

цена свободная
price – not fixed

индекс 80568

<https://journals.vsu.ru/kcmf/about>

ISSN 1606-867X
eISSN 2687-0711

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ

CONDENSED MATTER AND INTERPHASES



Том
Vol. 22, № 3
2020



Научный журнал по проблемам конденсированного состояния
и физико-химическим процессам
на границах раздела фаз и в их объеме

The scientific journal "Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy"
(CONDENSED MATTER AND INTERPHASES)
is the leading scientific publication in Russia on key problems
of condensed matter and physico-chemical processes
at the interfaces and in the volume.

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ

Рецензируемый научный журнал

Выпускается 4 раза в год

Том 22, № 3, 2020

Полнотекстовая версия выпуска на английском языке доступна на сайте: <https://journals.vsu.ru/kcmf/issue/view/217>

ISSN 1606-867X
eISSN 2687-0711

УЧРЕДИТЕЛЬ И ИЗДАТЕЛЬ

ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет»

Журнал основан доктором физ.-мат. наук,
доктором хим. наук, проф. А. М. Ховивым
в 1999 г. при поддержке Института общей
и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

Свидетельство о регистрации
ПИ № ФС77-78771 от 20 июля 2020 года,
выдано Федеральной службой по надзору
в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций

Журнал включён в Перечень ведущих
рецензируемых научных журналов
и изданий ВАК, в которых должны быть
опубликованы основные научные резуль-
таты диссертаций на соискание ученых
степеней доктора и кандидата наук
по химическим и физико-математиче-
ским наукам.

специальности: 02.00.01 – Неорганиче-
ская химия, 02.00.04 – Физическая химия,
02.00.05 – Электрохимия, 02.00.21 – Химия
твёрдого тела, 01.04.07 – Физика конден-
сированного состояния

Индексируется и архивируется:
Scopus, РИНЦ, RSCI, Chemical Abstract,
EBSCO, DOAJ

Адрес Редакции и Издателя
394018 Воронеж, Университетская пл. 1
Тел.: +7 (473) 2208445
<https://journals.vsu.ru/kcmf/about>
E-mail: kcmf@main.vsu.ru

Дата выхода в свет 30.09.2020

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 14,6
Тираж 50 экз. Заказ 418

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии Издательского дома ВГУ
394018 Воронеж, ул. Пушкинская, 3

Подписка по объединённому каталогу
«Пресса России», подписной индекс 80568
При перепечатке ссылка
на «Конденсированные среды
и межфазные границы» обязательна

Материалы журнала доступны
по лицензии Creative Commons
“Attribution” («Атрибуция») 4.0 Всемирная



© Воронежский государственный
университет, 2020

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

В. Н. Семенов, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА:

В. А. Кецко, д-р хим. наук (Москва)

Э. П. Домашевская, д-р физ.-мат. наук, профессор (Воронеж)

РЕДКОЛЛЕГИЯ:

Н. Н. Афонин, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

А. В. Введенский, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

В. В. Гусаров, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН (Санкт-Петербург)

В. Е. Гутерман, д-р хим. наук, профессор (Ростов-на-Дону)

Б. М. Даринский, д-р физ.-мат. наук, профессор (Воронеж)

И. Д. Зарцын, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

В. П. Зломанов, д-р хим. наук, профессор (Москва)

В. М. Иевлев, д-р физ.-мат. наук, академик РАН (Москва)

А. Д. Изотов, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН (Москва)

А. Н. Латышев, д-р физ.-мат. наук, профессор (Воронеж)

А. И. Маршаков, д-р хим. наук, профессор (Москва)

И. Я. Миттова, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

Г. Ф. Новиков, д-р физ. мат. наук, профессор (Черноголовка)

С. Н. Салтыков, д-р хим. наук (Липецк)

В. Ф. Селеменев, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

В. А. Терехов, д-р физ.-мат. наук, профессор (Воронеж)

Е. А. Тутов, д-р хим. наук, (Воронеж)

П. П. Федоров, д-р хим. наук, профессор (Москва)

В. А. Хоник, д-р физ.-мат. наук, профессор (Воронеж)

В. А. Шапошник, д-р хим. наук, профессор (Воронеж)

А. Б. Ярославцев, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН (Москва)

МЕЖДУНАРОДНЫЕ ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ:

М. Б. Бабанлы, д-р хим. наук, член-корреспондент НАНА (Баку, Азербайджан)

Т. Беллеце, д-р наук (Анкона, Италия)

П. М. Волович, д-р наук, профессор (Париж, Франция)

В. Б. Горфинкель, д-р наук (Стоуни-Брук, США)

Р. М. Мане, д-р наук (Колхатур, Индия)

Нгуен Ань Тьен, канд. хим. наук, доцент (Хошимин, Вьетнам)

В. В. Паньков, д-р хим. наук, профессор (Минск, Беларусь)

Ф. Шольц, д-р наук, профессор (Грейфсвальд, Германия)

М. Виккледер, д-р наук, профессор (Кёльн, Германия)

В. Сиваков, д-р наук (Йена, Германия)

Ответственный секретарь

В. А. Логачева, канд. хим. наук (Воронеж)

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОР

Аграфонов Ю. В., Петрушин И. С.

