усредненные значения  $\pi_{\text{lig}}^{av}$  и  $\pi_{\text{van}}^{av}$ .

Значения изотермического давления P в вариантах 1 и 2, согласно табл. 2, не различаются в пределах рассмотренных значащих цифр после запятой при любых Q и H.

По полученным внутренним давлениям рассчитываются локальные значения ПН жидкость— пар  $\sigma_h$  в монослое h относительно соответствующей точки на эквимолекулярной поверхности по формуле (7).

На рис. 6 показаны профили локальных значений ПН жидкость—пар  $\sigma_h$  в щелевидной (кривые I, 2) и в цилиндрической (3, 4) порах шириной

H = 40 с потенциалом стенок Q = 5 (рис. 6a) и 0 (рис. 6б) согласно вариантам 1 (1, 3) и 2 (2, 4).

На всех кривых рис. 6 вблизи стенки, где присутствует крайне малый градиент плотности, локальные значения  $\Pi H$   $\sigma_h$  обращаются в ноль. В промежуточной области между областью стенки (где градиент плотности практически отсутствует) и центральной областью поры (где градиент плотности имеется только вдоль поры) появляется экстремум  $\Pi H$  за счет градиентов как вдоль монослоя h, так и относительно соседних монослоев  $h\pm 1$ . При сильном потенциале стенки Q=5 данный экстремум отвечает максимальному значению  $\Pi H$   $\sigma_h$ , а при отсутствии потенциала стенки Q=0 — минимальному значению.

Согласно рис. 6 экстремумы в варианте 1 (1, 3) смещены правее от экстремумов в варианте 2 (2, 4), а также в варианте 1 длиннее участки с около нулевым значением ПН  $\sigma_h$ , что согласуется с полученными для варианта 1 большими значениями ширины переходной области твердая стенка — флюид по сравнению с вариантом 2 согласно табл. 1, а также с существованием других решений, дающих более одной фазы в сечении поры, как отмечалось выше.

Использованная модель флюида в щелевидной и цилиндрической поре позволяет изучить область трехфазного или трехагрегатного контакта на микроскопической шкале, формирующей контактный угол  $\gamma$  парожидкостного мениска как функцию от ширины поры H и потенциала ее стенок Q.

Величина контактного угла определялась по наклону эквимолекулярной поверхности жидкость-пар в ближайшем к стенке поры монослое  $h_{\gamma}$ , в котором отсутствует еще обратный изгиб эквимолекулярной поверхности, о котором говорится в описании рис. 5. Проводилась линейная экстраполяция участка эквимолекулярной поверхности в монослое  $h_{\nu}$  до стенки поры, и определялся угол наклона экстраполированной прямой к стенке поры. Если эквимолекулярная поверхность жидкостьпар изгибается вокруг пара, то наклон угла ү принимался за положительный,  $\gamma > 0$ . В противном случае если эквимолекулярная поверхность жидкость-пар изгибается вокруг жидкости, то наклон угла  $\gamma$  считается отрицательным,  $\gamma < 0$ .

В табл. 3 на примере щелевидной поры показаны значения  $\Pi H$  жидкость — твердая стенка

 $\sigma_{sl}(k)$ , пар — твердая стенка  $\sigma_{sv}(k)$  (ПН на границе флюид — твердая стенка  $\sigma_{sl}(k)$  и  $\sigma_{sv}(k)$  имеют отрицательные значения [20] в случае притягивающего потенциала Q, Q > 0) и значение ПН жидкость — пар  $\sigma_{lv}(k)$  в центре поры, а также значения тангенса контактного угла парожидкостного мениска  $\gamma(k)$  и номер монослоя, в котором он измерен,  $h_{\gamma}(k)$  по двум вариантам k=1 и 2 при варьировании потенциала Q и ширины поры H от 40 монослоев до макроскопической ширины в  $10^6$  монослоев, отвечающей состоянию открытой поверхности.

Согласно табл. 3, значения ПН жидкость — твердая стенка  $\sigma_{sl}$  и пар — твердая стенка  $\sigma_{sv}$  в варианте 1 меньше, чем в варианте 2, или равны им при любых Q. Сравнение ПН жидкость—пар  $\sigma_{lv}$  в центре поры в вариантах 1 и 2 показывает, что при потенциалах Q = 5, 1.5 и 0.5 величина  $\sigma_{lv}$  в варианте 1 больше, чем в варианте 2, а при отсутствующем потенциале стенки Q = 0, наоборот, меньше.

При макроскопической ширине  $H=10^6$  значения всех величин ПН совпадают в различных вариантах 1 и 2 вследствие несущественно малого вклада пристеночной области в усредненные значения  $\pi_{\text{liq}}^{av}$  и  $\pi_{\text{vap}}^{av}$ .

Тангенс контактного угла tg  $\gamma$  в варианте 1 по модулю всегда больше, чем в варианте 2 при любых Q, что согласуется с меньшей шириной вертикальных пологих участков на изолиниях варианта 1 на рис. 5. При этом номер монослоя  $h_{\gamma}$ , в котором определяется величина контактного угла, в варианте 1 всегда больше, чем в варианте 2 при любых Q, что согласуется с полученными для варианта 1 большими значениями ширины переходной области твердая стенка — флюид по сравнению с вариантом 2 согласно табл. 1.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрено расслаивание однокомпонентного флюида в пространствах щелевидных и цилиндрических пор на разреженную (парообразную) и плотную (жидкостную) фазы. Сопоставлены два определения понятия «фаза» в ограниченных системах на примере указанных пор (или каналов), отличающиеся условиями фиксации механического равновесия между соседними фазами пара и жидкости однокомпонентного флюида: 1-й вариант — использованы локальные значения внутреннего давления

0.0588

0.0588

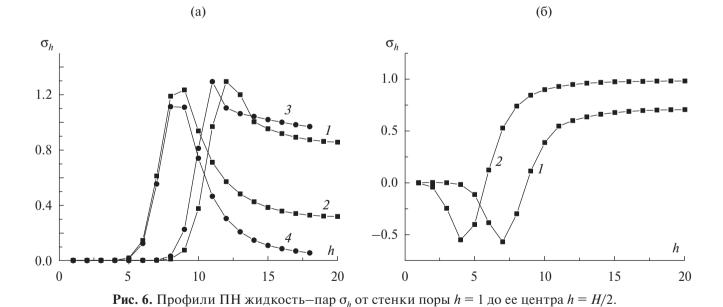
P(2)

0.05812 0.05867 0.05863 0.05866 0.05875 0.05882 0.05866 0.05882 0.05882 0.05882 0.05882 0.05882 0.05821 0.05882 0.05882 0.05866 0.05882 0.05866 0.05812 0.05863 0.05875 0.05882 0.05882 0.05867 0.05882 0.0588 0.05821 0.0588 0.0587 P(1)9 82.14 46.24 22.16 24.23 21.77 26.83 22.29 21.78 22.73 21.77 21.94 21.83 21.77 33.91 21.81  $\pi_{\mathrm{vap}}^{av}$  $\odot$ 82.14 46.24 24.23 21.77 26.83 22.29 21.78 22.73 22.16 21.77 21.94 21.83 21.77 33.91 21.81  $\pi_{\mathrm{liq}}^{av}$  $\equiv$ 83.74 24.24 22.23 21.65 21.78 21.82 21.77 21.72 46.5 21.77 22.91 21.77 21.77 22.3 35.1 85.03 22.35 23.64 22.52 20.53 46.98 24.29 21.77 36.38 27.55 21.78 21.85 21.77 21.26 21.72 21.77  $\pi_{\mathrm{liq}}^{a_{\mathcal{V}}}$ **Таблица 2.** Зависимость давлений по двум вариантам при варыировании H и Q $\pi_{\rm vap}(2)$ 21.76 21.38 21.65 21.76 21.76 22.09 21.33 21.88 21.78 21.77 21.77 21.77 21.77 21.61 21.71  $\pi_{liq}(2)$ 20.85 19.23 21.05 21.77 19.55 21.08 21.77 21.41 21.73 21.77 23.53 21.83 21.77 21.71 21.71 22.4  $\pi_{\rm vap}(1)$ 22.05 21.79 21.99 21.79 21.77 21.77 21.8 21.77 21.77 21.77 21.77 21.77 21.77 21.77 21.77  $\pi_{liq}(1)$ 22.05 21.77 21.77 21.99 21.77 21.79 21.77 21.77 21.77 21.77 21.77 21.77 21.77 21.77 21.8 001 001 001 001  $10^{3}$  $10^{3}$  $10^{6}$  $10^{3}$  $10^{6}$  $10^{3}$ 901  $10^{6}$ 40 40 40 40 H1.5 Õ 0 5

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 98 № 4 2024

| таолица. | n и $Q$         |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                 |                |                 |                |
|----------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|
| Q        | Н               | $\sigma_{sl}(1)$ | $\sigma_{sl}(2)$ | $\sigma_{sv}(1)$ | $\sigma_{sv}(2)$ | $\sigma_{lv}(1)$ | $\sigma_{lv}(2)$ | $h_{\gamma}(1)$ | <i>tg</i> γ(1) | $h_{\gamma}(2)$ | <i>tg</i> γ(2) |
| 5        | 40              | -5.461           | -4.617           | -4.204           | -4.144           | 0.854            | 0.317            | 12              | 6              | 9               | 3.7            |
|          | 100             | -5.461           | -5.460           | -3.683           | -3.450           | 0.865            | 0.652            | 14              | 4.5            | 12              | 3.9            |
|          | 10 <sup>3</sup> | -5.461           | -5.461           | -3.275           | -3.274           | 0.956            | 0.927            | 15              | 4.3            | 14              | 4.2            |
|          | 10 <sup>6</sup> | -5.461           | -5.461           | -2.808           | -2.808           | 1.02             | 1.02             | 17              | 4.3            | 17              | 4.3            |
| 1.5      | 40              | -1.245           | -1.245           | -0.996           | -0.962           | 0.823            | 0.355            | 11              | 5.7            | 8               | 2.8            |
|          | 100             | -1.247           | -1.247           | -0.950           | -0.897           | 0.868            | 0.592            | 12              | 5.1            | 10              | 3.8            |
|          | $10^{3}$        | -1.372           | -1.247           | -0.740           | -0.700           | 0.956            | 0.927            | 15              | 4.3            | 13              | 4.2            |
|          | 10 <sup>6</sup> | -1.372           | -1.372           | -0.630           | -0.630           | 1.02             | 1.02             | 16              | 4.3            | 16              | 4.3            |
| 0.5      | 40              | -0.179           | -0.179           | -0.154           | -0.119           | 0.872            | 0.614            | 4               | 7.9            | 4               | 6.2            |
|          | 100             | -0.179           | -0.179           | -0.154           | -0.120           | 0.957            | 0.749            | 4               | 7.1            | 4               | 7.1            |
|          | 10 <sup>3</sup> | -0.179           | -0.179           | -0.154           | -0.154           | 0.959            | 0.938            | 4               | 7.1            | 4               | 7.1            |
|          | 10 <sup>6</sup> | -0.179           | -0.179           | -0.154           | -0.154           | 1.02             | 1.02             | 4               | 7.1            | 4               | 7.1            |

**Таблица 3.** Зависимость  $\Pi H$  и тангенс контактного угла по двум вариантам при варьировании H и Q



в центральной части поры; 2-й вариант — усредненные значения внутреннего давления флюида по всему сечению поры.

0

40

100

 $10^{3}$ 

 $10^{6}$ 

0.109

0.094

0.087

0.073

0.151

0.114

0.097

0.073

0.026

0.026

0.026

0.026

0.027

0.026

0.026

0.026

0.702

0.854

0.955

1.02

0.977

0.980

0.982

1.02

8

9

11

12

-5.3

-4.5

-4.4

-4.3

5

6

8

12

-4.1

-4.1

-4.2

-4.3

Первое определение берется из классической термодинамики Гиббса по условию механического равновесия в центральной части поры

с однородными свойствами фаз. Второе определение строится по правилам обработки петли Ван-дер-Ваальса на брутто изотермы (3) адсорбции в ограниченных системах, где влияние стенок меняет состояние системы и делает ее неоднородной. Учет этой неоднородности отражается

через взвешивание вкладов локальных свойств по всему сечению поры согласно (3) и (5), и это приводит к понятию усредненного по сечению поры давления (5). Приравнивая усредненные давления пара и жидкости внутри пор, получаем условия на их механическое равновесие.

Таким образом, в малых системах, ограниченных твердыми неизменяемыми стенками, фазами следует называть части системы, включающие гомогенную область и соответствующую переходную область между ней и твердой стенкой, между которыми должно выполняться механическое равновесие при их термодинамическом равновесии в системе. Этот вывод расширяет понятие фазы на малые ограниченные системы по сравнению с классическим ее определением для объемных фаз в отсутствие влияния стенок пор.

В работе исследовано, как меняется состояние системы: молекулярные распределения в поре, значения поверхностных натяжений на границах жидкость – твердая стенка, пар твердая стенка и жидкость—пар и величины контактного угла парожидкостного мениска у поверхности стенок пор, если не учитывать неоднородные области на границе с неизменяемыми стенками пор в определении фаз. Получено, что использование определения фазы по первому варианту установления механического равновесия, как в классической термодинамике для объемных фаз, при наличии неравновесной стенки поры (т.е. вся система не полностью равновесная) приводит к смещению градиентов физико-химических свойств от стенки к центру поры по сравнению со вторым вариантом. Это приводит к увеличению значений ширины переходных областей твердая стенка — флюид и уменьшению размеров самих фаз в поре, занижению значений ПН флюида со стенкой пор (ПН жидкость – твердая стенка и ПН пар – твердая стенка) и завышению значений тангенса контактного угла парожидкостного мениска. При притягивающем потенциале стенок пор Q первый вариант определения фазы (по сравнению со вторым определением) завышает все внутренние давления в поре (как локальные, так и усредненные по сечению в поре как в жидкости, так и в паре) и ПН жидкостьпар в центре поры, а в отсутствии потенциала стенок пор Q = 0, наоборот, занижает. Разница между обоими вариантами определения фазы растет с уменьшением размера пор,

когда увеличивается доля пристеночной области, а при макроскопических размерах поры решение по обоим вариантам совпадает.

Сравнение разных вариантов определения границ фаз, между которыми устанавливается механическое равновесие, показывает качественные отличия в поведении получаемых молекулярных распределений в поре при поставленном условии на прямой контакт обеих фаз со стенками пор. Вариант 2 для своей реализации требует, чтобы было постулировано положение фаз относительно друг друга в поре. Это позволяет получить переходные области между зафиксированными в пространстве фазами и уточнить форму последних. Иными словами, в варианте 2 уже существующие фазы в порах формируют между собой градиент плотности, тогда как вариант 1, отвечающий определению фазы в рамках классической термодинамики, для своей реализации требует, чтобы были постулированы такие размеры переходной области флюид (например, пар при сильном потенциале стенки О) – твердая стенка, которые исключали бы возможность скопления внутри переходной области монослоев с плотностью, близкой к плотности третьей фазы (например, жидкость при сильном потенциале стенки Q). Эти монослои являются предвестниками третьей фазы, которая появилась бы между стенкой и паром при увеличении переходной области между ними в процессе поиска оптимальной ширины переходной области. А появление третьей фазы нарушило бы условие на прямой контакт обеих сосуществующих фаз флюида со стенками пор.

Сделанный отбор определений областей «фазы» в пористых системах позволяет перенести это понятие на весь круг ситуаций с трехагрегатными ограниченными системами [14], а также дает обоснование процедуры введения равенства механических равновесий в случае, когда малая капля находится в центре сферической полости и не контактирует с ее стенками [15]. Ситуация с процессом расслаивания в кубической поре, когда обе фазы контактируют со стенками поры [16], требует уточнения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д*. Порометрия. Л.: Химия, 1988. 175 с.
- 2. *Фенелонов В.Б.* Пористый углерод. Новосибирск: Институт катализа, 1995. 513 с.
- 3. *Радушкевич Л.В.* // Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. 270 с.
- 4. Моделирование пористых материалов. Новосибирск: CO AH CCCP, 1976. 190 с.
- 5. *Хейфец Л.И.*, *Неймарк А.В*. Многофазные процессы в пористых телах. М.: Химия, 1982. 320 с.
- 6. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1985. 158 с.
- 7. *Черемской П.Г.* Методы исследования пористости твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 1985. 112 с.
- 8. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 469 с.
- 9. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2004. 442 с.
- 10. *Хилл Т.* Катализ, вопросы теории и методы исследования: Пер. с англ. М.: Изд-во иностранной литературы, 1955. С. 276. [Hill T.L. // Advanced in Catalysis and Related Subjects / Eds. Frankenburg W.G. et al. New York: Academic Press, 1952. V. 4. P. 211.]

- 11. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Наука, 2012. 624 с. [*Tov-bin Yu.K.* Moleclular Theory of Adsorption in Porous Solids. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 2017.]
- 12. *Gibbs J.W.* The Collected Works of J. Willard Gibbs, in Two Volumes. Longmans Green, 1928.
- 13. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с. [*Tovbin Yu.K.* Small Systems and Fundamentals of Thermodynamics. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 2019.]
- 14. *Товбин Ю.К.* // Журнал физической химии. 2024. Т. 98 (в печати).
- Товбин Ю.К., Зайцева Е.С. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 5. С. 451.
- 16. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Там же. 2022. Т. 58. № 2. С. 144.
- 17. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1311.
- 18. *Зайцева Е.С., Гвоздева Е.Е., Товбин Ю.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 6. С. 563.
- 19. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 9. С. 1317.
- 20. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С.* // Там же. 2020. Т. 94. № 12. С. 1889.
- 21. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 2. С. 141.

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ и поверхностных явлений

УДК 543.51; 546.77

# ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ/ИОНИЗАЦИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

© 2024 г. И. В. Миненкова<sup>a</sup>, \*, А. М. Емельянов<sup>a</sup>, И. Г. Тарханова<sup>b</sup>, А. К. Буряк<sup>a</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071, Россия

<sup>b</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, 119899, Россия

\*email: irina.vl.minenkova@mail.ru

Поступила в редакцию 18.10.2023 После доработки 18.10.2023 Принята к публикации 25.10.2023

В работе исследована фрагментация фосфорномолибденовой кислоты (ФМК) методом лазерной десорбции/ионизации. Обнаружено, что при лазерной десорбции/ионизации кристаллы кислоты склонны к образованию частиц кластерного типа (МоО<sub>3</sub>), и НРО<sub>3</sub>·(МоО<sub>3</sub>),.. При регистрации положительных ионов были обнаружены частицы с общей формулой НРО<sub>2</sub>: (МоО<sub>3</sub>),, в состав которых входят  $Mo^{+6}$  и  $Mo^{+6}$ . Масс-спектрометрическое исследование растворов  $\Phi MK$ совместно с матрицей 2,5-дигидроксибензойной кислоты позволило зафиксировать гидратированный молекулярный ион  $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot MoO_3\cdot 4H_2O$ . При изучении влияния параметров лазерной десорбции/ионизации на информативность масс-спектра установлено, что в общем случае значения интенсивности пика и мощности лазера, а также число импульсов находятся в симбатной зависимости. Интенсивность пика в большей степени зависит от мощности лазера, чем от количества выстрелов.

Ключевые слова: гетерополикислоты, лазерная десорбция/ионизация, энергия лазера, фосфорномолибденовая кислота.

DOI: 10.31857/S0044453724040144, EDN: QENYQC

#### ВВЕДЕНИЕ

Гетерополисоединения (ГПС) представляют большой интерес в различных областях химии, биологии и экологии. ГПС включают гетерополикислоты (ГПК) и гетерополисоли, которые представляют собой анионные комплексные соединения, содержащие неорганические изополикислотные анионы в качестве лигандов во внутренней координационной сфере. Согласно [1], общая формула ГПК может быть представлена как  $H_n X M_{12} O_{40}$ , где X — центральный гетероатом (чаще всего P, Si, As), М – металл V или VI группы (Mo, W, V, реже Nb, Ta) или смесь этих элементов в высших степенях окисления. Особенностью ГПК является возможность варьировать их химический состав и, соответственно, физико-химические и каталитические свойства без нарушения общей структуры. зу новых гетерополисоединений, что приводит

В этом случае можно заменить металл или центральный гетероатом, создав тем самым широкий спектр новых соединений.

Благодаря своим особым физико-химическим свойствам, симметрии и островковому характеру строения гетерополисоединения привлекают большое внимание исследователей. Многие ГПК успешно применяются в аналитической химии для качественного и количественного определения и разделения ряда элементов [2, 3]. ГПС используются в фотокатализе [4, 5], биохимии и фармакологии [6-8]. Следует отметить особую роль ГПК как катализаторов различных химических реакций, в основном связанных с процессами окисления [9, 10] и, в частности, сероочистки [11–13]. В последние годы увеличился интерес к синтек необходимости изучения их структуры и свойств [13—15]. Создание новых, в том числе гибридных, органо-неорганических соединений позволяет получать многофункциональные материалы с заданными свойствами и характеристиками. Однако без детального изучения строения веществ, выявления связывающих элементов/фрагментов молекул невозможно дать полное описание процесса, в котором участвуют эти соединения. Это имеет особое значение в случаях кинетического описания каталитических процессов, когда необходимо знать реакционноспособные группы, непосредственно участвующие в реакции.

Одним из наиболее эффективных методов изучения строения вещества является масс-спектрометрический метод исследования. Ионизация электрораспылением (ESI-MS) часто используется для исследования ГПС [16-20]. В работе [16] синтезированы новые ГПК, в состав которых одновременно входят такие металлы. как Mo, W, Ge. С помощью ESI-MS авторы смогли показать возможные механизмы образования при ионизации кластерных частиц, содержащих Mo(V). Основным недостатком метода ESI-MS является необходимость растворения тестируемого вещества, что приводит к определенным ограничениям при работе с полимерными материалами. Кроме того, ряд соединений меняют свои свойства в зависимости от того, в каком состоянии они находятся - кристаллическом или в виде раствора. Более того, выбор растворителя также может влиять на полученные результаты [21, 22]. Для непосредственного исследования поверхности кристаллического вещества хорошо зарекомендовал себя метод лазерной десорбции/ ионизации (ЛДИ).

Метод лазерной десорбции/ионизации позволяет изучать состав и строение соединений различного состава непосредственно с поверхности вещества [23—25]. Метод ЛДИ позволяет исследовать поверхность вновь синтезированного катализатора, не изменяя ее в процессе растворения. Несмотря на многочисленные преимущества метода, в общедоступной научной литературе очень мало публикаций, посвященных изучению гетерополисоединений с помощью ЛДИ или матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ). В работах [26—28] метод MALDI-TOF-MS использовался только как дополнительный метод для понимания и объяснения изучаемых процессов с участием ГПК. Систематическое исследование ГПС методом MALDI-TOF-MS представлено в [29]. Авторы провели исследование по подбору матриц и механизму взаимодействия матрицы с полиоксиметаллатом в режиме регистрации отрицательных ионов.

В наших предыдущих работах [11, 12, 30] сообщалось о синтезе новых гибридных катализаторов, представляющих собой ионные жидкости, адсорбированные или химически привитые на носитель и гетерополикислоты. В роли ионных жидкостей выступали производные имидазолия, а в качестве носителей могут использоваться кремнеземы (силикагель и силохром) с различной удельной поверхностью. Каталитическую активность полученных соединений проверяли в реакциях окисления серосодержащих соединений нефтяного сырья пероксидом водорода. Изучение поверхности катализатора методом ЛДИ позволило выявить его более активные структурные элементы и объяснить механизм действия ГПС в исследуемом процессе. Следует отметить, что метод ЛДИ позволил идентифицировать не только неорганические кластеры различного состава, в том числе молекулярный ион ГПС, но и органическую составляющую катализатора.

Таким образом, важным этапом изучения реакций с участием ГПС является изучение структурных особенностей этих соединений. Установление связей в ряду состав — структура — физико-химические свойства способствует определению роли гетерополисоединений в процессах с их участием и создает предпосылки для целенаправленного синтеза новых катализаторов на основе ГПК. Поэтому целью настоящей работы было определение основных фрагментов фосфорно-молибденовой кислоты, образующихся при ионизации методом лазерной десорбции/ионизации, а также установление оптимальных режимов исследования ГПК методом ЛДИ.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Материалы*. Фосфорномолибденовая кислота  $H_3$ PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·xH<sub>2</sub>O (чаще всего x=3) (ФМК), содержание основного вещества > 97% (Sigma-Aldrich).

Масс-спектрометрическое исследование ГПС было разделено на два этапа: исследование

соединений в кристаллической форме и их вод- сини. Молибденовые сини были получены ных растворов. Для второго этапа готовили водные растворы ФМК: 0.01, 0.1, 1, 2 и 5%. Приготовленные растворы наносили на инертную поверхность, а затем выпаривали воду при комнатной температуре до полного высыхания.

Оборудование. Масс-спектрометрические исследования проводили на масс-спектрометре Bruker Daltonics Ultraflex II (производство Bruker, Германия), оснащенном азотным лазером с длиной волны 337.1 нм. В качестве инертной поверхности использовалась стандартная подложка из нержавеющей стали (Bruker, Германия). Эксперименты проводились в режимах регистрации как положительных, так и отрицательных ионов. Основные характеристики режимов ионизации (положительный/отрицательный): напряжение на выталкивающем электроде – 25/20 кВ; доускоряющее напряжение -20/17.5 кВ; напряжение на системе фокусировки -10.5/7.5 кВ; тормозящее напряжение на ионном зеркале -26/21 кB; отражающее напряжение на ионном зеркале — 14/11 кB.

При изучении влияния параметров линейного и рефлекторного режимов количество выстрелов варьировалось от 10 до 70 с частотой 20 Гц, а энергия лазерного импульса — от 50 до 90 мкДж. В остальных случаях для получения наиболее информативных масс-спектров использовали рефлекторный режим работы лазера: 50 импульсов на частоте 20 Гц; энергия лазерного импульса составляла 90-95 мкДж.

Масс-спектры получали в широком диапазоне масс до 7000 Да, однако на рисунках ниже показаны только информативные части спектров.

Для каждого экспериментального значения был получен набор данных, которые хорошо согласовывались друг с другом: дисперсия составила  $0.09 \, \text{Да}^2$ , стандартное отклонение  $-0.3 \, \text{Да}$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для каталитических процессов важны не только ГПК в их исходном состоянии, но и так называемые сини. Сини образуются при частичном восстановлении ГПК и содержат оксиды и гидроксиды металла, валентность которого меньше (VI) [31, 32]. Несмотря на то, что сини ГПК активно изучаются [20, 33, 34], природа их связей остается до конца не выясненной, поэтому в данной работе изучались и молибденовые

естественным путем при стоянии на открытом воздухе в течение пяти дней. Исходные кристаллы ФМК представляют собой ярко-желтые кристаллы; через пять дней они приобретают темно-синий цвет, характерный для восстановленной формы кислоты. На рис. 1 представлены масс-спектры исходной и восстановленной форм ФМК в диапазоне масс до 1600 Да.

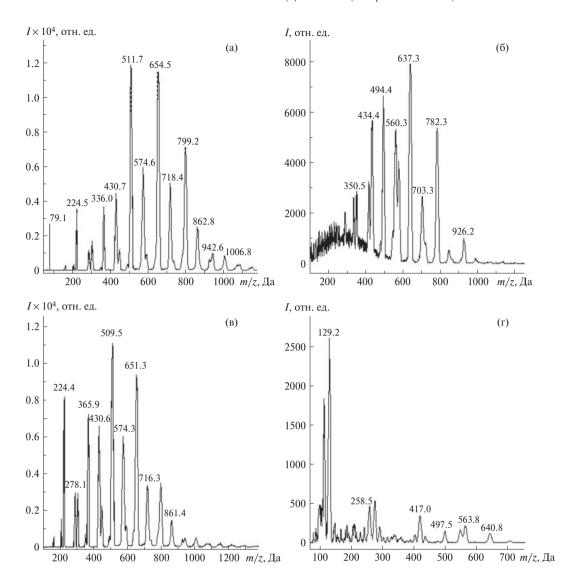
Согласно рис. 1, масс-спектры исходной ФМК характеризуются большим набором регистрируемых пиков. Поскольку молибден состоит примерно из семи изотопов, регистрируемые пики имеют широкий диапазон, каждый около 30— 40 Да. На рис. 2 показан типичный пик с максимальным значением  $m/z = 862.8 \, \text{Да.}$  По этой причине в табл. 1 и 2 результаты представлены в виде диапазона зафиксированного пика и соответствующего максимального значения m/z.

Анализ данных табл. 1 показал, что при регистрации отрицательных ионов кристаллической ФМК как в исходной форме, так и в молибденовой сини в масс-спектрах появляются пики, характерные для кластеров двух типов:  $(MoO_3)_n$  и  $HPO_3 \cdot (MoO_3)_n$ .

Регистрация положительных ионов ФМК (табл. 2) позволила зафиксировать пики, характерные для частиц, содержащих соединения молибдена смешанной валентности (V) и (VI), например  $(MoO_3)_2 \cdot Mo_2O_5$  (m/z = 560 Да). Соединения этого типа обладают высокой реакционной способностью и широко используются в различных процессах [32, 35, 36].

Кроме того, зарегистрированы частицы смешанной валентности вида HPO<sub>2</sub>·(MoO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>. Частицы этого типа чаще встречаются в исходной молекуле, чем в синях. Можно предположить, что эти частицы возникают при полном разрыве одной из связей О-Мо. При этом часть связей Р-Мо сохраняется. Первый представитель соединений типа  $HPO_2 \cdot (MoO_3)_n$  содержит два атома молибдена, оба в степени окисления +5. Последующие представители содержат молибден в смешанных степенях окисления: +5 и +6.

Сравнение полученных масс-спектров (рис. 1) показало, что исходная кислота более склонна к образованию частиц с относительно большими значениями т/z (более 800 Да). Следует отметить, что интенсивность пиков, появившихся в масс-спектрах восстановленной кислоты, в большинстве случаев превышает таковую



**Рис.** 1. Масс-спектры исходной (а, б) и восстановленной (в, г) форм фосфорномолибденовой кислоты при регистрации отрицательных (а, в) и положительных (б, г) ионов.

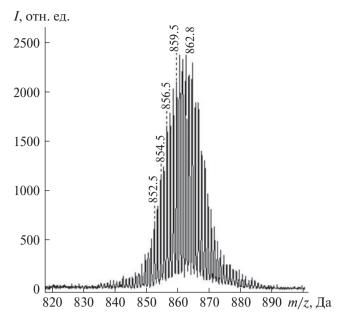
исходной кислоты. Если интенсивность рассматривать как величину, пропорциональную концентрации, можно сделать вывод, что восстановленная форма ФМК образует меньшее количество частиц разного состава, но с большей концентрацией по сравнению с исходной кислотой.

При детальном изучении масс-спектров ГПС в диапазоне от 1500 Да были зарегистрированы пики с массами, большими, чем у молекулярного иона (рис. 3). В режиме регистрации отрицательных ионов появлялись пики с m/z = 2165, 2280 и 2388 Да (рис. 3а).

С учетом небольшой погрешности можно предположить, что этим пикам соответствуют частицы  $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot(MoO_3)_2\cdot 2H_2O$ 

(2163 Да),  $(MoO_3)_{15} \cdot 6H_2O$  (2282 Да) и  $H_3P-Mo_{12}O_{40} \cdot (MoO_3)_4$  (2387 Да). Пики, появившиеся в режиме регистрации положительных ионов, могут быть отнесены к следующим частицам:  $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot (MoO_3)_3$  (2272 Да),  $HPO_2 \cdot (MoO_3)_{16}$  (2383 Да) и  $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot HPO_3 \cdot (MoO_3)_4$  (2500 Да). Таким образом, масс-спектрометрическое исследование кристаллической фосфорномолибденовой кислоты позволило обнаружить частицы, которые могут содержать молекулярный ион исходного соединения.

Поскольку большинство каталитических процессов происходит в растворе или на границе раздела раствор — твердый катализатор, важно понимать состояние катализатора в этих условиях. Кроме того, ГПС в растворах



**Рис. 2.** Масс-спектр частицы (MoO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>. Диапазон пика - 847.4-882.5 Да, максимальное значение пика m/z = 862.8 Да.

претерпевают многократный процесс образования и разрушения конечных частиц. Растворение и последующая кристаллизация могут привести к образованию новых соединений. Поэтому следующим этапом работы стало исследование водных растворов ФМК.

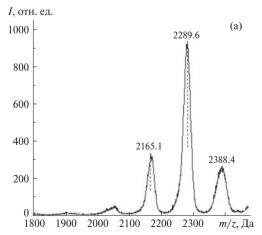
Для исследования растворов ФМК определенное количество исходного соединения растворяли в воде. Затем каплю полученного раствора помещали на инертную поверхность стандартной пластины и давали полностью высохнуть. Результаты исследования образовавшихся после кристаллизации частиц фосфорномолибденовой кислоты различной

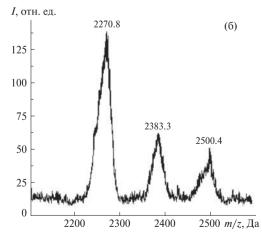
концентрации в режиме регистрации отрицательных ионов сведены в табл. 3.

Анализ данных табл. 3 показал, что при малых концентрациях водного раствора ФМК в масс-спектрах наблюдаются только пики, характерные для частиц вида  $(MoO_3)_n$ . При переходе к более концентрированным растворам масс-спектры могут выявлять более сложные частицы, в состав которых входят центральный атом фосфора и атомы молибдена (VI). Следует отметить, что практически все масс-спектры исследованных растворов характеризуются наличием высокореакционноспособных частиц  $PO^{3-}$  и  $MoO_3 \cdot PO^{2-}$ . Можно предположить, что по этой причине катализаторы, содержащие ГПС, показывают хорошие результаты в реакциях окисления [11, 12].

Результаты масс-спектрометрического исследования кристаллизации ФМК из водных растворов в режиме регистрации положительных ионов сведены в табл. 4.

Согласно полученным результатам, при низких концентрациях водных растворов ФМК в масс-спектрах не наблюдаются пики, которые можно было бы отнести к частицам исследуемого соединения. Кроме того, не удалось получить информативные масс-спектры для 0.01% раствора. При переходе к более концентрированному раствору в масс-спектрах обнаруживаются частицы, большая часть которых содержит атомы молибдена в смешанных степенях окисления: +5 и +6. Таким образом, частицы, содержащие как Mo(V), так и Mo(VI), характерны





**Рис. 3.** Масс-спектры фосфорномолибденовой кислоты в режиме регистрации отрицательных (а) и положительных (б) ионов в диапазоне 1500—3000 Да.

| сислоты в режиме регистрации отрицательных ионов |                       |                 |                                   |  |  |  |  |  |  |
|--|-----------------------|-----------------|-----------------------------------|--|--|--|--|--|--|
| Диапазон пика (макси                             | мальное значение), Да | 1               | ее значение<br>сти пика, отн. ед. | Предполагаемая                                     |  |  |  |  |  |
| Исходная ФМК                                     | Молибденовые сини     | Исходная<br>ФМК | Молибденовые<br>сини              | брутто-формула                                     |  |  |  |  |  |
| 218.5–226.5 (224.5)                              | 218.4–226.4 (224.4)   | 3200            | 7890                              | HPO <sub>3</sub> ·MoO <sub>3</sub>                 |  |  |  |  |  |
| 279.2–295.2 (287.2)                              | 279.2–295.1 (287.1)   | 790             | 2650                              | $(MoO_3)_2$  |  |  |  |  |  |
| 296.2-312.1 (304.2)                              | 296.1–312.0 (304.1)   | 1260            | 2380                              | $(MoO_3)_2 \cdot OH^-$                             |  |  |  |  |  |
| 358-373.9 (366.0)                                | 358-373.8 (365.9)     | 3260            | 6300                              | $HPO_3 \cdot (MoO_3)_2$                            |  |  |  |  |  |
| 418.8-439.8 (430.7)                              | 418.7–439.7 (430.6)   | 3980            | 3760                              | $(MoO_3)_3$  |  |  |  |  |  |
| 439.9-457.7 (448.8)                              | _                     | 1140            | _                                 | $(MoO_3)_3 \cdot OH^-$                             |  |  |  |  |  |
| 497.6-521.6 (511.8)                              | 497.5–521.5 (509.5)   | 11700           | 4570                              | $HPO_3\cdot (MoO_3)_3$                             |  |  |  |  |  |
| 560.6-585.6 (574.6)                              | 558.4-586.4 (574.3)   | 1910            | 3600                              | (MoO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>                   |  |  |  |  |  |
| 638.5-667.5 (655.5)                              | 639.3-667.4 (651.3)   | 3350            | 4600                              | HPO <sub>3</sub> ·(MoO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> |  |  |  |  |  |
| 701.4–732.5 (718.5)                              | 700.4–732.5 (716.3)   | 1450            | 3460                              | $(MoO_3)_5$  |  |  |  |  |  |
| 784.4-813.5 (799.2)                              | 784.3-811.5 (797.3)   | 2080            | 2570                              | $HPO_3\cdot (MoO_3)_5$                             |  |  |  |  |  |
| 847.4-882.5 (862.8)                              | 842.4-882.5 (861.4)   | 650             | 1500                              | $(MoO_3)_6$  |  |  |  |  |  |
| 928.6-955.6 (942.7)                              | _                     | 990             | _                                 | $HPO_3$ · $(MoO_3)_6$                              |  |  |  |  |  |
|  |                       | 1               |                                   |  |  |  |  |  |  |

870

**Таблица 1.** Результаты масс-спектрометрического изучения кристаллической фосфорномолибденовой кислоты в режиме регистрации отрицательных ионов

для ФМК не только в кристаллическом состоянии, но и в водном растворе.

987.8-1022.6 (1006.7)

Для получения масс-спектра, содержащего пик, характерный для молекулярного иона ГПС, было проведено исследование 1%-ного водного раствора ФМК совместно с матрицей 2,5-дигидроксибензойной кислоты (DHB) при различных параметрах эксперимента. В качестве переменных параметров были выбраны мощность лазера (LP) и количество импульсов ( $N_{\rm shot}$ ). Влияние этих параметров рассматривалось как в рефлекторном, так и в линейном режимах при регистрации отрицательных ионов. Поскольку целью данного этапа исследования было получение пика или пиков, в которых можно было бы идентифицировать молекулярный ион фосфорномолибденовой кислоты (M = 1825), исследования проводились в диапазоне 1500-7000 Да. Основные результаты, полученные в режиме регистрации отрицательных ионов, представлены на рис. 4.

Согласно полученным результатам, при любых значениях основных параметров

масс-спектрометрического эксперимента исследование линейным методом приводит к значительно более интенсивным спектральным пикам. Следует отметить, что анализ раствора ФМК с матрицей может дать более информативные масс-спектры со значениями m/z, превышающими массу молекулярного иона ГПС. Практически во всех случаях характерны следующие закономерности: 1) для линейного режима, в отличие от рефлекторного, интенсивность пика неоднозначно зависит от параметров LPи  $N_{\rm shot}$ ; 2) в общем случае зависимости интенсивность—LP и интенсивность— $N_{\rm shot}$  симбатны; 3) интенсивность пика в большей степени зависит от энергии лазера, чем от количества выстрелов.

(MoO<sub>2</sub>)<sub>7</sub>

Практически при всех условиях масс-спектрометрического анализа спектры содержали пять пиков, причем пики 1772, 1916 и 2162 Да были зарегистрированы как в рефлекторном, так и в линейном методе. Таблица 5 иллюстрирует частицы, которые можно соотнести с полученными пиками.

**Таблица 2.** Результаты масс-спектрометрического изучения кристаллической фосфорномолибденовой кислоты в режиме регистрации положительных ионов

| Диапаз<br>(максимально | 1                   | ее значение<br>сти пика, отн. ед. | Брутто-формула       |   |
|------------------------|---------------------|-----------------------------------|----------------------|---|
| Исходная ФМК           | Молибденовые сини   | Исходная<br>ФМК                   | Молибденовые<br>сини | предполагаемой частицы  |
| _                      | 123.2-139.2 (129.2) | _                                 | 2650                 | MoO₂·H⁺   |
| _                      | 247.9-267.0 (258.0) | _                                 | 440                  | $(MoO_2)_2 \cdot H^+$   |
| _                      | 268.2–282.2 (274.0) | _                                 | 540                  | Mo <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·H <sup>+</sup>                                    |
| 342.9-358.9 (350.4)    | _                   | 2790                              | _                    | $(MoO_3)_2 \cdot HPO_2$   |
| _                      | 410.2-429.2 (417.0) | _                                 | 500                  | $(MoO_3)_2 \cdot MoO_2 \cdot H^+$   |
| 423.5-443 (434.5)      | _                   | 3130                              | _                    | $(MoO_3)_3$   |
| 483.4-504.5 (494.4)    | 484.0-510.6 (497.5) | 5290                              | 190                  | $(MoO_3)_3$ ·HPO <sub>2</sub>   |
|                        | 535.9-555.6 (547.7) | _                                 | 180                  | $H_{3}PMo_{3}O_{13}\cdot H_{2}O$<br>[ $HPO_{3}\cdot (MoO_{3})_{3}\cdot 2H_{2}O$ ] |
| 548.3-570.3 (560.2)    | 555.6-575.8 (561.8) | 2550                              | 200                  | $(MoO_3)_2 \cdot Mo_2O_5$   |
| 570.4-588.4 (576.9)    | _                   | 1680                              | _                    | $(MoO_3)_4$   |
| 621.3-652.4 (638.3)    | 622.9-655.0 (640.8) | 2300                              | 110                  | $(MoO_3)_4$ ·HPO <sub>2</sub>   |
| 683.3-719.3 (703.3)    | _                   | 2690                              |                      | $(MoO_3)_3 \cdot Mo_2O_5$   |
| 759.3–796.2 (782.3)    | _                   | 5360                              | _                    | $HPO_3 \cdot (MoO_3)_3 \cdot Mo_2O_5$   |
| 831.2-8703 (846.2)     | _                   | 540                               | _                    | $(MoO_3)_4 \cdot Mo_2O_5$   |
| 910.2-941.2 (926.1)    | _                   | 990                               | _                    | (MoO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·HPO <sub>2</sub>                                |

С учетом погрешности масс-спектрометрического эксперимента полученные пики с m/z=2052 и 2272 Да и предполагаемые теоретически имеют хорошую сходимость. Детальное рассмотрение пика 2162 Да как для линейного, так и для рефлекторного режима показывает небольшое отклонение от теоретического. Однако в обоих случаях, принимая во внимание экспериментальную ошибку, можно утверждать, что пику со значением 2163 Да соответствует частица состава  $H_3PMo_{12}O_{40}(MoO_3)_2\cdot 2H_2O$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом лазерной десорбции/ионизации исследована кристаллическая фосфорномолибденовая кислота, а также ее водные растворы различной концентрации. В масс-спектрах кристаллов ФМК в режиме регистрации отрицательных ионов наблюдаются пики, ха-

рактерные для двух типов кластеров:  $(MoO_3)_n$  и  $HPO_3$ · $(MoO_3)_n$ . В режиме обнаружения положительных ионов зафиксированы частицы с общей формулой  $HPO_2$ · $(MoO_3)_n$ , в состав которых входят  $Mo^{+5}$  и  $Mo^{+6}$ . Сравнение молибденового синего с исходной  $\Phi MK$  показало, что восстановленная форма кислоты дает частицы менее разнообразного состава, но с более высокой концентрацией.

В режиме детектирования отрицательных ионов кристаллов фосфорномолибденовой кислоты появились пики, которые с высокой степенью вероятности можно отнести к частицам  $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot(MoO_3)_2\cdot3H_2O$  (2163 Да) и  $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot(MoO_3)_4$  (2387 Да).

Согласно полученным данным, для линейного метода пиковая интенсивность неоднозначно зависит от энергии лазера LP и количества выстрелов  $N_{\rm shot}$ . В общем случае пиковые значения

**Таблица 3.** Результаты масс-спектрометрического исследования кристаллизации фосфорномолдибденовой кислоты из водного раствора в режиме регистрации отрицательных ионов (m/z - максимальное значение пика)

|                 |      | Интенси | вность пик |                                       |      |  |
|-----------------|------|---------|------------|---------------------------------------|------|--|
| <i>m/z</i> , Да |      | Концен  | грация рас | Брутто-формула предполагаемой частицы |      |  |
|                 | 0.01 | 0.1     | 1          | 2                                     | 5    | частицы  |
| 144             | 1300 | 300     | 160        | 190                                   | 80   | $MoO_3$  |
| 162             | 570  | 140     | 145        | 2750                                  | 120  | MoO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O                 |
| 180             | 550  | _       | _          | _                                     | _    | $MoO_3$ · $(H_2O)_2$                               |
| 207             | 450  | 775     | 630        | 610                                   | 250  | MoO₃·PO₂⁻  |
| 224             | _    | 300     | 515        | 740                                   | 900  | $HPO_3 \cdot MoO_3$                                |
| 288             | 1830 | 1770    | 1140       | 800                                   | 360  | $(MoO_3)_2$  |
| 432             | 1890 | 1650    | 1710       | 2060                                  | 540  | (MoO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                   |
| 512             | _    | _       | 1175       | 2145                                  | 1820 | $HPO_3 \cdot (MoO_3)_3$                            |
| 576             | 1395 | 580     | 1460       | 1775                                  | 430  | (MoO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>                   |
| 656             | _    | _       | 690        | 1280                                  | 930  | HPO <sub>3</sub> ·(MoO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> |
| 720             | 1000 | _       | 530        | 840                                   | 200  | (MoO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>                   |
| 864             | 790  | _       | _          | _                                     | _    | (MoO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>                   |
| 1009            | 730  | _       | _          | _                                     | _    | (MoO <sub>3</sub> ) <sub>7</sub>                   |

**Таблица 4.** Результаты масс-спектрометрического исследования кристаллизации фосфорномолдибденовой кислоты из водного раствора в режиме регистрации положительных ионов

|                 | И    | Інтенсивност |               |                                       |                                     |  |  |
|-----------------|------|--------------|---------------|---------------------------------------|-------------------------------------|--|--|
| <i>m/z</i> , Да |      | Концентраци  | я раствора, % | Брутто-формула предполагаемой частицы |                                     |  |  |
|                 | 0.1  | 1            | 2             | 5                                     | - тастицы                           |  |  |
| 546             | 1160 | 4410         | 5470          | 3900                                  | $MoO_3 \cdot Mo_2O_7 \cdot H_3PO_4$ |  |  |
| 560             | _    | 4060         | 4760          | 3420                                  | $(MoO_3)_2 \cdot Mo_2O_5$           |  |  |
| 640             | _    | 3565         | 4290          | 8115                                  | $(MoO_3)_2 \cdot Mo_2O_{10}$        |  |  |
| 784             | _    | 2740         | 2380          | 6900                                  | $(MoO_3)_3 \cdot Mo_2O_{10}$        |  |  |
| 929             | _    | _            | _             | 1430                                  | (MoO₃) <sub>6</sub> ·HPO₂           |  |  |

интенсивности и LP, а также  $N_{\rm shot}$  находятся в симбатной зависимости. Интенсивность пика больше зависит от энергии лазера, чем от количества выстрелов.

Использование матрицы при исследовании растворов кислот позволило зафиксировать еще два пика, соответствующих частицам с молекулой исходного вещества:  $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot MoO_3\cdot 4H_2O$ 

 $(2052\ \mathrm{Дa})$  и  $\mathrm{H_3PMo_{12}O_{40}}$  ( $\mathrm{MoO_3}$ )<sub>3</sub> ( $2272\ \mathrm{Дa}$ ). Таким образом, было показано, что фосфорномолибденовая кислота при ионизации может генерировать как фрагменты, так и кластерные ионы, содержащие преимущественно аддукт молекулярного иона с оксидом молибдена и водой.

Для получения информативных масс-спектров, в которых можно было бы обнаружить

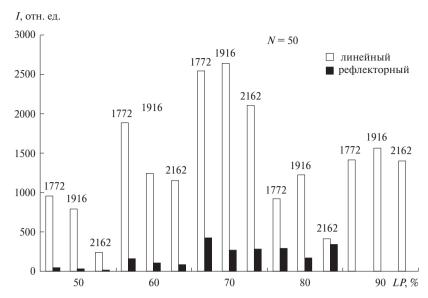


Рис. 4. Зависимость интенсивности пиков в масс-спектре от мощности лазера при числе импульсов 50.

**Таблица 5**. Предполагаемые частицы при кристаллизации 1% водного раствора фосфорномолибденовой кислоты, обнаруженные при масс-спектрометрическом исследовании в режиме регистрации отрицательных ионов

| Режим                  | <i>m/z</i> , Да | Предполагаемая частица                               |  |  |
|------------------------|-----------------|--|--|--|
| П                      | 2046            | (MoO <sub>3</sub> ) <sub>14</sub> ·H <sub>2</sub> O  |  |  |
| Линейный               | 2272            | $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot(MoO_3)_3$                    |  |  |
| Рефлекторный           | 2052            | $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot MoO_3\cdot 4H_2O$            |  |  |
|                        | 2283            | (MoO <sub>3</sub> ) <sub>15</sub> ·6H <sub>2</sub> O |  |  |
|                        | 1772            | (MoO <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> ·2H <sub>2</sub> O |  |  |
| Линейный, рефлекторный | 1916            | $(MoO_3)_{13}$ · $H_2O$                              |  |  |
|                        | 2162            | $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot(MoO_3)_2\cdot2H_2O$          |  |  |

интенсивные пики, соответствующие частицам с молекулярными ионами фосфорномолибденовой кислоты, рекомендуется проводить ЛДИ с матрицей 2,5-дигидроксибензойной кислоты при энергии лазера не менее 80% и числе выстрелов 50-60. При этих же условиях можно обнаружить малоинтенсивный пик молекулярного иона ГПС с поверхности кристаллического вещества.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Keggin J.F.* // Ser. A. Contain. Pap. a Math. Phys. Character. 1934. V. 144. № 851. P. 75.
- 2. Koshcheeva O.S., Shuvaeva O.V., Shtadler D.V., Kuznetsova L.I. // Chem. Sustain. Dev. 2005. № 3. P. 467.
- 3. *Zhang Y., Zhang J., Wu L. et al.* // J. Hazard. Mater. 2021. V. 404. Part B. № 124044. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124044
- Nikoonahad A., Djahed B., Norzaee S. et al. // Peer J. 2018. V. 6:e5501.
   DOI: 10.7717/peerj.5501
- Feng C., Shang H., Liu X. // Chinese J. Catal. 2014. V.
   P. 168.
   DOI: 10.1016/S1872-2067(12)60736-0

- 2017. V. 11. № 3. P. 1. https://doi.org/10.1186/s13065-016-0233-5
- Burns D.T., Chimpalee N., Chimpalee D., Rattanariderom S. // Anal. Chim. Acta. 1991. V. 243. P. 187. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)82559-3
- 8. Morosanova E.I., Reznikova E.A., Velikorodnyi A.A. // J. Anal. Chem. 2001. V. 56. P. 173-177. https://doi.org/10.1023/A:1009459021972
- Orsina V., Sasca V., Popa A., Suba M. // Catal. Today. 2021. V. 366. P. 123. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.12.040
- 10. Rodikova Y., Zhizhina E. // React. Kinet. Mech. Catal. 2020. V. 130. P. 403. https://doi.org/10.1007/s11144-020-01782-z
- 11. Bryzhin A.A., Gantman M.G., Buryak A.K., Tarkhanova *I.G.* // Appl. Catal. B Environ. 2019. V. 257. № 117938. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117938
- 12. Bryzhin A.A., Buryak A.K., Gantman M.G. et al. // Kinet. Catal. 2020. V. 61. P. 775. https://doi.org/10.1134/S0023158420050018
- 13. Frenzel R.A., Palermo V., Sathica A.G. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2021. V. 310. № 110584. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110584
- 14. Bagtache R., Meziani D., Abdmeziem K., Trari M. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1227. № 129718. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129718
- 15. Kong H., He P., Yang Z. et al. // Dalt. Trans. 2020. V. 49. P. 7420. https://doi.org/10.1039/D0DT00444H
- 16. Wang Y., Li F., Jiang N. et al. // Dalt. Trans. 2019. V. 48. P. 14347. https://doi.org/10.1039/C9DT02789K
- 17. Keshavarz, M., Iravani N., Parhami A. // J. Mol. Struct. 2019. V. 1189. P. 272. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.04.027
- 18. Azuma S., Kadoguchi T., Eguchi Y. et al. // Dalt. Trans. 2020. V. 49. P. 2766. https://doi.org/10.1039/c9dt04737a
- 19. Zhao P., Wang J., Chen G. et al. // Catal. Sci. Technol. 2013. V. 3. P. 1394. https://doi.org/10.1039/C3CY20796J
- 20. Nakamura I., Miras H.N., Fujiwara A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 20. P. 6524. https://doi.org/10.1021/ja512758j
- 21. Kuleshov D.O., Kuleshova T.E., Bobkov D.E. et al. // Nauchnoe Priborostr. 2018. V. 28. № 3. P. 72. https://doi.org/10.18358/np-28-3-i7283

- 6. Morosanova M.A., Morosanova E.I. // Chem. Cent. J. 22. Salionov D., Ludwig C., Bjelić S. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2022. V. 33. № 6. P. 932. https://doi.org/10.1021/jasms.1c00377
  - 23. Karas M., Krüger R. // Chem. Rev. 2003. V. 103. № 2. https://doi.org/10.1021/cr010376a
  - 24. Полунина И.А., Полунин К.Е., Буряк А.К. // Коллоид. журн. 2020. Т. 82. № 6. С. 715-724. [Polunina I.A., Polunin K.E., Burvak A.K. // Colloid J. 2020. V. 82. P. 696. https://doi.org/10.1134/S1061933X20060095]
  - 25. Il'in E.G., Parshakov A.S., Buryak A.K. // Int. J. Mass Spectrom. 2020. V. 458. № 116448. https://doi.org/10.1016/j.ijms.2020.116448
  - 26. Matsuo Y., Kanaoka S., Aoshima S. // Kobunshi Ronbunshu. V. 2011. V. 68. P. 176. https://doi.org/10.1295/koron.68.176
  - 27. Yokoyama A., Kojima T., Ohkubo K., Fukuzumi S. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 23. P. 11190. https://doi.org/10.1021/ic1019586
  - 28. Yokoyama A., Kojima T., Fukuzumi S. // Dalt. Trans. 2011. V. 40. P. 6445. https://doi.org/10.1039/C0DT01708F
  - 29. Boulicault J.E., Alves S., Cole R.B. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2016. V. 27. P. 1301. https://doi.org/10.1007/s13361-016-1400-6
  - 30. Ali-Zade A.G., Buryak A.K., Zelikman V.M. et al. // New J. Chem. 2020, V. 44, P. 6402. https://doi.org/10.1039/C9NJ05403K
  - 31. Baker L.C.W., Glick D.C. // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 3. https://doi.org/10.1021/cr9603921
  - 32. Gumerova N.I., Rompel A. // Nat. Rev. Chem. 2018. V. 2. № 0112. P. 1. https://doi.org/10.1038/s41570-018-0112
  - 33. Gavrilova N., Myachina M., Dyakonov V. et al. // Nanomater. 2020. V. 10. P. 2428. https://doi.org/10.3390/nano10102053
  - 34. Das L., Ray S., Raha S. et al. // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2021. V. 611. № 125808. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125808
  - 35. Wei W., Xin Z., Shi H.-T. et al. // Zeitschrift fur Naturforsch. Sect. B J. Chem. Sci. 2015. V. 70. № 8. P. 537. https://doi.org/10.1515/znb-2014-0256
  - 36. Lü H., Ren W., Liao W. et al. // Appl. Catal. B Environ. 2013. V. 138-139. P. 79. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.034

# ——— ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ——— ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 536.4

# ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В СИСТЕМАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2024 г. Д. К. Белащенко

Университет науки и технологий «МИСиС», Москва, Россия

e-mail: dkbel75@gmail.com

Поступила в редакцию 18.08.2023 После доработки 18.08.2023 Принята к публикации 15.09.2023

С помощью уравнений, связывающих явления проводимости и электромиграции, проанализированы и уточнены данные для двойных систем жидких щелочных металлов K—Na, Na—Cs, Cs—K, Hg—Na и Hg—K. Получена хорошая сшиваемость данных для треугольника Hg—Na—K. Для треугольника Na—K—Cs сшиваемость менее точна из—за повышенной ошибки эксперимента в системах с точкой инверсии в средней области концентраций. Рассчитаны факторы g и b 18 жидких металлов. Только у Cs и K фактор b превышает значение b=1, принятое в теориях Друде—Зоммерфельда.

*Ключевые слова*: проводимость, электромиграция, двойные системы жидких щелочных металлов.

**DOI:** 10.31857/S0044453724040156, **EDN:** QEMMTS

### **ВВЕДЕНИЕ**

Явление электропереноса в жидких металлических сплавах интенсивно исследовали во второй половине прошлого века, однако к настоящему времени интерес сместился в сторону твердых растворов в связи с важной ролью электромиграции в процессах деградации больших интегральных схем. В этих устройствах развиваются электрические поля с высокой напряженностью, что приводит к нежелательной миграции примесей. В практическом плане электромиграция в жидких металлах может быть применена для глубокой очистки от примесей, однако широкого распространения не получила из-за больших расходов электроэнергии и технологических сложностей.

В отношении механизма явления наиболее близко к электромиграции находится проводимость в жидких металлах. Классическое уравнение Друде—Зоммерфельда для проводимости имеет вид:

$$\rho = \frac{mv_{\rm F}}{e^2nL}.\tag{1}$$

Здесь  $\rho$  — электросопротивление, m и  $v_{\rm F}$  — масса и скорость ферми-электронов, e — элементарный заряд, n — число электронов проводимости в единице объема, L — длина свободного пробега. В обоих явлениях важную роль играет рассеяние электронов проводимости на ионах расплава. Используем обычное соотношение для сечения рассеяния  $n_{\rm a}L\sigma=1$ , где  $\sigma$  — сечение рассеяния на атоме,  $n_{\rm a}=N/V$ , а N — число атомов в объеме V. Тогда уравнение (1) принимает вид:

$$\rho = \frac{m v_{\rm F}}{e^2 z} \sigma,\tag{2}$$

причем z — число электронов проводимости в расчете на атом (заряд иона).

Основным постулатом является положение, что сечения рассеяния электронов на ионах в двух этих явлениях совпадают [1—3]. Анализ показал [3, 4], что уравнение Друде—Зоммерфельда для проводимости металла  $\varkappa=1/\rho$  должно быть скорректировано. Согласно Н. Мотту [5, 6], для плохих проводников оно принимает вид:

$$\varkappa = \frac{e^2 S L g^2}{12\pi^3 \hbar},\tag{3}$$

где S — площадь поверхности ферми-сферы. Здесь  $g(\varepsilon_{\rm E})$  равно отношению плотности состояний на уровне Ферми к этой плотности в модели свободных электронов (МСЭ):

$$g = \frac{N(\varepsilon_F)}{[N(\varepsilon_F)]MC\Theta}.$$

Это уравнение было использовано в [1, 2, 7] для построения формализма обоих явлений переноса и для анализа опытных данных по электромиграции в двойных металлических растворах. Однако полученные при этом значения фактора д не согласовывались с его смыслом в теории Н. Мотта. Эти значения оказались пропорциональными теплоте испарения металла в расчете на единицу объема и были минимальными как раз у хороших проводников - щелочных металлов. Наоборот, у некоторых плохих проводников (Ge, Si) фактор g заметно больше единицы. Тем не менее расчетные множители д не зависят от способа вычисления и являются функцией состояния. Следовательно, вместо фактора д следует искать другую возможную поправку в уравнение Друде-Зоммерфельда.

В работе [4] такая поправка была найдена. Учитывая форму выражений (1) и (2), можно считать множитель (ту средним значением изменения импульса электрона  $\Delta P$  при рассеянии на ионе:  $\Delta P = 0$  при отсутствии отклонения и  $\Delta P = 2mv_{\rm F}$  при отклонении на угол  $\pi$ . Это значение  $\Delta P$  может зависеть от формы рассеивающего потенциала: чем больше преобладает рассеяние назад, тем больше будет среднее значение  $\Delta P$ . Примем в качестве среднего значения изменения импульса при рассеянии в данном металле величину  $\Delta P = bmv_{\rm F}$  с поправочным коэффициентом b. Тогда уравнение Друде-Зоммерфельда запишется с поправкой в виде:

$$\varkappa = \frac{e^2 nL}{bm v_F} = \frac{e^2 SL}{12\pi^3 \hbar b} = \frac{e^2 S}{12\pi^3 \hbar n_a \sigma b}.$$
(4)

тернативного множителя в можно проводить точно так же, как и расчеты моттовского фактора д, но с последующей заменой по формуле

 $b = 1/g^2$ . Конечно, смысл факторов b и g — совершенно разный. Фактор b отвечает за пространственную форму вероятности рассеяния электрона и тем больше, чем сильнее преобладает рассеяние назад. По смыслу выражения (4) предполагается, что b < 2. Совместное рассмотрение данных по электросопротивлению и электромиграции позволяет рассчитать коэффициенты g и b и выбрать правильную трактовку уравнений (3) и (4).

Перейдем теперь к рассмотрению электромиграции в растворах. Как известно, основными параметрами являются заряды ионов  $z_i$  и сечения рассеяния  $\sigma_i$  (i — номер компонента). Полная сила, действующая на і-й ион, равна сумме силы поля и силы электронного ветра [1, 2, 8]:

$$F_i = eEz_i^* = eE\left(z_i - \sigma_i \frac{\overline{z}}{\overline{\sigma}}\right). \tag{5}$$

Здесь e — элементарный заряд, E — напряженность поля. Величина  $z_i^*$  называется эффективным зарядом і-го иона. Эффективные заряды определяются истинными зарядами ионов и отношением сечений рассеяния электронов проволимости на ионах компонентов.

Выражение (5) представляет собой основное уравнение электромиграции [1, 2]. По отношению к моногенным растворам, где все частицы данного компонента ведут себя идентично, оно является точным и не требует каких-либо поправок.

Полная сила, действующая со стороны электрического поля на все частицы двойного раствора, равна нулю: то есть  $X_1 z_1^* + X_2 z_2^* = 0$  (условие механического равновесия,  $X_i$  — атомные доли), откуда следует полезное соотношение:

$$z_1^* / X_2 = -z_2^* / X_1.$$
 (6)

Для отношения сечений рассеяния из (5) получается:

$$\frac{\sigma_{i}}{\overline{\sigma}} = \frac{z_{i} - z_{i}^{*}}{\overline{z}} \tag{7}$$

Среднее сечение рассеяния равно  $\bar{\sigma} = X_1 \sigma_1 +$ Сравнивая с (3), мы видим, что расчеты аль-  $+ X_2 \sigma_2$ . Из данных по проводимости можно рассчитать среднее сечение  $\bar{\sigma}$ , а из данных по электромиграции - отношение сечений  $\sigma_i / \overline{\sigma}$  и далее  $\sigma_2 / \sigma_1$ .

Наиболее надежным методом исследования электромиграции является метод стационарного распределения компонентов расплава в вертикальном капилляре (СРВК). При выдержке расплава под током в течение длительного времени в образце устанавливается стационарное состояние, описываемое уравнением [1]:

$$(d\ln a_i/d\ln X_i) \frac{d\ln X_i}{dx} = \frac{eEz_i^*}{kT},$$
 (8)

где x — координата длины образца,  $a_i$  — термодинамическая активность i-го компонента, E — напряженность поля, e — элементарный заряд, k — постоянная Больцмана, а  $d\ln a_i/d\ln X_i$  — термодинамический фактор (TF). Производную от концентрации  $X_i$  по длине x вдоль капилляра находят с помощью химического, колориметрического или радиационного анализа. Если отношения сечений мало зависят от концентрации, то их можно рассчитать непосредственно из выражений:

$$z_1^* = \frac{\frac{z_1 \sigma_2}{\sigma_1} - z_2}{1 - (1 - \sigma_2 / \sigma_1) X_2} X_2$$
 и

$$z_{2}^{*} = \frac{\frac{z_{2}\sigma_{1}}{\sigma_{2}} - z_{1}}{1 - (1 - \sigma_{1} / \sigma_{2})X_{1}} X_{1}.$$
 (9)

Однако в большинстве случаев отношения  $\sigma_2/\sigma_1$  зависят от состава.

В дифракционной модели металлических растворов Фейбера—Займана суммарное сечение рассеяния  $\sigma_n = n_a \bar{\sigma}$  на атомах однокомпонентной жидкости выражается формулой [9]:

$$\sigma_n = \frac{1}{\pi} \left( \frac{m}{\hbar^2} \right)^2 n_a \left[ \frac{1}{4k_F^4} \int_0^{2k_F} |u(K)|^2 a(K) K^3 dK \right], (10)$$

где  $n_a = N/V$  — число атомов в единице объема, u(K) — форм-фактор псевдопотенциала взаимодействия ион-электрон, a(K) — структурный фактор жидкости. В случае бинарного раствора множитель  $\left|U\left(K\right)\right|^2a(K)$  под интегралом следует заменить на выражение:

$$F(K) = |V(K)|^{2} \langle a(K) \rangle =$$

$$= X_{1}^{2} u_{1}^{2} a_{11}(K) + X_{2}^{2} u_{2}^{2} a_{22}(K) +$$

$$+ 2X_{1} X_{2} u_{1} u_{2} [a_{12}(K) - 1].$$
(11)

Здесь  $X_1$  и  $X_2$  — атомные доли компонентов,  $u_1(K)$  и  $u_2(K)$  — форм-факторы псевдопотенциалов ион-электрон двух компонентов,  $a_{11}(K)$ ,  $a_{12}(K)$  и  $a_{22}(K)$  — парциальные структурные факторы для пар 11, 12 и 22.

Т. Фейбер [10] предложил определить сечения  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  через подстановки в интеграл (10):

$$F_{1}(K) = \langle a(K) \rangle =$$

$$= X_{1}u_{1}^{2}a_{11}(K) + X_{2}u_{1}u_{2}[a_{12}(K) - 1]$$
и
$$F_{2}(K) = \langle a(K) \rangle =$$

$$= X_{2}u_{2}^{2}a_{22}(K) + X_{1}u_{1}u_{2}[a_{12}(K) - 1].$$
(12)

Эти выражения удовлетворяют условию  $\bar{\sigma} = X_1 \sigma_1 + X_2 \sigma_2$ , однако очевидно, что соотношения (12) — не единственное решение. Формулы (12) в практическом плане малопригодны для расчетов, поскольку и потенциалы, и структурные факторы известны обычно с не слишком большой точностью.

Чтобы установить прямую связь проводимости с электромиграцией, достаточно найти соотношение между средним сечением рассеяния  $\bar{\sigma}$  и сечениями рассеяния атомов компонентов  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ . Для этого нужно использовать еще одно условие, относящееся к парциальным сечениям. Согласно [7, 9], вероятность рассеяния электрона определяется полным числом всех частиц раствора n. Она пропорциональна  $n\bar{\sigma}$  и является, по принятой в термодинамике терминологии, экстенсивным свойством. Факторами интенсивности служат вероятности рассеяния на данной частице. Отсюда следует, что аналогично связи интегрального свойства и парциальных свойств в термодинамике можно записать:

$$\sigma_i = \partial(n \cdot \bar{\sigma}) / \partial n_i \tag{13}$$

при постоянных  $n_j$  ( $j \neq i$ ). При этом сечения  $\sigma_i$  оказываются парциальными величинами и в случае двойной системы должны удовлетворять уравнению Гиббса—Дюгема  $X_1 d\sigma_1 + X_2 d\sigma_2 = 0$ . Касательная к графику  $\bar{\sigma}(X_2)$  в точке  $X_2$  отсекает на осях обеих ординат отрезки, равные  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ .

Если принять для проводимости металлического раствора выражения (3) и (4), а для электромиграции — выражения (5), (7) и (13), можно

ми в интегральной форме [1, 2, 4, 7, 11]:

$$\ln\left[\left(z_{1}\rho_{2}V_{2}\left(k_{F}^{2}g^{2}\right)_{2}\right)/\left(z_{2}\rho_{1}V_{1}\left(k_{F}^{2}g^{2}\right)_{1}\right)\right] = \\
= -\int_{0}^{1} \frac{z_{2}^{*}}{\bar{z}X_{1}} dX_{2}.$$
(14)

Здесь индекс 1 в левой части относится к чистому первому металлу, а индекс 2 — ко второму металлу. Индексы под интегралом означают номер компонента растворов (первый металл = первый компонент), интегрирование проводится от чистого 1-го компонента до 2-го. Отсюда можно рассчитать отношения факторов Мотта *g* в исследуемой паре металлов:

$$\frac{\left(k_F^2 g^2\right)_2}{\left(k_F^2 g^2\right)_1} = \frac{z_2 \rho_1 V_1}{z_1 \rho_2 V_2} \exp\left\{-\int_0^1 \frac{z_2^*}{z X_1} dX_2\right\}, \quad (15)$$

причем, согласно МСЭ,

$$(k_F^2)_2 / (k_F^2)_1 = \left(\frac{z_2 V_1}{z_1 V_2}\right)^{2/3}.$$

Для дальнейшего введем обозначение интеграла

$$I_1^2 = \int_0^1 \frac{z_2^*}{\bar{z}X_1} dX_2.$$

При переходе к записи уравнения Друде-Зоммерфельда (4) с поправочным коэффициентом b следует в выражениях (14), (15) заменить  $g^2$ на 1/b.

Важной частью исследования является проверка на «сшиваемость» (consistency rule). Если фактор д является функцией состояния, то данные для трех двойных систем A-B, B-C и C-Aдолжны удовлетворять условию сшиваемости  $A = (g_2 g_1)^* (g_3 / g_2)^* (g_1 / g_3) = 1$ , где факторы g равны их значениям в чистых компонентах (и, соответственно, для коэффициентов b). Этому выражению эквивалентно условие

$$I_1^2 + I_2^3 + I_3^1 = 0. (16)$$

С этой целью была исследована электромиграция более чем в 30 двойных металлических системах [2, 12]. Используя значения  $g_i/g_i$  из выражений типа (9), для треугольника

получить прямую связь между этими явления- Ag-Cu-Sn можно получить три отношения факторов g [2]:

$$A = \frac{g_{\text{Ag}}}{g_{\text{Sn}}} \frac{g_{\text{Sn}}}{g_{\text{Cu}}} \frac{g_{\text{Cu}}}{g_{\text{Ag}}} = (1.11 \pm 0.02)(0.76 \pm 0.01) \times (1.165 \pm 0.01) = 0.98 \pm 0.03$$

Соответственно для треугольника Hg-In-Tl:

$$A = \frac{g_{\text{Hg}}}{g_{\text{In}}} \frac{g_{\text{In}}}{g_{\text{Tl}}} \frac{g_{\text{Tl}}}{g_{\text{Hg}}} = 0.342 / (0.771 \times 0.448) =$$
$$= 0.991 \pm 0.030.$$

Следовательно, для этих треугольников правило сшиваемости (consistecy rule) хорошо выполняется. Это означает, что величина фактора д не зависит от способа расчета, те есть фактор д является функцией состояния, такой же, как, например, объем или плотность.

В табл. 1 приведены значения факторов сшиваемости А для ряда треугольников, рассчитанные по выражению (14). В большинстве случаев наблюдается хорошая сшиваемость. Однако для некоторых из них факторы А заметно отличаются от единицы. Сюда относятся, например, треугольники систем Na-K-Cs и Hg-Na-K. Они характеризуются высокими максимумами на изотермах электросопротивления двойных систем и большими отрицательными значениями эффективных зарядов в области сильно разбавленных растворов. Кроме того, в случае щелочных металлов точность расчетов понижена в связи с наличием инверсии электромиграции, когда небольшое значение интеграла  $I_1^2$  равно сумме двух больших величин с разнами знаками.

Как правило, эффективные заряды примесей в щелочных металлах имеют большие отрицательные значения (до –35 в растворах примесей ртути в жидком натрии). Одно из объяснений этого эффекта — образование комплексов между атомами примеси и растворителя. В случае такого комплексообразования растворы перестают быть моногенными, и свойства таких растворов - «полигенных» — должны включать параметры комплексов [1]. При этом условия сшиваемости треугольников соответствующих систем могут нарушаться.

Из табл. 1 видно, что значения истинных зарядов ионов можно выбирать по условию наилучшей сшиваемости.

Таблица 1. Проверка правила сшиваемости [2]

| Треугольник                  | A                |
|------------------------------|------------------|
| Cd-Bi-Pb                     | $1.057 \pm 0.04$ |
| Sn-Bi-Pb                     | $1.077 \pm 0.04$ |
| Cd-Sn-Bi                     | 0.99 ±0.04       |
| Ag-Cu-Sn                     | $0.98 \pm 0.03$  |
| Ag-Cu-Ge                     | $1.03 \pm 0.03$  |
| K–Na–Cs                      | $0.97 \pm 0.12$  |
| $Cd-In-Tl, z_{Tl} = 3$ всюду | 0.995            |
| Cd-In-Tl, $z_{Tl} = 5$ всюду | 1.092            |
| $Cd-In-Tl, z_{Tl}=2$ всюду   | 0.930            |
| $Hg-In-Tl, z_{Tl}=3$ всюду   | $0.991 \pm 0.03$ |

Данные по проводимости и электромиграции позволяют рассчитывать не абсолютные значения факторов g и b, а относительные. Ранее [1, 2] значение g кадмия было условно принято равным 1. Соответствующие значения моттовского фактора g и фактора b приведены в табл. 2 [2]. Факторы b возрастают с увеличением теплоты испарения единицы объема металла.

Эти результаты показывают, что расчетные значения фактора g не согласуются с исходными положениями теории Мотта. Как известно, щелочные металлы довольно хорошо описываются моделью свободных электронов. Отклонения от МСЭ у Na, K и Cs невелики [13, 14]. Однако значения g у щелочных металлов оказались значительно ниже, чем у металлов средней части Периодической системы (см. табл. 2).

Экспериментальные работы в области электромиграции в жидких расплавах были выполнены в основном в 60—70-х годах прошлого века, причем в ряде случаев были использованы недостаточно точные данные по термодинамическим свойствам и электросопротивлению растворов [2, 12]. В настоящей статье данные по электромиграции в системах щелочных металлов пересчитаны с учетом более точных термодинамических данных. С этой целью ниже рассмотрены двойные системы, образующие треугольники Na—K—Cs и Hg—Na—Cs.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Треугольник Na–K–Cs. В этом разделе рассмотрены три двойные системы: K–Na, Na–Cs и Cs–K при температуре 110 °C. На фазовой диаграмме системы K–Na имеются соединение KNa<sub>2</sub>, плавящееся с разложением при 6.6 °C, и эвтектическая горизонталь при –12.5 °C. Взаимная растворимость в твердых фазах отсутствует. На фазовой диаграмме Cs–K виден непрерывный ряд твердых растворов с глубоким минимумом на кривых ликвидус и солидус. Диаграмма системы Cs–Na похожа на K–Na: с неустойчивым соединением CsNa<sub>2</sub>.

На изотермах электросопротивления трех двойных систем видны высокие («параболические») пики в средней области концентраций [2].

Термодинамические свойства двойных систем значительно различаются. Термодинамические факторы  $TF = d \ln a_1/d \ln X_1 = d \ln a_2/d \ln X_2$  равны 1 в предельно разбавленных растворах, а в средней области концентраций при 110 °C похожи на цепные линии в системах Cs–K (TF  $\approx 0.913$  при  $X_2 = 0.7$ ) и K–Na (TF  $\approx 0.57$  при  $X_2 = 0.7$ ). Следовательно, эти растворы близки к идеальным. В системе Na–Cs отклонения от идеальности более значительны и при 110 °C TF проходят через глубокий минимум (TF  $\approx 0.2$  при  $X_1 = 0.8$ ).

Структура расплавов описывается тремя парциальными структурными факторами  $a_{11}(K)$ ,  $a_{12}(K)$  и  $a_{22}(K)$ , которые измерены для системы K—Na [15]. Высокий пик  $\rho$  является следствием большого вклада структурного фактора  $a_{12}(K)$  в рассеяние излучения при дифракции или рассеянии электронов в явлении проводимости.

По данным [2], параметр сшиваемости треугольника K—Na—Cs при 110 °C равен 0.97, однако неясна точность использованных термодинамических множителей.

На примерах этих систем можно выяснить, в частности, являются ли сечения рассеяния  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  парциальными величинами по отношению к среднему  $\bar{\sigma}(X_i)$ . В этом случае на графике зависимости  $\bar{\sigma}(X_i)$  точка максимума должна являться точкой перегиба для отношения  $\sigma_1/\sigma_2$ .

При переходе от «старых» значений ТF к новым использовали старые значения эффективных зарядов  $z_c^*$  из [16] и находили новое значение

|        | - 0     |                       | io cu             |                                 |                                      |                                     |
|--------|---------|-----------------------|-------------------|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| Металл | T, °C   | g/g <sub>Cd</sub> [2] | b/b <sub>Cd</sub> | $\Delta H_{ m subl},$ кДж/ моль | $V_{\rm mol}$ , cm <sup>3</sup> /mol | $\Delta H_{ m subl}/V,$ кДж/см $^3$ |
| Cs     | 110     | (0.31)                | (10.4)            | 75.24                           | 72.2                                 | 1.042                               |
| K      | 110     | (0.51)                | (3.84)            | 87.72                           | 42.35                                | 2.071                               |
| Na     | 250     | 0.956                 | 1.42              | 104.68                          | 24.50                                | 4.272                               |
| Te     | 500     | 0.58                  | 2.97              | 49.83                           | 22.15                                | 2.249                               |
| Hg     | 300     | 0.77                  | 1.69              | 60.88                           | 14.67                                | 4.150                               |
| Cd     | 300-500 | 1                     | 1.00              | 103.59                          | 14.07                                | 7.362                               |
| Zn     | 500     | 1.09                  | 0.84              | 119.58                          | 9.82                                 | 12.177                              |
| T1     | 350     | 1.07                  | 0.87              | 170.83                          | 18.08                                | 9.449                               |
| In     | 350     | 1.18                  | 0.72              | 232.63                          | 16.32                                | 14.254                              |
| Ga     | 300     | 1.29                  | 0.60              | 296.86                          | 11.44                                | 25.949                              |
| Al     | 580     | 1.33                  | 0.57              | 298.53                          | 10.96                                | 27.238                              |
| Pb     | 300-500 | 1                     | 1.00              | 190.26                          | 19.08                                | 9.609                               |
| Sn     | 300-500 | 1.23                  | 0.66              | 287.94                          | 16.96                                | 16.978                              |
| Ge     | 1100    | 1.58                  | 0.40              | 498.25                          | 13.2                                 | 37.746                              |
| Bi     | 300-500 | 1                     | 1.00              | 171.88                          | 20.8                                 | 8.263                               |
| Sb     | (500)   | 1.17                  | 0.73              | 240.75                          | 18.8                                 | 12.806                              |
| Ag     | 1100    | 1.38                  | 0.53              | 265.04                          | 11.36                                | 23.331                              |
| Cu     | 1100    | 1.63                  | 0.38              | 304.81                          | 7.57                                 | 40.266                              |

**Таблица 2**. Факторы g и b по кадмиевой шкале ( $g_{Cd} = 1.00$ )

$$z_{_{H}}^{*}$$
 по формуле:  $\frac{z_{_{H}}^{*}}{z_{_{C}}^{*}} = \frac{TF_{2}}{TF_{1}}$ . «Истинные» заряды

ионов были приняты равными 1. В статьях 1972 г. не указано, как вычисляли напряженность поля E. Поэтому в настоящей работе поправки на электросопротивление расплавов не вносились.

Cистема K-Nа (первый компонент - K). В [17] измерено электросопротивление расплавов K-Na при 100 °C. В [16] также измеряли величину ρ при 110 °C 4-контактным методом. Значения р при 110 °C в [16, 17] неплохо согласуются.

Термодинамические факторы TF были рассчитаны в [16] по данным [19]. При пересчете использовали данные справочника [20]. При 384 К термодинамическая активность  $a_{Na}(K)$  (далее –  $a_{2}(K)$ ) хорошо описывается выражением:

$$a_{Na}(K) = 1.4826X_2^3 - 2.8494X_2^2 + 2.3659X_2 + 0.001$$
 (17)  
 $(R^2 = 0.9999),$ 

где  $X_2$  — мольная доля натрия. Отсюда был рассчитан термодинамический множитель ТF<sub>2</sub>.

Старые и новые значения TF<sub>1</sub> и TF<sub>2</sub> приведены в табл. 3.

Эффективные заряды компонентов были измерены в [21] при 51-304 °C для нескольких растворов, а также в [16] во всем интервале составов при 110 °С методом СРВК. Концентрации компонентов вдоль капиллярных образцов находили в [16] химическим анализом. Эффективные заряды, найденные в [16], показаны на рис. 1. В сильно разбавленных растворах на основе Na или K эффективные заряды равнялись примерно -20 [22].

| Таблица 3. Пересчет данных [2, 16] для уточнения |
|--|
| расчетов в системе K-Na при 110 °C               |

| V               | Электросопро-<br>тивление | Термодинамический множитель |                      |  |
|-----------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------|--|
| X <sub>Na</sub> | ρ [17,18]                 | TF <sub>1</sub> [19]        | TF <sub>2</sub> [20] |  |
| 0               | 17.35                     | 1                           | 1                    |  |
| 0.1             | 26.25                     | 0.78                        | 0.874                |  |
| 0.2             | 34.26                     | _                           | 0.755                |  |
| 0.3             | 40.25                     | 0.64                        | 0.641                |  |
| 0.4             | 41.88                     | _                           | 0.544                |  |
| 0.5             | 41.94                     | 0.58                        | 0.478                |  |
| 0.6             | 40.20                     | _                           | 0.460                |  |
| 0.7             | 34.87                     | 0.57                        | 0.506                |  |
| 0.8             | 27.79                     | _                           | 0.630                |  |
| 0.9             | 19.03                     | 0.84                        | 0.837                |  |
| 1               | 10.13                     | 1                           | 1                    |  |

Результаты пересчетов приведены в табл. 4. Эффективные заряды в системе K-Na («новые») и отношения  $z_{\mathrm{Na}}^*/X_{\mathrm{K}}$  приведены в табл. 4 и на рис. 2. Интеграл

$$I_{\rm K}^{\rm Na} = \int_{0}^{1} \frac{z_2^*}{z X_1} dX_2$$

(второй компонент — Na) был рассчитан по новым данным табл. 4 с помощью формулы трапеций. Его величина равна  $I_{\rm K}^{\rm Na}=-0.3010$ . Без учета термодинамической поправки интеграл равен -0.2680. В [16] было получено близкое значение -0.243. Различие двух значений -0.2680 и -0.243 связано с разными способами вычисления интеграла.

Дальнейшие расчеты для этой системы выглядят следующим образом. При 110 °C  $V_1 = 47.90$  и  $V_2 = 24.8$  см<sup>3</sup>/моль,  $\rho_1 = 17.35$  и  $\rho_2 = 10.13$  мкОм/см. Далее, согласно (15),

$$\ln \left[ \frac{(10.13 \times 24.8) / (17.35 \times 47.9) \times}{\times (k_{\rm F}^2 g^2)_{\rm Na} / (k_{\rm F}^2 g^2)_{\rm K}} \right] = 0.3010.$$

Введем обозначение

$$\theta_{K}^{\text{Na}} = \left(k_{\text{F}}^{2}g^{2}\right)_{\text{Na}} / \left(k_{\text{F}}^{2}g^{2}\right)_{\text{K}} = 4.4699,$$

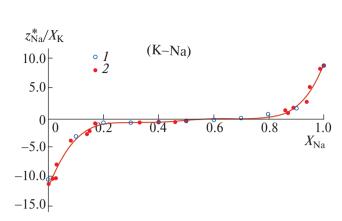
$$\left[\left(k_{\text{F}}^{2}\right)_{\text{Na}} / \left(k_{\text{F}}^{2}\right)_{\text{K}}\right]_{\text{MCA}} = \left(V_{1} / V_{2}\right)^{2/3} = 1.5509.$$

Отсюда  $g_{\rm Na}/g_{\rm K}=1.698$  и, наконец,  $b_{\rm K}/b_{\rm Na}=(g_{\rm Na}/g_{\rm K})^2=2.882.$ 

Система Cs-Na (1-й компонент — Cs). Структура расплавов исследована в [23]. Электросопротивление было измерено в [17, 24, 25], а также в [30] при 110, 150 и 200 °С. Экспертные данные по электросопротивлению серии

**Таблица 4**. Эффективные заряды в системе K—Na (старые [16] и новые)

| $X_{ m Na}$ | z <sub>Na</sub> [16] | z <sub>Na</sub> | z <sub>Na</sub> / X <sub>K</sub> | $X_{ m Na}$ | z <sub>Na</sub> [16] | z * <sub>Na</sub> | z <sub>Na</sub> */ X <sub>K</sub> |
|-------------|----------------------|-----------------|----------------------------------|-------------|----------------------|-------------------|-----------------------------------|
| 0.000       |                      |                 | -11.000                          | 0.460       | -0.29                | -0.276            | -0.511                            |
| 0.015       | -9.98                | -10.034         | -10.187                          | 0.500       | -0.16                | -0.147            | -0.294                            |
| 0.026       | -9.62                | -9.730          | -9.990                           | 0.860       | 0.23                 | 0.207             | 1.477                             |
| 0.030       | -7.36                | -7.460          | -7.691                           | 0.870       | 0.14                 | 0.127             | 0.975                             |
| 0.080       | -3.24                | -3.373          | -3.667                           | 0.890       | 0.22                 | 0.202             | 1.840                             |
| 0.140       | -2.04                | -2.211          | -2.571                           | 0.940       | 0.18                 | 0.172             | 2.875                             |
| 0.150       | -1.84                | -1.703          | -2.004                           | 0.950       | 0.28                 | 0.270             | 5.409                             |
| 0.170       | -1.0                 | -0.576          | -0.694                           | 0.986       | 0.12                 | 0.119             | 8.486                             |
| 0.330       | -0.38                | -0.403          | -0.601                           | 1.000       | 0                    | 0                 | 9.000                             |
| 0.400       | -0.31                | -0.311          | -0.519                           | _           | _                    | _                 | _                                 |



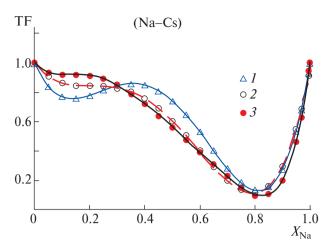
**Рис. 1.** Отношения  $z_{\text{Na}}^*/X_{\text{K}}$  : I-[16], 2- настоящая работа.

двойных систем щелочных металлов приведены в [18]. В системе Cs—Na форма изотерм — параболическая с максимумом при 60 ат.% Cs.

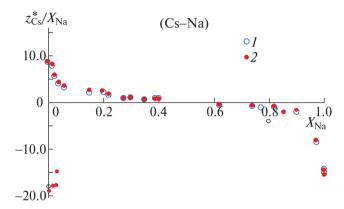
Термодинамические свойства расплавов измеряли в [26-29]. Термодинамические множители ТF были рассчитаны в [30] по теплоте смешения и фазовой диаграмме. Они приведены в табл. 5. Кроме того, мы рассчитали ТF при 110 °C по данным работ [26, 27] и справочника [18]. Результаты этих расчетов показаны на рис. 2. Значения TF разных работ заметно различаются. Мы выбрали для расчетов данные [26] (табл. 5). Этот термодинамический множитель аппроксимируется выражением  $(X_2 -$  мольная доля Na):

$$d\ln a_2 / d\ln X_2 = 69.67 X_2^6 - 188.81 X_2^5 + + 201.38 X_2^4 - 103.45 X_2^3 + 23.531 X_2^2 - - 2.3395 X_2 + 1.0035.$$
 (18)

Электромиграция в системе Cs—Na была исследована во всем интервале составов при температурах 110, 150 и 200 °С методом СРВК, а также по изменению сопротивления металла в капилляре [30]. Оба метода дают близкие результаты. В системе Cs—Na наблюдается инверсия направления электромиграции вблизи состава ~50% Na. В интервале 40—60 ат. % компонентов эффективные заряды очень малы. «Новые» значения эффективных зарядов z рассчитаны ниже с учетом термодинамических данных [26]. Результаты приведены в табл. 6. Отношения  $z_{\rm Na}^*/X_{\rm Cs}$  даны в таблице и на рис. 3.



**Рис. 2.** Термодинамические множители ТF: I -по данным [30], 2 -по [18], 3 -по [26].



**Рис. 3.** Отношения  $z_{\text{Na}}^*/zX_{\text{Csa}}$  при 110 °C: 1 — данные [30], 2 — настоящая работа.

**Таблица 5**. Пересчет данных [2, 30] для системы Cs—Na при 110 °C

|                   | Электросопро- | Термодинамический |                 |  |
|-------------------|---------------|-------------------|-----------------|--|
| V                 | тивление      | множитель         |                 |  |
| $X_{\mathrm{Na}}$ | o [10]        | TF <sub>1</sub>   | TF <sub>2</sub> |  |
|                   | ρ [18]        | [30]              | по [26]         |  |
| 0                 | 45.47         | 1                 | 1.0000          |  |
| 0.1               | 85.20         | 0.75              | 0.9341          |  |
| 0.2               | 125.30        | 0.77              | 0.8996          |  |
| 0.3               | 153.52        | 0.89              | 0.8423          |  |
| 0.4               | 164.86        | 0.85              | 0.7338          |  |
| 0.5               | 159.45        | 0.7               | 0.5717          |  |
| 0.6               | 140.65        | 0.5               | 0.3789          |  |
| 0.7               | 113.26        | 0.32              | 0.2045          |  |
| 0.8               | 81.62         | 0.18              | 0.1230          |  |
| 0.9               | 47.81         | 0.25              | 0.2351          |  |
| 0.95              | 28.90         | 0.48              | 0.4020          |  |
| 1                 | 10.13         | 1                 | 1               |  |

|             | I I                     | 1 ' '             | `                                      | 1           | /                       |                  |  |
|-------------|-------------------------|-------------------|--|-------------|-------------------------|------------------|--|
| $X_{ m Na}$ | $z_{\text{Na}}^{*}[30]$ | z <sub>Na</sub> * | $z_{\text{Na}}^*/\bar{z}X_{\text{Cs}}$ | $X_{ m Na}$ | $z_{\text{Na}}^{*}[30]$ | z* <sub>Na</sub> | $z_{\text{Na}}^*/\bar{z}X_{\text{Cs}}$ |
| 0           | -8.9                    | -9.000            | 9.000                                  | 0.40        | -0.57                   | -0.483           | -0.81                                  |
| 0.014       | -7.86                   | -8.162            | 8.278                                  | 0.50        | _                       | _                | _                                      |
| 0.025       | -5.50                   | -5.836            | 5.986                                  | 0.60        | _                       | ~0.01            | ~0.01                                  |
| 0.04        | -3.89                   | -4.250            | 4.427                                  | 0.62        | 0.15                    | 0.113            | 0.296                                  |
| 0.06        | -3.05                   | -3.456            | 3.676                                  | 0.74        | 0.169                   | 0.139            | 0.536                                  |
| 0.10        | _                       | -3.04             | 3.38                                   | 0.77        | 0.215                   | 0.177            | 0.768                                  |
| 0.15        | -1.89                   | -2.299            | 2.704                                  | 0.82        | 0.145                   | 0.107            | 0.593                                  |
| 0.20        | -1.78                   | -2.093            | 2.617                                  | 0.90        | 0.200                   | 0.148            | 1.477                                  |
| 0.22        | -1.32                   | -1.515            | 1.943                                  | 0.97        | 0.255                   | 0.238            | 7.926                                  |
| 0.275       | -0.77                   | -0.811            | -1.12                                  | 0.985       | 0.303                   | 0.370            | 24.88                                  |
| 0.30        | -0.71                   | -0.816            | -1.17                                  | 0.997       | 0.043                   | 0.043            | 14.33                                  |
| 0.35        | -0.53                   | -0.488            | -0.75                                  | 0           | 0                       | 0.000            | 15.35                                  |
| 0.39        | -0.55                   | -0.474            | -0.78                                  | _           | _                       | _                | _                                      |

**Таблица 6**. Эффективные заряды в системе Cs-Na («старые» и новые)

График очень похож на аналогичную зависимость для системы K—Na.

Интеграл  $I_{\text{Cs}}^{\text{Na}} = \int_{0}^{1} \frac{z_{2}^{*}}{zX_{1}} dX_{2}$  от функции  $z_{\text{Na}}^{*} / zX_{\text{Cs}}$  в пределах от  $X_{\text{Na}} = 0$  до 1 рассчитывали методом трапеций. Он равен  $I_{\text{Cs}}^{\text{Na}} = 0.2170$  (по данным [30] получается  $I_{\text{Cs}}^{\text{Na}} = 0.2330$ , а при использовании TF, рассчитанного по данным [18], получается  $I_{\text{Cs}}^{\text{Na}} = 0.3006$ ). Отсюда по формуле (14) при 110 °C находим (1-й компонент — Cs):  $V_{1} = 74.10$  и  $V_{2} = 24.8$  см³/моль,  $\rho_{1} = 45.47$  и  $\rho_{2} = 10.13$  мкОм/см. Далее:  $\ln\left(\theta_{\text{Cs}}^{\text{Na}} 10.13 \times 24.8 / 45.47 / 74.1\right) = -0.2170$ .  $\theta_{\text{Cs}}^{\text{Na}} = 10.80$  (в [30]  $\theta_{\text{Cs}}^{\text{Na}} = 13.80$ ). Кроме того,  $\left[\theta_{\text{Cs}}^{\text{Na}}\right]$  *FEM* = (74.1/24.8) $^{2/3} = 2.0745$ . В итоге  $g_{\text{Na}}$  / $g_{\text{Cs}} = (10.80/2.0745)^{1/2} = 2.281$  и  $b_{\text{Cs}}/b_{\text{Na}} = 2.281^{2} = 5.204$ .

В [2] получено  $g_{\rm Na}/g_{\rm Cd}=0.84$ . Отсюда, по кадмиевой шкале,  $g_{\rm Cs}/g_{\rm Cd}=(g_{\rm Na}/g_{\rm Cd})(g_{\rm Cs}/g_{\rm Na})=0.2864$ . Наконец,  $b_{\rm Cs}/b_{\rm Cd}=(1/0.2864)^2=12.19$ .

Система Сs—К (1-й компонент — Сs). Структура расплавов исследована в [31, 32]. Электросопротивление было найдено в [24, 25, 33], а также в [30] при 110, 150 и 200 °С. Экспертные данные по электросопротивлению приведены в [18] (табл. 7). В системе Сs—К форма изотерм — параболическая с максимумом при ~70 ат. % Сs. Данные [18, 30] в целом близки, но с небольшим

завышением сопротивления в [30] вблизи максимума.

Термодинамические свойства расплавов были измерены в [32, 34], а также рассчитаны псевдопотенциальным методом в [35]. Согласно [32], система ведет себя как почти идеальная. Термодинамические множители рассчитаны в [30] приближенно по теплоте смешения и фазовой диаграмме. Они приведены в табл. 7. Ниже эти множители для температуры  $110~^{\circ}$ С пересчитаны по данным [18]. Термодинамические множители аппроксимируются выражением ( $x = X_K$ ):

$$d\ln a_K / d\ln x = 24.036x^5 - 69.596x^4 +$$

$$+70.082x^3 - 27.888x^2 + 3.3679x + 0.9953, (19)$$

$$(R^2 = 0.9904)$$

Результаты этих расчетов также приведены в табл. 7.

Из рис. 4 видно, что отклонения от идеальности в системе Cs—К весьма невелики, а старые и новые данные очень близки. Интеграл

$$I_{\text{Cs}}^{\text{K}} = \int_{0}^{1} \frac{z_{2}^{*}}{zX_{1}} dX_{2}$$

(второй компонент - K) от функции  $z_{\mathrm{K}}^*/zX_{\mathrm{Cs}}$  в пределах от  $X_{\mathrm{K}}=0$  до 1, рассчитанный

по данным табл. 8 и по формуле трапеций, ра- Таблица 7. Пересчет данных [2, 30] для системы вен  $I_{Cs}^{K} = 0.1944$ . Расчет по данным [30] приво- Cs-K при 110 °C дит к значению 0.1237 (в [30] получено 0.123). Далее, при 110 °C  $V_1 = 74.10$  и  $V_2 = 47.9$  см<sup>3</sup>/моль,  $\rho_1 = 45.47$  и  $\rho_2 = 17.35$  мкОм/см. Считаем по уравнению (14):  $\ln \left[ \theta_{Cs}^{K} \frac{17.3547.9}{45.4774.1} \right] = -0.1944,$  $\theta_{\text{Cs}}^{\text{K}} = 3.3380, \left[\theta_{\text{Cs}}^{\text{K}}\right] FEM = (74.1/47.9)^{2/3} = 1.3376,$   $g_{\text{K}}/g_{\text{Cs}} = (3.3380/1.3376)^{1/2} = 1.580$  и  $b_{\text{K}}/b_{\text{Cs}} =$  $= 1/1.580^2 = 0.4007$ . По данным для системы  $Cs-Na\ g_{Cs}\ /g_{Cd}=0.2864.$  Отсюда:  $g_{K}/g_{Cd}=(g_{K}/g_{Cs})_{*}$  $*g_{\text{Cs}}/g_{\text{Cd}} = 1.7427 \times 0.2864 = 0.4991 \text{ M } b_{\text{K}}/b_{\text{Cd}} =$  $= 1/0.4991^2 = 4.014.$ 

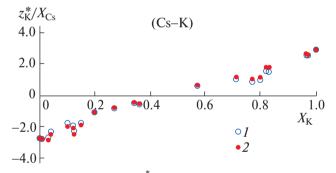
Проверка сшиваемости треугольника Cs-Na-K. Проверим сшиваемость треугольниκα Cs-Na-K:  $A = (g_K/g_{Na}) \times (g_{Na}/g_{Cs}) \times (g_{Cs}/g_K) =$  $(1/1.6977) \times 2.281/1.580 = 0.850$ . Эта величина заметно отличается от единицы. Второй способ – проверка уравнения (16):  $I_{\rm K}^{\rm Na}+I_{\rm Na}^{\rm Cs}+I_{\rm Cs}^{\rm K}=-0.301+0.2170+0.1944=0.110.$ 

Эта сумма также заметно отличается от нуля, то есть сшиваемость треугольника K-Na-Cs невысока. Без учета сделанных в настоящей работе термодинамических поправок расчеты дают  $A = 0.97 \pm 0.12$  [2]. Причина отклонений от правила сшиваемости заключается, видимо, в пониженной точности расчетов в системах с инверсией направления электромиграции. Значение интегралов  $I_1^2$  равно сумме двух вкладов с разными знаками (например, в случае Na-Cs: 0.2170 = 1.1120 - 0.895), что обуславливает значительную величину ошибки расчета.

*Треугольник Hg–K–Na.* Данные о сшиваемости этого треугольника можно найти в монографии [2]. При температуре 110 °C отношение  $g_{\rm K}/g_{\rm Na} =$ =0.61, а при 250 °C отношения  $g_{\rm Hg}/g_{\rm K}=1.52$  $u g_{Na}/g_{Hg} = 1.043$ . Если принять, что отношения  $g_2/$  $g_1$  слабо зависят от температуры, то тогда характеристика сшиваемости  $A = (g_K/g_{Na}) \times (g_{Hg}/g_K) \times$  $\times (g_{\rm Na}/g_{\rm Hg}) = 0.96$  близка к единице, так что в этом треугольнике сшиваемость неплохая, несмотря на то что во всех трех системах наблюдается инверсия направления электромиграции.

*Система Hg–Na*. На фазовой диаграмме этой системы видно несколько интерметаллидов: NaHg<sub>4</sub>, NaHg<sub>2</sub>, Na<sub>7</sub>Hg<sub>8</sub>, NaHg, Na<sub>3</sub>Hg<sub>2</sub>, Na<sub>5</sub>Hg<sub>2</sub> и Na<sub>3</sub>Hg. Самое устойчивое соединение – NaHg<sub>2</sub> плавится при 353 °C. Структура расплавов исследована в [36]. В этих расплавах наблюдаются сильные отклонения от термодинамической

| V                | Электросопро-<br>тивление | Термодинамический множитель |                            |  |  |  |  |
|------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|--|--|--|--|
| $X_{\mathrm{K}}$ | ρ [18]                    | TF <sub>1</sub> [30]        | ТF <sub>2</sub><br>по [18] |  |  |  |  |
| 0                | 45.47                     | 1                           | 1                          |  |  |  |  |
| 0.1              | 53.00                     | 0.999                       | 1.099                      |  |  |  |  |
| 0.2              | 57.84                     | 0.988                       | 1.026                      |  |  |  |  |
| 0.3              | 59.94                     | 0.970                       | 0.888                      |  |  |  |  |
| 0.4              | 59.52                     | 0.950                       | 0.822                      |  |  |  |  |
| 0.5              | 56.79                     | 0.931                       | 0.861                      |  |  |  |  |
| 0.6              | 51.97                     | 0.917                       | 0.965                      |  |  |  |  |
| 0.7              | 45.29                     | 0.913                       | 1.063                      |  |  |  |  |
| 0.8              | 36.96                     | 0.923                       | 1.096                      |  |  |  |  |
| 0.9              | 27.20                     | 0.951                       | 1.050                      |  |  |  |  |
| 1                | 16.22                     | 1.000                       | 1.000                      |  |  |  |  |



**Рис. 4.** Отношения  $z_{K}^{*} / zX_{Cs}$  при 110 °C: 1 - данные [30], 2 – настоящая работа.

идеальности. Электромиграцию в расплавах исследовали неоднократно. Примесь Na в Hg мигрирует к аноду [37]. Р. Креманн [38] обнаружил при 240 °C явление инверсии вблизи 15 ат. % Nа.

Дракин С.И. и др. [39] изучали электромиграцию примеси Hg в Na методом стационарного распределения в спиральных капиллярах при 110 °C, однако в этой работе играла роль конвекция [40]. В сплаве Na с 0.5 ат. % Нg исследована электромиграция при 154 °C [41] ( $z^*_{Hg} = -50$ ). В работах [40, 42] изучена температурная зависимость электромиграции примесей Na и Hg; при 0.87 и 4.08 ат. % Na  $z^*_{Na}$  при нагревании меняет знак с минуса на плюс при 290 °C.

| $X_{\mathrm{K}}$ | z <sub>K</sub> [30] | $z_{\mathrm{K}}^{*}$ | $z_{\rm K}^*/\bar{z}X_{\rm Cs}$ | $X_{\mathrm{K}}$ | z <sub>K</sub> [30] | $z_{\mathrm{K}}^{*}$ | $z_{\rm K}^*/\bar{z}X_{\rm Cs}$ |
|------------------|---------------------|----------------------|---------------------------------|------------------|---------------------|----------------------|---------------------------------|
| 0                | -2.710              | -2.741               | -2.741                          | 0.36             | -0.345              | -0.333               | -0.521                          |
| 0.006            | -2.710              | -2.822               | -2.839                          | 0.57             | 0.295               | 0.318                | 0.739                           |
| 0.03             | -2.560              | -2.915               | -3.005                          | 0.71             | 0.310               | 0.380                | 1.311                           |
| 0.04             | -2.160              | -2.525               | -2.630                          | 0.77             | 0.210               | 0.264                | 1.350                           |
| 0.1              | -1.560              | -1.949               | -2.166                          | 0.8              | 0.210               | 0.265                | 1.050                           |
| 0.12             | -1.630              | -2.032               | -2.309                          | 0.82             | 0.290               | 0.366                | 1.600                           |
| 0.125            | -1.930              | -2.401               | -2.744                          | 0.83             | 0.270               | 0.340                | 1.590                           |
| 0.15             | -1.450              | -1.774               | -2.087                          | 0.965            | 0.092               | 0.105                | 2.640                           |
| 0.2              | -0.842              | -0.974               | -1.217                          | 0.97             | 0.078               | 0.089                | 2.630                           |
| 0.27             | -0.575              | -0.605               | -0.828                          | 1                | 0                   | 0                    | 2.640                           |
| 0.34             | -0.280              | -0.274               | -0.415                          | _                | _                   | _                    | _                               |

**Таблица 8.** Эффективные заряды в системе Cs–K («старые» [30] и новые)

Электросопротивление расплавов Na-Hg исследовали в работах [42-46]. Значения р чистых компонентов при 250 °C приведены в [47, 48]. Для растворов, богатых натрием, наблюдается разброс данных. В [43] изотерма электросопротивления измерена при 350 °C. В интервале от 22 до 47 ат. % Na система двухфазна, с выпадением соединения NaHg<sub>2</sub>. Л.И. Аксенова [49] также исследовала явления переноса в расплавах Hg-Na при 250 °C. Электросопротивление ρ определяли капиллярным методом (см. табл. 9), а электромиграцию - методом СРВК и капиллярно-резервуарным методом. Для сравнения результатов данные [43] пересчитаны нами приближенно на температуру 250 °C. С этой целью значения р на изотерме работы [43] были уменьшены на  $\Delta \rho = -14.9 +$  $+ 11.45 X_{\text{Na}}$  мкОм/см, чтобы получить согласие с опытом для чистых компонентов. Найденные значения р из [49] хорошо согласуются с пересчитанными данными [43]. Далее в расчетах использованы данные [43].

Термодинамический множитель был рассчитан по данным справочника [20] при 673 К. Таблица значений  $\ln \gamma_{\rm Hg}$  была аппроксимирована полиномом 5-й степени:

$$ln\gamma_{Hg} = 52.997x^5 - 142.64x^4 + 120.28x^3 - -29.035x^2 + 4.4649x - 6.0519$$

$$(R^2 = 0.9995)$$
(20)

Здесь  $x = X_{Hg}$ . Далее рассчитаны коэффициенты активности при 523 К по приближенной формуле  $T_2(\ln \gamma)_{T2} = T_1(\ln \gamma)_{T1}$  и найдены значения множителя ТF (см. табл. 9). Они довольно близки к использованным в [49].

Эффективные заряды Na, найденные в [49] («старые»), и новые приведены в табл. 10 и на рис. 5. Они пересчитаны с учетом термодинамических данных [20]. По этим зарядам найдены значения функции  $z_2^*$  /  $zX_1$  и рассчитан интеграл

$$I_1^2 = \int_0^1 \frac{z_2^*}{z X_1} dX_2$$

(2-й компонент — Na). В итоге методом трапеций получено  $I_1^2 = 1.953$ . При учете значений  $z^*$  из [49] (без поправки) этот интеграл равен 1.831. В [49] приведено значение 1.595. Последние два числа различаются из-за разных способов вычисления интеграла  $I_1^2$ .

Далее, при 250 °C  $V_1 = 15.44$  и  $V_2 = 25.78$  см<sup>3</sup>/моль [48],  $\rho_1 = 120.6$  и  $\rho_2 = 14.85$  мкОм/см [47]. Считаем по формуле (14):

$$ln\bigg[\theta_{Hg}^{Na}\frac{14.85{\times}25.78}{120.6{\times}15.44}\bigg] = -1.953, \theta_{Hg}^{Na} = 0.6899.$$

Далее,

$$\left[\theta_{\rm Hg}^{\rm Na}\right] FEM = \left(1 \ / \ 25.78 \ / \ 2 \times 15.44\right)^{2/3} = \ 0.4476.$$

Отсюда  $g_{\text{Na}}/g_{\text{Hg}}=(0.6899/0.4476)^{1/2}=1.2415$  и  $b_{\text{Na}}/b_{\text{Hg}}=1/1.2415^2=0.6488$ . Если провести тем же методом трапеций расчеты непосредственно по данным [49], получается

$$\ln\!\left[\theta_{\rm Hg}^{\rm Na}\,\frac{14.85{\times}25.78}{120.6{\times}15.44}\right] = -1.831 \mathrm{u}\;g_{\rm Na}/g_{\rm Hg} = 1.3196.$$

Система Hg—K. Эта система похожа на предыдущую. В твердом состоянии K и Hg образуют интерметаллиды  $KHg_8$ ,  $KHg_4$ ,  $KHg_3$ ,  $KHg_2$ , KHg. Наиболее устойчивое соединение  $KHg_2$  плавится при 270 °C. При 250 °C в области 29—40 ат. % K система двухфазна из-за выпадения твердой фазы  $KHg_2$ . Структура расплавов исследована в [36].

Электросопротивление расплавов изучено в работах [43, 49—52]. Изотермы  $\rho$  имеют параболическую форму. В [50] измерено электросопротивление жидких сплавов с содержанием ртути от 0 до 10 ат. %. Данные работ [49, 50] хорошо согласуются в указанном интервале. При  $0 < X_{\rm K} < 0.6$  имеет место согласие данных [43, 49]. На участке  $X_{\rm K} > 0.7$  в работе [49] данных недостаточно. Поэтому ниже приняты данные из [43] на всей изотерме 250 °C.

«Старые» значения ТF приведены в [49], а новые рассчитаны ниже по данным справочника [20] при 327 °С. Эти данные хорошо аппроксимируются полиномом ( $x = X_{Hg}$ ):

$$\ln(\gamma_{Hg}) = 6.3181x^6 - 9.5981x^5 - 44.113x^4 + 80.54x^3 - 28.722x^2 - 0.423x - 4.0115$$

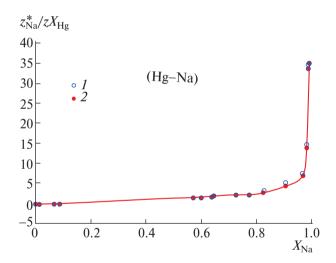
$$(R^2 = 0.9992).$$

Далее эти величины были пересчитаны на температуру 523 К = 250 °С по формуле:  $T_1 \ln(\gamma_1)_{T1} = T_2 \ln(\gamma_1)_{T2}$ , рассчитан TF при 250 °С. Он проходит через высокий максимум (TM = 11.2) при  $X_{\rm Hg} = 0.76$  и через глубокий минимум (TM = 0.219) при  $X_{\rm Hg} = 0.20$  (см. табл. 11). Множитель в [49] отличается отсутствием этого минимума.

Электромиграцию примесей К в Нg исследовали в работах [37, 38, 49, 52]. В системе Нg—К наблюдается инверсия ЭП при 11—14 ат. % К [2, 38]. Измерения при 250 °С в области 29—40 ат. % К провести нельзя из-за выпадения твердой фазы. Л.И. Аксенова и др. [2, 49] исследовали электромиграцию в расплавах Нg—К при 250 °С аналогично системе Na—Hg. Эффективные заряды, полученные в [49], показаны

**Таблица 9**. Пересчет данных [2, 30] для расчетов в системе Hg—Na при 250 °C

| V           | Электросо-противление | Термодина<br>множ    | имический<br>итель         |
|-------------|-----------------------|----------------------|----------------------------|
| $X_{ m Na}$ | ρ [43]                | TF <sub>1</sub> [49] | ТF <sub>2</sub><br>по [20] |
| 0.0         | 120.6                 | 1                    | 1.000                      |
| 0.1         | 120.5                 | 3.97                 | 3.780                      |
| 0.2         | 115.5                 | 6.28                 | 6.515                      |
| 0.3         | 109.8                 | _                    | 8.700                      |
| 0.4         | 115.9                 | _                    | 9.204                      |
| 0.5         | 124.3                 | 7.95                 | 8.001                      |
| 0.6         | 130.6                 | 5.97                 | 5.756                      |
| 0.7         | 129.3                 | 3.5                  | 3.417                      |
| 0.8         | 119.8                 | 1.7                  | 1.809                      |
| 0.9         | 89.0                  | 1                    | 1.222                      |
| 1.0         | 14.85                 | 1                    | 1.000                      |



**Рис. 5.** Зависимость от состава величины  $z^*_{\rm Na}/zX_{\rm Hg}$  при 250 °C: I-[49], 2- настоящая работа.

в табл. 12. Эти заряды пересчитаны с учетом новых ТF, и по ним рассчитан методом трапеций интеграл  $I_{\rm Hg}^{\rm K}=1.6108$ . С учетом зарядов, приведенных в [49], но без поправок интеграл равен 2.201. В [49] приведено значение 1.78. Различие этих чисел объясняется разными способами вычисления интегралов.

Зависимость эффективных зарядов от концентрации в системе Hg–K показана на рис. 6. Эти

|             |                      | _                |  |             | ·                    |                      |   |
|-------------|----------------------|------------------|--|-------------|----------------------|----------------------|---|
| $X_{ m Na}$ | z <sub>Na</sub> [49] | z* <sub>Na</sub> | $z_{\mathrm{Na}}^{*}/$ $\overline{z}X_{\mathrm{Hg}}$ | $X_{ m Na}$ | z <sub>Na</sub> [49] | ₹<br>Z <sub>Na</sub> | $\frac{z_{\mathrm{Na}}^{*}}{\overline{z}X_{\mathrm{Hg}}}$ |
| 0.000       | -0.43                | -0.429           | -0.2147  | 0.730       | 0.710                | 0.704                | 2.0537  |
| 0.0135      | -0.731               | -0.717           | -0.3657  | 0.780       | 0.564                | 0.595                | 2.2175  |
| 0.066       | -0.566               | -0.538           | -0.2980  | 0.830       | 0.528                | 0.598                | 3.0073  |
| 0.067       | -0.696               | -0.662           | -0.3671  | 0.910       | 0.417                | 0.506                | 5.1585  |
| 0.088       | -0.622               | -0.593           | -0.3400  | 0.974       | 0.179                | 0.200                | 7.6121  |
| 0.575       | 0.828                | 0.799            | 1.3190   | 0.988       | 0.166                | 0.177                | 14.5810   |
| 0.605       | 0.783                | 0.745            | 1.3527   | 0.994       | 0.202                | 0.209                | 34.5740   |
| 0.644       | 0.741                | 0.700            | 1.4508   | 1.000       | 0.000                | 0.000                | 35.0000   |
| 0.650       | 0.910                | 0.861            | 1.8218   | _           | _                    | _                    | _   |

Таблица 10. Эффективные заряды в системе Hg-Na («старые» [49] и новые)

**Таблица 11.** Пересчет данных [2, 49] для системы Hg—K при 250 °C

| V                | Электросопро-<br>тивление | Термодинамический множитель |                            |  |
|------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|--|
| $X_{\mathrm{K}}$ | ρ [43]                    | TF <sub>1</sub> [49]        | ТF <sub>2</sub><br>по [20] |  |
| 0.0              | 119.4                     | 1                           | 1.000                      |  |
| 0.05             | 150.7                     | _                           | 3.21                       |  |
| 0.1              | 166.0                     | 4.60                        | 7.04                       |  |
| 0.2              | 182.0                     | 9.20                        | 10.80                      |  |
| 0.3              | 202.1                     | 11.70                       | 10.71                      |  |
| 0.4              | 226.7                     | _                           | 8.37                       |  |
| 0.5              | 242.5                     | 4.51                        | 5.24                       |  |
| 0.6              | 237.0                     | 2.14                        | 2.43                       |  |
| 0.7              | 205.8                     | 1.72                        | 0.666                      |  |
| 0.8              | 154.1                     | 1.41                        | 0.146                      |  |
| 0.9              | 92.5                      | 1                           | 0.549                      |  |
| 0.95             | 59.9                      | 1                           | 0.844                      |  |
| 1.0              | 25.1                      | 1                           | 1.000                      |  |

зависимости  $z^*$  в системах Na-Hg и Hg-K аналогичны.

Далее, при 250 °C:  $V_1 = 15.44$  и  $V_2 = 49.92$  см<sup>3</sup>/моль [48],  $\rho_1 = 120.6$  и  $\rho_2 = 25.35$  мкОм/см [47]. Считаем по (14):

$$\ln \left[ \theta_{\text{Hg}}^{\text{K}} \frac{2 \times 25.35 \times 49.92}{120.6 \times 15.44} \right] = -1.6108, \ \theta_{\text{Hg}}^{\text{K}} = 0.1469.$$

 $\left[\theta_{\rm Hg}^{\rm K}\right]FEM=(1/49.92/2\times15.44)^{2/3}=0.2881.$  Отсюда  $g_{\rm K}/g_{\rm Hg}=(0.14695/0.2881)^{1/2}=0.7142$  и  $b_{\rm K}/b_{\rm Hg}==1/0.7142^2=1.9605.$ 

Проверка сшиваемости данных для треугольника Hg-Na-K. Выше приведены значения  $g_{\rm Na}/g_{\rm K}=1.698$  при 110 °C,  $g_{\rm Na}/g_{\rm Hg}=1.2415$  при 250 °C и  $g_{\rm K}/g_{\rm Hg}=0.7142$  при 250 °C. Отсюда  $A=(1/1.698)\times1.2415/0.7142=1.024$ . Сшиваемость очень хорошая. Второй способ проверки дает:

$$I_{\rm K}^{\rm Na} + I_{\rm Na}^{\rm Hg} + I_{\rm Hg}^{\rm K} =$$

$$= -0.301 + 1.953 - 1.6108 = 0.041.$$

Этот результат также выглядит хорошо.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

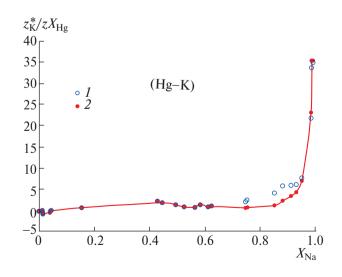
Хорошая сшиваемость треугольника Hg—Na—K позволяет сделать следующие выводы: 1) растворы трех исследованных систем ведут себя как моногенные; 2) подтверждается трактовка сечений рассеяния электронов на ионах компонентов как парциальных величин по отношению к среднему сечению рассеяния на частицах раствора; 3) не видно признаков комплексообразования в растворах. Плохая сшиваемость треугольника K—Na—Cs связана

| табинца 12. Эффективные заряды в системе ну к («старыс» [47] и новые) |                          |                    |                                 |                  |                          |                      |                                 |
|---|--------------------------|--------------------|---------------------------------|------------------|--------------------------|----------------------|---------------------------------|
| $X_{\mathrm{K}}$  | $z_{\mathrm{K}}^{*}[49]$ | $z_{\mathrm{K}}^*$ | $z_{\rm K}^*/\bar{z}X_{\rm Hg}$ | $X_{\mathrm{K}}$ | $z_{\mathrm{K}}^{*}[49]$ | $z_{\mathrm{K}}^{*}$ | $z_{\rm K}^*/\bar{z}X_{\rm Hg}$ |
| 0   | -0.7731                  | -0.7731            | -0.3866                         | 0.63             | 0.4229                   | 0.3951               | 0.7795                          |
| 0.013   | -0.4555                  | -0.5856            | -0.2986                         | 0.755            | 0.5646                   | 0.1251               | 0.4102                          |
| 0.015   | -1.3133                  | -1.7825            | -0.9116                         | 0.76             | 0.6947                   | 0.1440               | 0.4839                          |
| 0.042   | -0.6387                  | -1.1119            | -0.5928                         | 0.86             | 0.6349                   | 0.1575               | 0.9870                          |
| 0.045   | -0.3608                  | -0.6269            | -0.3358                         | 0.89             | 0.6921                   | 0.2549               | 2.0880                          |
| 0.16  | 0.6195                   | 0.7224             | 0.4674                          | 0.92             | 0.4983                   | 0.2769               | 3.2050                          |
| 0.45  | 1.3689                   | 1.4135             | 1.6580                          | 0.94             | 0.3766                   | 0.2721               | 4.2790                          |
| 0.5   | 0.8200                   | 0.8761             | 1.1681                          | 0.96             | 0.3154                   | 0.2848               | 6.847                           |
| 0.53  | 0.4434                   | 0.4809             | 0.6961                          | 0.994            | 0.1316                   | 0.1388               | 23.00                           |
| 0.57  | 0.3470                   | 0.3749             | 0.6096                          | 0.997            | 0.1014                   | 0.1064               | 35.36                           |
| 0.59  | 0.6880                   | 0.7265             | 1.2566                          | 1                | 0.0000                   | 0.0000               | 35.36                           |
| 0.62  | 0.3218                   | 0.3138             | 0.5985                          | _                | _                        | _                    | _                               |

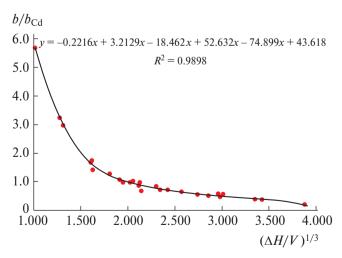
**Таблица 12.** Эффективные заряды в системе Hg-K («старые» [49] и новые)

**Таблица 13.** Значения факторов *g* и *b* 

| Me | $g/g_{ m Cd}$ | $b/b_{ m Cd}$ | b         |
|----|---------------|---------------|-----------|
|    |               |               |           |
| Na | 0.956         | 1.094         | 0.37      |
| K  | 0.556         | 3.235         | 1.10      |
| Cs | 0.35-0.42     | 8.16-5.67     | 2.77-1.93 |
|    |               |               |           |



**Рис. 6.** Зависимость от состава величины  $z^*_{\rm K}/zX_{\rm Hg}$  при 250 °C: I- [49], 2- настоящая работа.



**Рис. 7.** Зависимость фактора b от теплоты испарения единицы объема металла  $\Delta H/V$ , кДж/см<sup>3</sup>.

с тем, что точки инверсии находятся вблизи концентраций 50 ат. % и ошибки расчета интегралов велики. В настоящей работе получены значения факторов g и b щелочных металлов (табл. 13).

На рис. 7 показана зависимость фактора  $b/b_{\rm Cd}$  от теплоты испарения единицы объема металла (в кДж/см³). Если приведенная выше трактовка фактора верна, то максимальное значение b у Сs должно быть близко к 2, и в этом случае  $2/b_{\rm Cd} \approx 5.8$ , так что  $b_{\rm Cd} \approx 0.34$ . Следовательно, для расчета абсолютных значений b все отношения  $b/b_{\rm Cd}$  из табл. 2 следует умножить на 0.34.

Из таблицы выше видно, что только у Сs и K абсолютная величина фактора 1 < b < 2, а у остальных b < 0.6. Следовательно, у большинства металлов длина свободного пробега гораздо меньше, чем дает теория Друде—Зоммерфельда ( $L = bL_{\rm DS}$ ). Соответственно фактические сечения рассеяния  $\sigma = \sigma_{\rm DS}/b$ , так что  $\sigma > \sigma_{\rm DS}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Белащенко Д.К.* Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках. М.: Атомиздат, 1970.
- 2. *Белащенко Д.К.* Исследование расплавов методом электропереноса. М.: Атомиздат, 1974.
- 3. *Belashchenko D.K.* On the Relationship between Electrical Conductivity and Electromigration in Liquid Metals.
  - DOI: 10.20944/preprints202305.1446.v1
- Belashchenko D.K. // Dynamics. 2023. V. 3. P. 405–424. https://doi.org/10.3390/
- 5. *Mott N.F.* Electrons in Disordered Structures. 1967.
- 6. Mott N.F. // Phil. Mag. 1966. V. 13. P. 989-1014.
- 7. *Белащенко Д.К., Гущина Е.И.* // ФММ. 1970. Т. 30. № 2. С. 295.
- 8. Verhoeven J. // Metall. Rev. 1963. V. 8. P. 311.
- 9. Faber T.E., Ziman J.M. // Phil. Mag. 1965. V. 11. P. 153.
- 10. Faber T.E. Private communication.
- 11. *Belashchenko D.K.* The Use of Electrotransport for the Study of Metallic and Semiconducting Melts // Int. Conf. "Atomic Transport in Solids and Liquids". Ed. A. Lodding and T. Lagerwall. 1971. P. 173.
- 12. Михайлов В.А., Богданова Д.Д. Электроперенос в жидких металлах. Новосибирск: Наука, 1978.

- 13. *Christman J.R., Huntington H.B.* // Phys. Rev. 1965. V. A1339. P. 83
- 14. Christman J.R. // Phys. Rev. 1967. V. 153. P. 217, 225.
- 15. Waseda Y. The Structure of Non-Crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids. N.Y.: Mc-Graw-Hill, 1980.
- 16. Аксенова Л.И., Белащенко Д.К. // ТВТ. 1971. Т. 9. № 4. С. 722—730.
- 17. *Hennephof J., Van Der Lugt W., Wright G.W.* // Physica, 1971. Vol. 52. Pp. 279–289.
- 18. Быстров П.И., Каган Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. М.: Наука, 1988.
- 19. *Cafasso F.A.*, *Khanna V.M.*, *Feder H.M.* // Adv. in Phys. 1967. V. 16. P. 535.
- 20. *Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. et al.* Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements. ASM. Metal Park, OH, 1973.
- Epstein S.G., Dickey J.M. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. P. 2442.
- Larson S., Roxberg C., Lodding A. Atomic Transport in Solids and Liquids, Proceedings of the Europhysics Conference. Marstrand, Sweden, 15–19 June 1970. Eds Lodding A., Lagerwall T. Tübingen, 1971; ISBN 3921015006/9783921015001.
- 23. Huijben M.J., van der Lugt W., Reimert W.A.M., De Hosson J.Th.M. // Physica B. 1979. V. 97. P.338.
- 24. Feitsma P.D., Hallers J.J., van der Lugt W., Lee T. // Physika. 1978. B+C. V. 93. № 1. P. 47.
- 25. *Malan R.C.* Doctoral Thesis. Gujarat Technological University. Ahmedabad. 2021. № 149997674003.
- 26. *Neale F.E., Cusack N.E.* // J. Phys. F: Met. Phys. 1982. V. 12. P. 2839.
- 27. *Ichikawa K.*, *Granstaff S.M.*, *Jr.*, *Thompson J.C.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 4059.
- 28. Yokokawa T., Kleppa O. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 46.
- 29. *Yih T-S.*, *Thompson J.C.* // J. Phys. F: Met. Phys. 1982. V. 12. P. 1625.
- 30. Аксенова Л.И., Белащенко Д.К. // ТВТ. 1971. Т. 9. № 6. С. 1159.
- 31. *Wax J.-F., Jakse N.* // J. Non-Cryst. Solids. 2007. V. 353. P. 3535.
- 32. *Alblas B.P., van der Lugt W., Mensies O., van Dijk C. //* Physica. 1981. V. 16B. P. 22.
- 33. Hennephof J., van der Lugt W., Wright, G.W., Mariën T. // Physica. 1972. V. 61. P. 146.
- 34. Alblas B.P., van der Lugt W., Visser E.G., De Hosson J.Th.M. // Physica B+C. 1982. V. 114. Issue 1. P. 59.

- 35. Dubinin N.E., Trefilova T.V., Yuryev A.A. et al. // Int. J. Fluid Mechanics Research. 2000. V. 27. Issue 2–4. P. 306.
- 36. Waseda Y., Tamaki Sh. // Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A. Physics, Chemistry and Metallurgy. 1979. V. 28. № 1. P. 134.
- 37. *Schwarz K*. Elektromotorische Wanderung in flüssigen und festen Metallen. Leipzig, 1940.
- 38. *Kremann R., Müller R.* Elektromotorische Kräfte, Elektrolyse and Polarization. 2 Teil. Leipzig, 1931; Handb. der allgemeine Chemie. Bd 8. S. 616.
- 39. *Дракин С.И., Сергеева Т.Н., Русакова В.Н.* // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35. С. 1125.
- 40. Дракин С.И., Титова Ю.К. // Там же. 1967. Т. 41. С. 625.
- 41. *Packard D.K., Verhoeven J.D.* // Trans. Met. Soc. AIME. 1968. V. 242. P. 1335.
- 42. Angus J.C., Hucke E.E. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 1549.

- 43. Müller P. // Metallurgie. 1910. V. 7. P. 730.
- 44. *Mishra A.K.*, *Singh R.N.*, *Rukhaiyar A.K.*, *Sahay B.B.* // Physica Status Solidi A. 1994. V. 144. № 2. P. 335.
- 45. *Adams P.D.* The Electrical resistance of molten metals and alloys. Doctoral Thesis. Univ. London. 1964.
- 46. Морачевский А.Г. // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 7. С. 841
- 47. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. акад. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.
- 48. *Арсентьев П.П., Коледов Л.А.* Металлические расплавы и их свойства. М.: Металлургия, 1976.
- 49. Аксенова Л.И., Белащенко Д.К., Менделев В.А. // ФММ. 1972. Т. 33. № 5. С. 997.
- 50. *Itami T., Shimoji M.* // Phil. Mag. 1970. V. 21. № 174. P. 1193.
- Vora A.M. // Int. Lett. Chem. Phys. Astron. 2015.
   V. 54. P. 56.
- 52. Дракин С.И., Голубкова Ю.К., Ушакова Э.П. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. С. 866.

### ——— ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ——— ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 544.6; 621.355

## НОВЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2024 г. Т. Л. Кулова $^{a,}$  \*, И. М. Гаврилин $^{a}$ , А. М. Скундин $^{a}$ , Е. В. Ковтушенко $^{a}$ , Ю. О. Кудряшова $^{a}$ 

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071, Россия

e-mail: tkulova@mail.ru

Поступила в редакцию 02.08.2023 После доработки 02.08.2023 Принята к публикации 18.08.2023

Разработаны две новые электрохимические системы для натрий-ионных аккумуляторов с положительным электродом на основе феррофосфата натрия, допированного марганцем (NaFe $_{0.5}$ Mn $_{0.5}$ PO $_4$ ), и отрицательным электродом на основе наноструктуры CoGe $_2$ P $_{0.1}$ , а также с положительным электродом на основе ванадофосфата натрия, допированного железом (Na $_3$ V $_{1.9}$ Fe $_{0.1}$ (PO $_4$ ) $_3$ ), и отрицательным электродом на основе наноструктуры CoGe $_2$ P $_{0.1}$ . Результаты циклирования макетов аккумуляторов показали, что удельная энергия электрохимических систем NaFe $_{0.5}$ Mn $_{0.5}$ PO $_4$ /CoGe $_2$ P $_{0.1}$  и Na $_3$ V $_{1.9}$ Fe $_{0.1}$ (PO $_4$ ) $_3$ /CoGe $_2$ P $_{0.1}$  составляет около 165 и 167 Вт ч/кг соответственно.

*Ключевые слова*: натрий-ионный аккумулятор, ванадофосфат натрия, феррофосфат натрия, наноструктуры германий—кобальт—фосфор, удельная энергия.

DOI: 10.31857/S0044453724040164, EDN: QEJOGK

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Натрий-ионные аккумуляторы относятся к так называемым пост-литий-ионным аккумуляторам. Прогнозируется, что удельная энергия натрий-ионных аккумуляторов будет ниже удельной энергии литий-ионных аккумуляторов из-за меньшего разрядного напряжения и меньшей удельной емкости катодных и анодных материалов. Однако с учетом меньшей стоимости натрийсодержащего сырья ожидается, что стоимость натрий-ионных аккумуляторов будет ниже стоимости литий-ионных аккумуляторов и они смогут заменить вредные для окружающей среды свинцово-кислотные или никель-кадмиевые аккумуляторы [1, 2]. В настоящее время не существует широкомасштабного промышленного производства натрий-ионных аккумуляторов, и нет общепризнанных электрохимических систем. В качестве материалов положительного электрода натрий-ионных аккумуляторов рассматриваются натрийсодержащие слоистые оксиды [3, 4], а также ванадофосфаты

[5, 6] и феррофосфаты натрия [7, 8]. В качестве материалов отрицательного электрода наиболее популярным в настоящее время рассматривается твердый углерод [9, 10]. Следует отметить, что многочисленные публикации по электродным материалам для натрий-ионных аккумуляторов не содержат информации об аккумуляторах в целом, то есть о совместимости материалов разноименных электродов (в отличие от литературы по активным материалам литий-ионных аккумуляторов, где такая информация приводится и анализируется).

Теоретическая удельная емкость натрийсодержащих слоистых оксидов составляет около 150 мАч/г, но на практике удается достичь несколько меньших значений. Теоретическая удельная емкость ванадофосфата натрия составляет 117 мАч/г. Этот катодный материал характеризуется практической емкостью, близкой к теоретической и стабильностью при циклировании. Феррофостат натрия имеет теоретическую удельную емкость около 170 мАч/г, практическая емкость может достигать 150 мАч/г. Твердый углерод на практике показывает значения около 350 мА/г.

Удельную энергию любого химического источника тока можно рассчитать по формуле:

$$W_{\text{hat}} = Q_{\text{hat}} U_{\text{hat}}, \tag{1}$$

где  $W_{\rm bat}$  — удельная энергия аккумулятора (Втч/кг),  $Q_{\rm bat}$  — удельная емкость аккумулятора (Ач/кг),  $U_{\rm bat}$  — напряжение аккумулятора (В). Следует подчеркнуть, что удельная энергия относится к аккумулятору в целом, а не к отдельным активным материалам, участвующим в токообразующем процессе.

Теоретическая удельная емкость аккумулятора зависит от теоретических удельных емкостей положительного (катода) и отрицательного (анода) электродов и может быть рассчитана по формуле:

$$\frac{1}{Q_{\text{bat}}^{t}} = \frac{1}{Q_{\text{cat}}^{t}} + \frac{1}{Q_{\text{an}}^{t}},\tag{2}$$

где  $Q_{\rm bat}^t$  — теоретическая удельная емкость аккумулятора,  $Q_{\rm cat}^t$  — теоретическая удельная емкость катода,  $Q_{\rm an}^t$  — теоретическая удельная емкость анода. Уравнение (2) справедливо только при строго стехиометрическом соотношении количеств активных материалов на электродах

Расчет теоретической удельной емкости натрий-ионного аккумулятора с углеродным анодом в зависимости от катодного материала дает значения от 89 до 116 мАч/г в расчете на суммарную массу анодного и катодного материалов. Замена анодного материала на более высокоемкий, чем твердый углерод, приведет к повышению теоретической удельной емкости аккумулятора. Например, для электрохимических систем с анодами на основе германия их теоретическая емкость будет превышать 150 мАч/г.

Величины удельной энергии будут зависеть от напряжения аккумулятора и требуют практического подтверждения.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

# Изготовление положительных электродов (катодов)

Для изготовления катодов использовали порошок допированного железом ванадофосфата

натрия  $(Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3)$ , а также порошок феррофосфата натрия, допированного марганцем (NaFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>, NFMP). Подробное описание синтеза  $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3/C$ и NaFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> представлено в [11 и 12] соответственно. Катоды для макетов аккумуляторов были изготовлены следующим образом. Порошки катодных материалов  $(Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3)$ и NaFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>,) предварительно сушили под вакуумом при температуре 120 °C в течение 8 ч. Далее порошки смешивали с сажей (Тітcal), тщательно перетирали в агатовой ступке и добавляли в полученную смесь 3%-ный раствор поливинилиденфторида (Sigma-Aldrich) в N-метилпиролидоне (Sigma-Aldrch). Соотношение катодного материала, сажи и поливинилиденфторида составляло 80:10:5 по массе. При необходимости в полученную катодную массу дополнительно добавляли N-метилпиролидон для получения сметанообразной массы. Далее катодную массу гомогенизировали в течение 15 с с помощью ультразвукового гомогенизатора Sonics vibra cell (США).

Подложки для положительных электродов (катодов) натрий-ионных аккумуляторов изготавливали из алюминиевой фольги («Русал», Россия) толщиной 20 мкм. Перед нанесением катодной массы фольгу обезжиривали ацетоном. Равномерное нанесение слоя катодной массы на подложку обеспечивали с помощью автоматической намазочной машины с подогревом (MSK-AFA-II-Automatic Thick Film Coater, Китай). После нанесения катодной массы на одну сторону алюминиевой фольги, катодную пластину сушили 4 часа при температуре 80 °C, далее катодную массу наносили на противоположную сторону алюминиевой фольги и повторно сушили. Из готовых катодных пластин вырезали катоды размером  $2\times3$  см<sup>2</sup>. Катоды прессовали давлением 1 т/см<sup>2</sup>. Масса катодного материала на подложке была рассчитана с учетом разрядной емкости катодного материала.

# Изготовление отрицательных электродов (анодов)

Отрицательные электроды для макетов натрий-ионных аккумуляторов были изготовлены по технологии, описанной ранее в [13]. Размер анодов составлял  $2\times3$  см<sup>2</sup>. Количество активного вещества на аноде  $CoGe_2P_{0.1}$  составляло

около  $0.4 \text{ мг/см}^2$ . Активное вещество  $\text{CoGe}_2\text{P}_{0.1}$  было синтезировано на одной стороне титановой фольги.

## Сборка электрохимических ячеек и макета аккумулятора

Сборку трехэлектродных герметичных электрохимических ячеек и макета аккумулятора проводили в боксе с атмосферой аргона («Спектроскопические системы», Россия). Содержание воды и кислорода в боксе не превышало 1 ppm. Рабочими электродами служили  $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3/C$ ,  $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$  или  $GeCoP_{0.1}$ . Вспомогательный электрод и электрод сравнения изготавливали из металлического натрия. Электроды разделяли сепаратором толщиной 18 мкм (НПО «Уфим», Россия).

Макет аккумулятора содержал один двусторонний катод и два односторонних анода. Между электродами помещали полипропиленовый сепаратор толщиной 18 мкм (НПО «Уфим», Россия). Алюминиевый и никелевый токовыводы к катоду и анодам, соответственно, приваривали с помощью ультразвуковой сварки. Электродную сборку помещали в корпус, изготовленный из ламинированной алюминиевой фольги толщиной 115 мкм (MTI Corporation) и сушили под вакуумом при температуре 90 °C в течение 8 ч. Заполнение макета аккумулятора электролитом и окончательную запайку корпуса проводили в перчаточном боксе с атмосферой сухого аргона. Содержание воды и кислорода в боксе не превышало 1 ррт. Для запайки корпуса использовали вакуумирующий запайщик (Mini Jumbo, Henkelman). В качестве электролита использовали 1 M NaClO<sub>4</sub> в смеси пропиленкарбоната и этиленкарбоната (1:1). Содержание воды в электролите, определенное методом кулонометрического титрования по Фишеру (917) Coulometer, Metrohm, Herisau, Switzerland), He превышало 15 ррт.

### Тестирование электрохимических ячеек и макетов аккумуляторов

Для тестирования электрохимических ячеек и макетов аккумуляторов использовали многоканальный потенциостат РХ-8 («Элинс», Россия). Тестирование катодных материалов проводили при режимах циклирования 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6 С. Режим циклирования 0.1 С

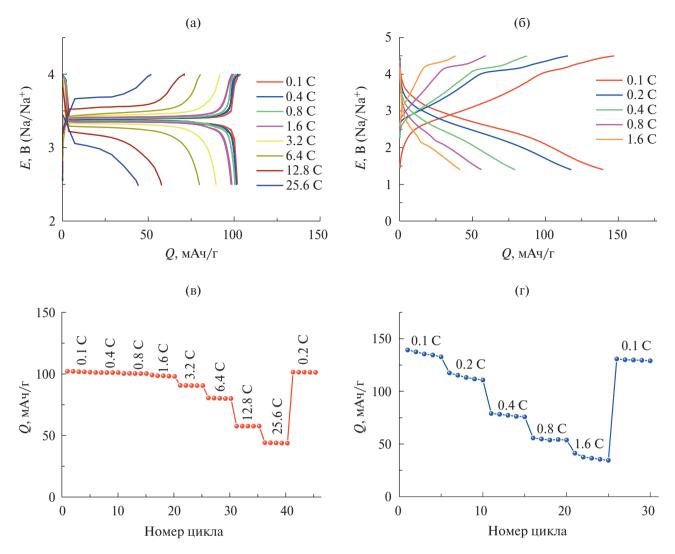
соответствовал токам 117MA/r и 150 MA/r для  $\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$  соответственно. Тестированаие анодного материала проводили в режимах 0.05, 0.1, 0.2 и 1 C. Режим циклирования 0.1 C соответствовал току 50 MA/r для GeCoP.

При тестировании макетов натрий-ионных аккумуляторов первые два формировочных цикла проводили в следующем режиме: заряд при постоянном токе 0.1 С до напряжения 4.1 В, далее следовал заряд при постоянном напряжении до спада тока до 0.05 С, разряд при постоянном токе 0.1 С до напряжения 0.4 В. Последующие циклы проводили в таком же режиме при токах 2, 0.4, 1 и 2 С. Ток, равный 2 мА, соответствовал режиму 1 С.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения пределов циклирования макетов натрий-ионных аккумуляторов с различными катодами предварительно эти катодные материалы были протестированы в трехэлектродных ячейках. На рис. 1 представлены результаты циклирования  $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3$ и  $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_{4}$ . Из рис. 1а хорошо видно, что при малых плотностях тока заряд и разряд  $Na_3V_{19}Fe_{0.1}(PO_4)_3/C$  протекает при постоянном потенциале в диапазоне 3.3-3.4 В. Такая зависимость потенциала от емкости характерна для двухфазных систем. Повышение плотности тока приводит к увеличению поляризации, что выражается в увеличении зарядного потенциала и снижению разрядного потенциала. При повышении плотности тока форма зарядно-разрядных кривых  $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3$  меняется, а именно – четкие горизонтальные зарядные и разрядные кривые становятся более пологими. На рис. 16 представлены зарядно-разрядные кривые NaFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>, которые качественно отличаются от зарядно-разрядных кривых  $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3$ , в частности, заряд и разряд протекает при постоянно меняющемся потенциале, что характерно для фаз переменного состава.

На рис. 1в, г представлены зависимости изменения разрядной емкости  $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3$  и  $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$  от режима циклирования. Видно, что  $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3$  характеризуется очень стабильным циклированием и способностью работать при высоких плотностях тока до 25 С. Разрядная емкость  $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3$ 



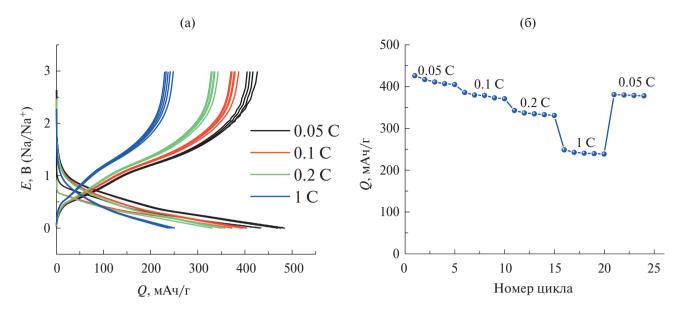
**Рис. 1.** Зарядно-разрядные кривые (а, б) и зависимость разрядной емкости от плотности тока (в, г) различных катодных материалов:  $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3$  (а, в),  $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$  (б, г). Режимы циклирования указаны на рисунках.

при токе 0.1 С составляет 106 мАч/г, что соответствует 90% от теоретической удельной емкости. Зависимость удельной разрядной емкости  $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_{4}$  от плотности тока показывает, что этот катодный материал постепенно деградирует при циклировании. Разрядная емкость на первом цикле при токе 0.1 С составляет 140 мАч/г, что на 34% превышает разрядную емкость  $Na_3V_{1,9}Fe_{0,1}(PO_4)_3$  при такой же плотности тока. Однако NaFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> показывает более сильную деградацию при циклировании и более сильную зависимость разрядной емкости от плотности тока. Так, увеличение плотности тока почти на порядок от 0.1 С до 0.8 С не приводит к существенному снижению разрядной емкости  $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3$ , а для  $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$ разрядная емкость уменьшается на 60%.

Результаты циклирования отрицательных электродов в трехэлектродных электрохимических ячейках представлены на рис. 2.

На рис. 2 представлены результаты циклирования анодного материала —  $CoGe_2P_{0.1}$ . Как видно из рис. 2, при малых плотностях тока (0.05 C) разрядная емкость GeCoP составляет около 425 мАч/г. Увеличение плотности тока приводит к снижению разрядной емкости. Необратимая емкость на первом цикле, связанная с формированием твердоэлектролитной пленки (SEI) на  $CoGe_2P_{0.1}$ , составила около 12%.

Результаты циклирования отдельных электродов (катодов и анода) были использованы для расчета соотношения масс положительного и отрицательного электродов в аккумуляторах систем  $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3/CoGe_2P_{0.1}$ 



**Рис. 2.** Зарядно-разрядные кривые (а) и зависимость разрядной емкости от плотности тока (б)  $CoGe_2P_{0.1}$ . Режимы циклирования указаны на рисунках.

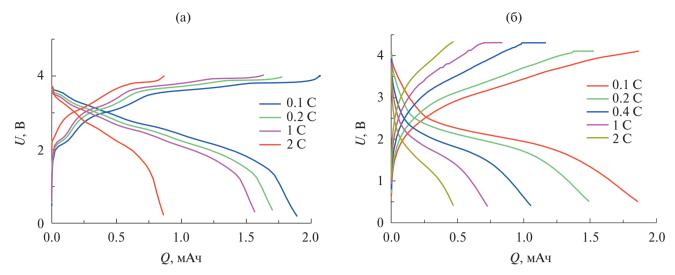
и  $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4/CoGe_2P_{0.1}$ . Для аккумулятора номинальной емкостью 2 мАч при токе циклирования 0.2 мА (0.1 С) необходимо 5.48 мг GeCoP, так как удельная разрядная емкость этого анодного материала составляет около 365 мАч/г при токе 0.1 С (рис. 2). С учетом необратимой емкости CoGe<sub>2</sub>P<sub>0.1</sub> на первом цикле, которая составляет около 12% от обратимой емкости и удельной разрядной емкости  $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3$  (106 MA4/r), macca  $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}$  $(PO_4)_3$  в аккумуляторе должна быть в 3.9 раза больше массы СоGe<sub>2</sub>P<sub>0.1</sub>, или около 21.4 мг. Как было показано в экспериментальной части, навеска CoGe<sub>2</sub>P<sub>0.1</sub> составляла 0.4 мг/см<sup>2</sup>. Следовательно, общая площадь анода в аккумуляторе номинальной емкостью 2 мАч должна составлять около 13.7 см<sup>2</sup>, что соответствует двум односторонним анодам с габаритными размерами  $2.2\times3.2$  см<sup>2</sup>. Навеска  $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3$ в этом случает должна составлять 1.6 мг/см<sup>2</sup>. Таким образом, натрий-ионный аккумулятор электрохимической системы  $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3/$ CoGe<sub>2</sub>P<sub>0.1</sub> номинальной емкостью 2 мАч содержал 1 двусторонний катод и 2 односторонних анода с габаритными размерами 2.2×3.2 см<sup>2</sup>.

Аналогичные расчеты для натрий-ионного аккумулятора электрохимической системы  $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3/CoGe_2P_{0.1}$  номинальной емкостью 2 мАч показали, что навеска  $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$  составила около 1.2 мг/см<sup>2</sup>

(общее количество  $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$  в аккумуляторе — 16.44 мг).

Результаты циклирования макетов аккумуляторов с различными катодами представлены на рис. 3. Среднее напряжение разряда макета аккумулятора системы  $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3/$  $CoGe_{2}P_{0.1}$  составило около 2.4 В. При низких токах разряда (0.1 С) разрядная емкость на первом цикле составила 1.88 мАч, что составляет около 94% от номинальной емкости. Среднее напряжение разряда макета аккумулятора системы  $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_{4}/CoGe_{2}P_{0.1}$ составило около 1.98 В. При низких токах разряда (0.1 С) разрядная емкость на первом цикле составила 1.85 мАч, что составляет около 92% от номинальной емкости. Удельная энергия аккумулятора  $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3/CoGe_2P_{0.1}$  в расчете на массы активных веществ составила 165 Втч/кг. Удельная энергия аккумулятора в расчете на массы активных веществ NaFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>/CoGe<sub>2</sub>P<sub>0.1</sub> составила 167 Втч/кг. Таким образом, по величине удельной энергии при малых плотностях тока (0.1 С) две электрохимические системы оказались одинаковыми. В то же время при повышенных плотностях тока (2 С) электрохимическая система  $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3/CoGe_2P_{0.1}$  показала более высокие характеристики.

Реальная удельная энергия аккумулятора всегда меньше теоретической удельной энергии электрохимической системы из-за влияния массы электролита и конструкционных деталей.



**Рис. 3.** Зарядно-разрядные кривые макетов аккумуляторов для двух электрохимических систем  $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}$  (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/CoGe<sub>2</sub>P<sub>0.1</sub> (a),  $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$ /CoGe<sub>2</sub>P<sub>0.1</sub> (б). Режимы циклирования указаны на рисунках.

Например, авторы [14] показали, что соотношение удельной энергии электрохимической системы к удельной энергии прототипа коммерческого аккумулятора равно приблизительно 0.66. Таким образом, можно ожидать, что удельная энергия прототипа коммерческого натрий-ионного аккумулятора электрохимических систем  $Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3/CoGe_2P_{0.1}$  (a),  $NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4/CoGe_2P_{0.1}$  (б) будет составлять около 110 Втч/кг.

тивных электродных материалов) составляет 165–170 Втч/кг, что заметно превышает соответствующий показатель для электрохимических систем с отрицательным электродом на основе твердого углерода. Электрохимическая система с положительным электродом на основе ванадофосфата натрия отличается повышенной мощностью.

их удельная энергия (в расчете на массу ак-

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые оцениваются характеристики новых электрохимических систем для натрий-ионных аккумуляторов. В обеих системах в качестве активного материала отрицательного электрода используется разработанный недавно наноструктурированный композит CoGe<sub>2</sub>P<sub>0.1</sub>. Активным материалом в одной электрохимической системе служит ванадофосфат натрия, допированный железом  $(Na_3V_{1.9}Fe_{0.1}(PO_4)_3)$ , а в другой электрохимической системе - ферроманганофосфат натрия  $(NaFe_0 5Mn_0 5PO_4)$ . Сопоставление электрохимических характеристик индивидуальных электродов с характеристиками лабораторных макетов аккумуляторов показывает хорошую совместимость композита CoGe<sub>2</sub>P<sub>0.1</sub> с обоими материалами положительного электрода при использовании перхлоратного электролита на основе смеси пропиленкарбоната с этиленкарбонатом. По результатам циклирования лабораторных макетов аккумуляторов обеих электрохимических систем установлено, что

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда. Проект № 21-13-00160.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Скундин А.М., Кулова Т.Л., Ярославцев А.Б. // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 2. С. 131. [Skundin A.M., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B. // Russ. J. Electrochem. 2018. V. 54. № 2. Р. 113. DOI: 10.1134/S1023193518020076]
- 2. *Кулова Т.Л., Скундин А.М.* // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 8. 1329. [*Kulova T.L., Skundin A.M.* // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2017. V. 66. № 8. P. 1329. https://doi.org/10.1007/s11172-017-1896-3]
- Ding F., Zhao C., Zhou D. et al. // Energy Storage Mater. 2020. V. 30. P. 420.
   DOI: 10.1016/j.ensm.2020.05.013.

- 4. Garg U., Rexhausen W., Smith N. et al. // J. Power 10. Jin Q., Wang K., Li H. et al. // Chem. Eng. J. 2021. Sources. 2019. V. 431. P. 105. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.05.025.
- Kuganathan N., Chroneos A. // Solid State Ionics. 2019. V. 336. P. 75. DOI: 10.1016/j.ssi.2019.03.025.
- Huang H., Luo S., Liu C. et al. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 487. P. 1159. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.05.224.
- Oh S., Myung S., Hassoun J. et al. // Electrochem. Commun. 2012. V. 22. P. 149. DOI: 10.1016/j.elecom.2012.06.014.
- 8. Kapaev R., Chekannikov A., Novikova S. et al. // J. Solid State Electrochem. 2017. V. 21. Issue 8. P. 2373. DOI 10.1007/s10008-017-3592-5
- Cheng D., Zhou X., Hu H. et al. // Carbon. 2021. V. 182. P. 758. DOI: 10.1016/j.carbon.2021.06.066.

- V. 417. A. 128104. DOI: 10.1016/j.cej.2020.128104.
- 11. Новикова С.А., Ларкович Р.В., Чеканников А.А.  $u \partial p$ . // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 8. C. 839. DOI: 10.1134/S0002337X18080146 [Novikova S.A., Larkovich R.V., Chekannikov A.A. et al. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 8. P. 794. DOI: 10.1134/S0020168518080149].
- 12. Kudryashova Yu.O., Gavrilin I.M., Kulova T.L. et al. // Mendeleev Commun. 2023. V. 33. P. 318. DOI: 10.1016/j.mencom.2023.04.006.
- 13. Kulova T.L., Skundin A.M., Gavrilin I.M. et al. // Batteries, 2022, V. 8, A. 98. DOI: 10.3390/batteries8080098.
- 14. Barker J., Coowar F., Fullenwarth J., Monconduit L. // J. Power Sources. 2022. V. 541. A. 231702. DOI:10.1016/j.jpowsour.2022.231702.

### **—** БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ **—**

УЛК 547.458.88

## РОЛЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ С ПЕКТИНОМ

© 2024 г. Р. Х. Мударисова<sup>a</sup>, \*, О. С. Куковинец $^{b}$ , С. В. Колесов $^{a}$ , И. В. Новоселов $^{b}$ 

<sup>а</sup>Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

<sup>b</sup>Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

<sup>в</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

\*e-mail: mudarisova@anrb.ru

Поступила в редакцию 20.07.2023 После доработки 09.10.2023 Принята к публикации 11.10.2023

Спектрофотометрическим методом определены константы устойчивости координационных соединений яблочного пектина со структурными аналогами ароматических аминокислот (триптофана и фенилаланина) — индолом и L-тирозином. Установлено, что наличие фенолятного кислорода в тирозине является благоприятным для связывания с пектином и определяется его участием в образовании H-связей с карбонильной функцией полисахарида, что отражается на большей устойчивости комплекса пектин—тирозин по сравнению с системой пектин—фенилаланин. Показан определяющий вклад индольного фрагмента триптофана в устойчивость пектинового комплекса. На основе анализа термодинамических характеристик показано, что образование молекулярных комплексов состава 1:1 для систем пектин—индол и пектин—тирозин контролируется только энтальпийной составляющей ( $\Delta H$ <0,  $\Delta S$ °<0). Определены термические свойства модифицированных пектинов.

*Ключевые слова:* яблочный пектин, аминокислоты, комплексообразование, константы устойчивости.

**DOI:** 10.31857/S0044453724040171, **EDN:** QEFLOL

Приоритетным направлением в последнее десятилетие являются исследования в области получения комплексов полисахаридов с аминокислотами (АК), которые могут обладать новыми разнообразными свойствами, что позволит расширить их применение в биотехнологии, фармацевтике и медицине [1–7]. В свою очередь, избирательность комплексообразования напрямую определяется величинами констант устойчивости образующихся комплексов. Эти данные могут быть использованы для изучения влияния структуры комплексообразователей на состав и стабильность комплексов, а также для прогнозирования их последующего применения. Среди полисахаридов важное место отводится пектинам (ПК), которые обладают разнообразной

биологической активностью и широко используются для создания новых высокоэффективных препаратов с низкой токсичностью, иммуномодулирующим, антибактериальным, гепатопротекторным действием [8—12]. Среди модифицирующих полисахариды агентов можно выделить ароматические АК и их производные, которые играют важную роль в химических и биохимических процессах, проходящих в живых клетках, и входят в состав множества фармацевтических препаратов [13—19].

Ранее модификацией яблочного пектина триптофаном (Trp) были получены комплексы с более высокой устойчивостью по сравнению с комплексами ПК с рядом других ароматических АК, в частности с фенилаланином (Phe),

что может быть обусловлено различным вкладом ароматического и индольного фрагментов модификатора в данный параметр [20, 21]. Поэтому для понимания особенностей взаимодействия ПК с указанными выше ароматическими АК представляется важным определение вклада структурных фрагментов модификаторов (МА) в устойчивость образующихся пектиновых комплексов, а также оценка их влияния на характер комплексообразования и термодинамику данного процесса.

Целью данной работы является изучение взаимодействия яблочного пектина со структурным аналогом триптофана — индолом (Ind) и производным фенилаланина — L-тирозином (Туг), установление влияния природы модификатора на состав и устойчивость комплексов, термодинамику процесса и термические свойства.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали ПК товарной марки Unipectine XPP 240 с молекулярной массой 26000 Da, степенью этерифицирования 66%, влажностью 2.3% и содержанием свободных карбоксильных групп 7.7%. Определение степени этерифицирования, влажности и содержания свободных карбоксильных групп ПК проводили по методике [22]. Ind, Туг марки «х.ч.» использовали без дополнительной очистки и высушивали в вакуумном шкафу перед взятием навесок до постоянной массы при 313 K. Спектры ЯМР <sup>13</sup>С растворов образцов в D<sub>2</sub>O регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 500 MHz (погрешность определения - 5%). ИК-спектры образцов записывали на спектрометре Shimadzu IR-Prestige-21 (700-3600 см<sup>-1</sup>, вазелиновое масло). Величину удельного вращения измеряли на поляриметре Perkin-Elmer (модель 141). УФ-спектры водных растворов соединений снимали в кварцевых кюветах толщиной 1 см на спектрофотометре UV-VIS SPECORD М-40. Кислотность растворов контролировали на pH-метре «Анион 4100». Необходимую кислотность раствора создавали растворами HCl и NaOH. Для изучения термического разложения образцов измерения проводили на приборе синхронного термического анализа ТГА-ДСК (Mettler Toledo) в среде воздуха при скорости нагревания 5 К/мин,

в интервале температур от 298 до 773 К. Для измерений использовали образцы соединений массой 5—8 мг, применяли тигли из оксида алюминия объемом 70 мкл.

Состав образующихся соединений при взаимодействии ПК с МА определяли спектрофотометрическим методом мольных отношений [23]. Молярные отношения [ПК]:[МА] варьировали от 50:1 до 1:20. В сериях растворов с постоянной концентрацией МА, равной  $1\times10^{-4}$  моль/л, концентрацию ПК изменяли от  $1\times10^{-5}$  до  $1\times10^{-3}$  моль/л. Ионную силу поддерживали постоянной, равной 0.1 моль/л (NaCl, «х.ч.»).

По методу мольных отношений [23] спектральные изменения для раствора ПК+МА описываются уравнением:

$$\begin{split} \left[ MA \right]_0 / \left( A - A_0 \right) = \\ = 1 / \left( \varepsilon - \varepsilon_0 \right) + 1 / \left( \left( \varepsilon - \varepsilon_0 \right) \beta_\kappa \left[ \Pi K \right] \right), \end{split}$$

где A и  $A_0$  — оптические плотности растворов в присутствии и отсутствии  $\Pi K$ ;  $[MA]_0$  — начальная концентрация соответствующего модификатора;  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_0$  — молярные экстинкции соответствующего состава;  $\beta_{\kappa}$  — константа устойчивости;  $[\Pi K]$  — концентрация пектина.

Из графика зависимости  $[MA]_0/(A-A_0)$  от  $1/[\Pi K]$  по тангенсу угла наклона находили константу устойчивости комплексов.

Тепловые эффекты реакции образования комплексов были вычислены по уравнению Вант-Гоффа в интегральной форме [23]:

$$\Delta H^0 = 4.575 (\lg \beta_{\kappa}^2 / \beta_{\kappa}^1) / (1 / T_1 - 1 / T_2).$$

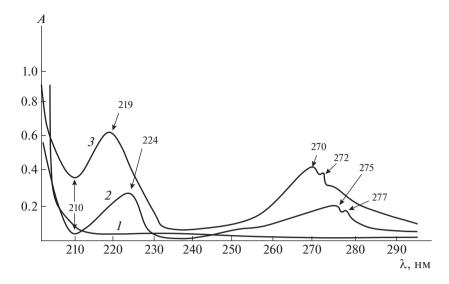
Изменение энтропии вычислено по формуле:

$$\Delta S = (DH - DG) / T$$
,  $\Delta G = -RT \ln b_k$ ,

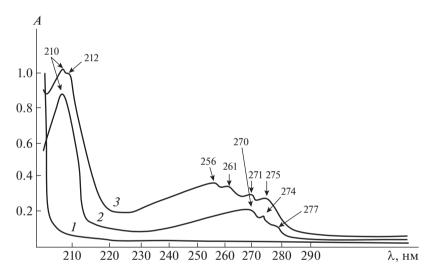
где  $\mathrm{D}H$  — тепловой эффект реакции,  $\mathrm{D}S$  — энтропия реакции,  $\mathrm{D}G$  — изменение свободной энергии, T — средняя температура,  $b_{\kappa}$  — константа устойчивости.

## Общая методика получения комплекса ПК-MA

 $\Pi$ K в количестве 5.5 осново-ммоль растворяли в 20 мл воды. МА в количестве 5.5 ммоль растворяли в 20 мл воды и доводили рН до 7.0. К раствору  $\Pi$ K при интенсивном перемешивании



**Рис. 1.** Электронные спектры поглощения водных растворов ПК (*I*), Туг (*2*), смеси ПК и Туг (*3*);  $C_{\Pi K} = 1.0 \times 10^4$  моль/л,  $C_{\text{Туг}} = 1.0 \times 10^{-4}$  моль/л, рН 7.0, l = 1.0 см, 25 °C.



**Рис. 2.** Электронные спектры поглощения водных растворов ПК (*1*), Ind (*2*), смеси ПК и Ind (*3*);  $C_{\Pi K} = 1.0 \times 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{Ind}} = 1.0 \times 10^{-4}$  моль/л,  $C_{\text{Ind}} = 1.0 \times 10^{-4}$  моль/л, pH 7.0, l = 1.0 см, 25 °C.

прикапывали раствор МА при комнатной температуре. Реакцию проводили в течение 3 ч. По окончании реакции продукт выделяли осаждением этиловым спиртом, переосаждали снова из воды в спирт, осадок отделяли и промывали 3 раза спиртом, затем диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме. Полученные комплексы анализировали на содержание углерода, водорода и азота на анализаторе марки EUKO EA-3000.

ПК-Ind. Выход 85.6%. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3600—3000 n(OH), 3396 n(N—H), 1741 n(C=O), 1143—1016 n(C—O, C—C). УФ-спектр,  $\lambda_{\rm max}$ , нм: 210, 256, 261, 271, 275. Найдено, %: С 56.77; Н 5.25; N 4.27. Вычислено, %: С 57.34; Н 5.12; N 4.78.  $a^{20}_{\rm D}$ , (H<sub>2</sub>O): +225.

ПК-Туг. Выход 83.2%. ИК-спектр,  $\nu$ , см $^{-1}$ : 3600-3000 n(OH), 3203 n(N-H), 1739 n(C=O), 1608 n(N-H), 1589 n(C=O в COO $^-$ ), 1514 n(CH-Ar), 1153-1016 n(C-O, C-C). УФ-спектр,  $\lambda_{\rm max}$ , нм: 223, 279. Найдено, %: С 50.51; Н 4.84; N 3.52. Вычислено, %: С 50.42; Н 5.32; N 3.92.  $a^{20}_{\rm D}$ , (H $_2$ O): +129.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Взаимодействие ПК с Туг и Ind изучалось методами УФ-, ИК-, <sup>13</sup>С ЯМР- спектроскопии, поляриметрии и элементного анализа. Для водного раствора Туг характерны два максимума поглощения при 224 и 275 нм, которые

**Таблица 1**. Значения химических сдвигов <sup>13</sup>С СН<sub>"</sub>-групп индивидуальных веществ и их комплексов

| 1. Эначения химических едвигов С СП <sub>п</sub> -груп  6 7 H  6 1 8  5 4 3 9 |        |                     |          | NH <sub>2</sub> 8 9/10 0 11 O O O O O O O O O O O O O O O O O O |                    |          |  |
|---|--------|---------------------|----------|---|--------------------|----------|--|
| №C  | Ind    | Комплекс<br>ПК- Ind | Δd, м.д. | Tyr   | Комплекс<br>ПК-Туг | Δd, м.д. |  |
| C <sup>1</sup>  | _      | _                   | _        | 157.23  | 163.00             | 5.77     |  |
| $C^2$   | 135.80 | 135.20              | -0.60    | 116.43  | 116.35             | -0.08    |  |
| $\mathbb{C}^3$  | 126.8  | 127.37              | 0.57     | 130.70  | 130.72             | 0.02     |  |
| C <sup>4</sup>  | 120.48 | 120.48              | 0        | 127.00  | 127.03             | 0.03     |  |
| C <sup>5</sup>  | 121.71 | 121.67              | -0.04    | 130.70  | 130.72             | 0.02     |  |
| C <sup>6</sup>  | 119.51 | 119.49              | -0.04    | 116.43  | 116.35             | -0.08    |  |
| $\mathbf{C}^7$  | 111.68 | 111.64              | -0.04    | _   | _                  | _        |  |
| $C_8$   | 125.71 | 125.68              | -0.03    | 37.90   | 37.61              | -0.29    |  |
| $C^9$   | 102.0  | 103.64              | 1.64     | 56.93   | 56.83              | -0.10    |  |
| C <sup>11</sup>   | _      | _                   | _        | 176.00  | 175.45             | -0.55    |  |

относятся к  $\pi$ – $\pi^*$ -переходам ароматического кольца (рис. 1). При добавлении ПК к раствору Туг наблюдаются коротковолновый сдвиг и увеличение интенсивности обеих полос поглощения (ПП). В УФ-спектре Ind присутствуют две ПП  $\pi$ – $\pi^*$ -переходов ароматической системы — при 212 и 270 нм (рис. 2). При добавлении ПК к раствору Ind происходит батохромный сдвиг длинноволновой ПП при 270 нм, сопровождающийся гиперхромным эффектом обеих ПП. Такой характер изменения УФ-спектров соответствует протеканию реакции комплексообразования [24].

Факт образования комплексных соединений ПК-Туг и ПК-Ind подтверждается данными  $^{13}$ С ЯМР и ИК-спектроскопии. Анализируя данные табл. 1, можно отметить уменьшение химсдвигов ядер  $^{13}$ С Ind в комплексе ПК-Ind практически для всех сигналов, кроме  $C^3$  и  $C^9$ , линии которых значительно смещаются в сторону слабого поля. Незначительные химсдвиги атомов углеродов ароматического фрагмента индольного кольца ( $C^4$ – $C^7$ ) свидетельствуют о неучастии последнего в связывании с ПК. В ИК-спектре

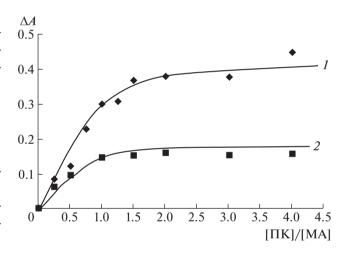
ПК-Ind наиболее значительные изменения зафиксированы для n(C=O) ПК (уменьшение интенсивности и высокочастотный сдвиг на 6 см<sup>-1</sup> до 1741 см<sup>-1</sup>) и пиррольного атома азота Ind (уменьшение интенсивности и высокочастотный сдвиг на 9 см<sup>-1</sup> до 3396 см<sup>-1</sup>). Кроме того, наблюдается уширение ПП n(-OH) ПК, а также высокочастотный сдвиг ПП n(C-O) и n(C-C) колебаний пиранозного кольца полисахарида на 6-8 см<sup>-1</sup>.

Опираясь на спектральные данные, структуру комплексного соединения ПК-Ind можно представить следующей схемой:

|                |                   | * *   | ·                              |                                 | ,                              |
|----------------|-------------------|---|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Образец        | T, °K             | $b_{\kappa}$ $\cdot 10^{-3}$ , л моль $^{-1}$   | $-\Delta H^{\circ}$ , кДж/моль | $\Delta S^{\circ}$ , Дж/(мольК) | $-\Delta G^{\circ}$ , кДж/моль |
| ПК-Phe<br>[20] | 273<br>297<br>313 | $0.6 \pm 0.1$<br>$0.2 \pm 0.1$<br>$0.1 \pm 0.1$ | 25.7±2.0                       | -41.6±2.0                       | 13.5±1.0                       |
| ПК-Туг         | 273<br>298<br>313 | 9.2±1.0<br>3.6±0.5<br>2.3±0.5                   | 24.2±2.0                       | -11.4±1.0                       | 20.9±2.0                       |
| ΠK-Ind         | 273<br>298<br>313 | 4.0±0.4<br>2.2±0.2<br>1.1±0.2                   | 24.8±1.0                       | -19.5±1.0                       | 19.1±1.0                       |
| ПК-Trp [21]    | 273<br>298<br>313 | 7.5±0.2<br>6.7±0.2<br>1.7±0.1                   | 8.2±1.0                        | 9.5±1.0                         | 21.0±1.0                       |

Таблица 2. Термодинамические характеристики и константы устойчивости комплексов

При смешении ПК с Туг в спектре <sup>13</sup>С ЯМР наибольший сдвиг на 5.77 м.д. в сторону слабого поля наблюдается для сигнала атома углерода С(1) ароматического кольца, непосредственно связанного с гидроксильной группой. Также можно отметить значительный сдвиг сигнала углерода карбоксильной группы С11 на 0.55 м.д. (табл. 1). В ИК-спектре комплекса ПК-Туг интенсивность ПП n(C=O) ПК и ПП n(C=O в COO<sup>-</sup>) Tyr резко уменьшается и сдвигается в область больших и меньших длин волн соответственно на 4 и 9 см-1. Также происходит низкочастотный сдвиг ПП n(-OH) в области 3600-3000 см $^{-1}$  и высокочастотный сдвиг  $\Pi\Pi$  n(C-O) и n(C-C) пиранозного кольца на 4-8 см $^{-1}$ . Очевидно, формирование комплексов ПК-Туг протекает через координацию одной молекулы аминокислоты и одного углеводного звена полисахарида с образованием между ними межмолекулярных связей с участием кислородсодержащих функциональных групп основной цепи ПК и карбоксильной и гидроксильной групп Туг с образованием следующей структуры:



**Рис.** 3. Кривые насыщения смеси ПК с МА. ПК+Ind (*I*), ПК+Туг (*2*);  $C_{\rm ПK}=1.0\times10^{-4}$ моль/л,  $C_{\rm MA}=1.0\times10^{-4}$ моль/л, 25 °C, I=1.0 см, растворитель — вода.

Методом мольных отношений определены состав, константы устойчивости и термодинамические характеристики комплексов (табл. 2). Согласно данным метода мольных отношений, ПК образует с МА комплексы состава 1:1 (рис. 3). Из данных табл. 2 видно, что в зависимости от температуры процесса устойчивость системы ПК-Тгр выше примерно в 1.5—3 раза по сравнению с комплексом ПК-Ind, что может свидетельствовать об основополагающем вкладе индольного фрагмента триптофана в данный параметр. Дополнительная стабилизация комплекса ПК-Тгр достигается за счет образования водородных связей посредством карбоксильной

| Таблица 3. Тері | иические свойства | образцов |
|-----------------|-------------------|----------|
|-----------------|-------------------|----------|

| Образец | Ступень | <i>T</i> <sub>1</sub> , °C | <i>T</i> <sub>2</sub> , °C | $\Delta m$ , % | $T_{ m max}$ на ДТГ, $^{\circ}{ m C}$ | $\Delta m_{500},\%$ |
|---------|---------|----------------------------|----------------------------|----------------|---------------------------------------|---------------------|
| пи      | 1       | 60.5                       | 348.7                      | 63.6           | 230.3                                 | 99.9                |
| ПК      | 2       | 349.1                      | 493.0                      | 36.3           | 474.1                                 |                     |
|         | 1       | 37.3                       | 142.9                      | 15.1           | 109.3                                 |                     |
| пит     | 2       | 143.2                      | 262.2                      | 35.8           | 172.0                                 | 96.9                |
| ΠK-Ind  | 3       | 263.6                      | 405.7                      | 19.6           | 226.8                                 |                     |
|         | 4       | 406.1                      | 491.6                      | 26.5           | 449.2                                 |                     |
| ПК-Тгр  | 1       | 71.4                       | 261.4                      | 37.7           | 216.3                                 | 79.3                |
|         | 2       | 261.1                      | 498.6                      | 41.6           | 466.2                                 |                     |
| ПК-Туг  | 1       | 181.6                      | 272.4                      | 35.8           | 160.0<br>239.4                        | 85.2                |
|         | 2       | 313.2                      | 498.6                      | 49.4           | 452.7                                 |                     |
| ПК-Phe  | 1       | 47.2                       | 208.7                      | 30.3           | 190.9                                 | 75.9                |
|         | 2       | 209.4                      | 497.9                      | 45.7           | 232.0                                 |                     |

Обозначения:  $T_1$  — температура начала ступени,  $T_2$  — температура конца ступени,  $\Delta m$  — потеря массы,  $T_{\max}$  — температура, соответствующая максимальной скорости разложения образца, °C.

группы Тгр с гидрокси-функциями ПК [21] со- не связывает макромолекулы между собой [20], гласно следующей структуре:

RO-
$$C$$
 O-OC- $CH$ - $CH_2$ 

$$\begin{array}{c} & & & \\ & &$$

Выявлены следующие особенности влияния строения Туг на взаимодействие с ПК. Во-первых, присутствие гидроксильной группы в Туг является благоприятным для связывания с ПК и определяется ее участием в образовании Н-связей с карбонильной функцией ПК, что отражается на большей устойчивости ПК-Туг по сравнению с ПК-Рhe (табл. 2). Во-вторых, можно предположить, что, в отличие от Туг, фенилаланин

а взаимодействует с каждым звеном в полимерной цепочке, приводя к структуре вида:

$$\begin{array}{c|c} O + \cdots & NH_2 \\ RO - C & HO - C - CH - CH_2 - Ph \\ \hline & O & O \\ \hline & OH & O - \frac{\xi}{\xi} \\ OH & OH \end{array}$$

Силы взаимодействия между МА и пектином могут включать гидрофобные силы, ван-дер-ваальсово и электростатическое взаимодействие, водородные связи и т.п. Для выбора действующих сил можно использовать термодинамические параметры реакций связывания [25]. Отрицательные значения как  $\Delta H$ , так и  $\Delta S$ в случае всех полимерных комплексов, кроме системы ПК-Тгр, показывают, что в связывании полисахарида с МА, помимо электростатических сил, определяющую роль играют силы Ван-дер-Ваальса и водородные связи, причем

процесс является энтальпийно благоприятным (табл. 2). В случае системы ПК-Тгр положительное значение  $\Delta S$  может указывать на определяющий вклад не только электростатических сил и водородных связей, но и гидрофобных сил, причем это связывание является процессом, протекающим под влиянием энтропии (табл. 2). Величина  $\Delta G$ , рассчитанная по уравнению Вант-Гоффа, имеет отрицательное значение для всех систем, что свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса комплексообразования во всем изученном температурном интервале.

Выявление связи термических характеристик комплексов с их строением может быть крайне важным для понимания их стабильности. Процесс термического разложения является многостадийным и для большинства модифицированных пектинов (МП) включает две стадии термической деструкции, кроме ПК-Ind, для которого наблюдается четыре стадии разложения. На первом этапе, до 100 °C, для всех МП происходит обезвоживание, при этом удаляется адсорбционная вода. На втором этапе, в основном, происходят декарбоксилирование и деструкция по гликозидным связям. Как следует из табл. 3, по общей величине потери массы ( $\Delta m_{500}$ ) в области температур до 500 °C термическая стабильность комплексов понижается в следующем ряду: ПК-Phe>ПK-Trp>ПK-Tyr>ПК-Ind. Полученные результаты показывают, что ПК, модифицированный структурным аналогом Trp — индолом, характеризуется более низкими температурами разложения, т.е. его термическая стабильность существенно ниже, чем комплекса ПК-Тгр. Начало термической деструкции ПК-Туг проявляется при более высоких температурах, чем ПК-Phe (табл. 3), вероятно, вследствие присутствия гидроксильной группы в молекуле тирозина, которая стабилизирует пектиновый комплекс. Анализ полученных результатов показывает, что введение МА в полимерную матрицу приводит к заметному повышению термической устойчивости полисахарида и замедлению процесса его разложения в области температур до 500 °C (табл. 3).

Таким образом, доказано образование межмолекулярных комплексов яблочного пектина с Ind и Туг. Были выявлены следующие особенности влияния строения и свойств модификаторов на комплексообразование с ПК. Во-первых,

присутствие индольного фрагмента в молекуле Тгр является благоприятным для связывания с ПК и определяется участием атома азота в образовании донорно-акцепторной связи с карбонильной группой полисахарида. Во-вторых. присутствие гидроксильной группы в молекуле Туг способствует стабилизации комплекса с ПК за счет образования Н-связей с карбонильной функцией полисахарида, что отражается на большей устойчивости комплекса ПК-Туг по сравнению с системой ПК-Рhe. Выявленные закономерности влияния строения модифицирующих агентов на комплексообразование дают возможность прогнозировать устойчивость комплексов. Результаты исследования могут использоваться при моделировании процессов адресной доставки лекарственных препаратов.

Статья подготовлена в рамках выполнения программы ФНИ государственных академий на 2022—2024 гг.: Госзадание «Развитие фундаментальных основ управления структурой полимеров и кинетикой процесса в каталитической полимеризации, направленной модификации синтетических и биогенных полимеров, и получение полимерных систем для биомедицинских приложений» № 1021062311391-0-1.4.4.

Анализы (измерения и расчеты) выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УфИХ РАН и РЦКП «Агидель» УфИЦ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- George D., Maheswari P.U., Begum K.M.M.S. // Carbohydr. Polym. 2020. V. 236. P. 116101.
   DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116101
- 2. *Wang P., Gao Y., Wang D. et al.* // Food Hydrocolloids. 2022. V. 129. P. 107662. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107662
- 3. Wang Y., Han Q., Wang Y. et al. // Colloids and Surfaces A. 2020. V. 597. P. 124763. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124763
- Sang W., Tang Z., He M.Y. et al. // Fibers and Polymers. 2015. V. 16. P. 991. DOI: 10.1007/s12221-015-0991-z
- 5. Fromm J.R., Hileman R.E., Caldwell E.E.O. et al. // Archives of Biochemistry and Biophisics. 1995. V. 323. № 2. P. 279. DOI: 10.1006/abbi.1995.9963
- Gürer F., Kargl R., Bracic M. et al. // Carbohydr. Polym. 2021. V. 267. P. 118226. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118226

- Molecular Liquids. 2017. V. 233. P. 358. http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.03.029
- Sriamornsak P. // Silpakorn University International Journal. 2003. V. 3. P. 206. https://www.researchgate.net/publication/215872059
- Zaitseva O., Khudyakov A., Sergushkina M. et al. // Fitoterapia. 2020. V. 146. P. 104676. doi:10.1016/i.fitote.2020.104676
- 10. Ciriminna R., Fidalgo A., Scurria A. et al. // Food Hydrocolloids. 2022. V. 127. P. 107423. DOI:10.1016/j.foodhyd.2022.107483
- 11. Noreen A., Nazli Z-H., Akram J. et al. // Intern. J. of Biological Macromolecules, 2017, V. 101, P. 254-DOI:10.1016/j.ijbiomac.2017.03.029
- 12. Li D., Li J., Dong H. et al. // Ibid. 2021. V. 185. P. 49. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.088
- 13. Якубке Х.Д., Ешкайт Х. Аминокислоты, пептиды, белки. М.: Мир. 1985. 82 с.
- 14. Хазова О.А. Аминокислоты. М.: Предтеча, 2010.
- 15. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Медицина, 1984. Т. 2. 405 с.
- 16. Millward D.J., Rivers J.P.W. // Eur. J. Clin. Nutr. 1988. V. 42. P. 367.

- Bouhadiba A., Belhocine Y., Rahima M. et al. // J. of 17. Смирнов В.С., Слита А.В., Гаршинина А.В. и др. // Вопросы вирусологии. 2016. Т. 61. С. 125. https://doi.org/10.18821/0507-4088-2016-61-2-125-131
  - 18. Wan Y., Li Y., Yan C. et al. // European J. of Medicinal Chemistry. 2019. V. 183. P. 111691. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.111691
  - 19. Cassano R., Trapani A., Di Gioia M.L. et al. // Intern. J. of Pharmaceutics, 2020, V. 589, P. 119829. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2020.119829
  - 20. Мударисова Р.Х., Куковинец О.С., Колесов С.В., Новоселов И.В. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 9. C. 1379. [Mudarisova R., Kukovinets O., Kolesov S.V., Novoselov I.V. // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2021. V. 95. № 9. P. 1835. DOI:10.1134/S003602442109017X1
  - 21. Мударисова Р.Х., Вакульская А.А., Куковинец О.С., Колесов С.В. // Вестн. БашГУ. 2022. Т. 27. № 1. С.51. DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2022.1.9
  - 22. Донченко Л.В. Технология пектинов и пектинопродуктов М.: ДеЛи, 2000. 256 с.
  - 23. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
  - 24.  $\partial H \partial p \Theta c \ \Pi$ .,  $Ku \Phi e p \ P$ . Молекулярные комплексы в органической химии. М.: Мир, 1967. 206 с.
  - 25. Ross P.D., Subramanian S. //Biochemistry. 1981. V. 20. № 11. P. 3096. doi:10.1021/bi00514a017