Хаотический фазовый переход первого рода
переохлажденная жидкость – идеальное
стекло (обзор)

291

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

*Бутырская Е. В., Запругаев С. А.,
Измайлова Е. А., Артыщенко С. В.*

Компьютерное моделирование сорбционных
взаимодействий L-аргинина и L-лизина
с углеродными нанотрубками

303

*Гасанова Г. С., Агазаде А. И., Юсиров Ю. А.,
Бабанлы М. Б.*

Термодинамическое исследование системы
 $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ методом ЭДС

310

*Козадеров О. А., Тинаева К. Е., Тинаева А. Е.,
Бурляев Д. В.*

Катодное осаждение цинк-никелевых
покрытий из низкоконцентрированного
аммиачно-хлоридного электролита
с высоким содержанием глицина

320

Корякина В. В., Шиц Е. Ю.

Модель Колмогорова–Джонсона–Мела–
Аврами в исследовании кинетики
образования гидрата природного газа
в обратных эмульсиях нефти

327

*Котова И. Ю., Спиридонова Т. С.,
Кадырова Ю. М., Савина А. А.*

Синтез и характеристика тройных
молибдатов $\text{AgZn}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$ ($\text{R} = \text{In}, \text{Fe}$)

336

*Козадеров О. А., Таранов Д. М.,
Кривошлыков А. Н., Бородкина С. В.*
Кинетика фазовых превращений
при селективном растворении
интерметаллида Cu_5Zn_8

344

Логвинова А. В., Базаров Б. Г., Базарова Ж. Г.
Получение железо-содержащего тройного
молибдата $\text{K}_3\text{FeZr}(\text{MoO}_4)_6$ золь-гель
технологией

353

*Мачнев Д. А., Нечаев И. В., Введенский А. В.,
Козадеров О. А.*

Квантово-химическое моделирование
эндофуллеренов металлов подгруппы
скандия

360

*Селеменов В. Ф., Рудаков О. Б., Мироненко Н. В.,
Карпов С. И., Семенов В. Н., Беланова Н. А.,
Синяева Л. А., Лукин А. Н.*

Гидратация и межмолекулярные
взаимодействия в карбоновых кислотах

373

*Сливкин Д. А., Полковникова Ю. А.,
Сливкин А. И., Беленова А. С., Суслина С. Н.,
Кацавцева А. А.*

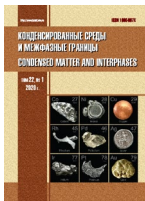
Твердые лекарственные формы ноотропного
действия на основе пантогама и янтарной
кислоты

388

Федосеева Е. Н., Федосеев В. Б.

Возможности и особенности спрей
технологии в органическом синтезе

397



Обзор

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2959>

Поступила в редакцию 26.06.2020

Принята к публикации 15.08.2020

Опубликована онлайн 30.09.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 532.782

Хаотический фазовый переход первого рода переохлажденная жидкость – идеальное стекло (обзор)

© 2020 Ю. В. Аграфонов✉, И. С. Петрушин

Иркутский государственный университет,
ул. Карла Маркса, 1, Иркутск 664003, Российская Федерация

Аннотация

В последние двадцать лет бурно развивается теория «хаотического перехода первого порядка» (ХФП) из переохлажденной жидкости в идеальное стекло. Теория сформулирована таким образом, чтобы описать переход из начального равновесного состояния в конечное метастабильное состояние, не прибегая к рассмотрению промежуточных кинетических процессов. В англоязычной литературе ХФП и его реализация для практически важных молекулярных систем (многокомпонентные жидкости с различными потенциалами межмолекулярного взаимодействия, гелеобразные системы и т. д.) получили бурное развитие, однако в русскоязычной литературе эти исследования практически не отражены. В нашей работе мы приводим обзор публикаций по данному направлению.

Ключевые слова: переохлажденная жидкость, идеальное стекло, частичные функции распределения, реплики, хаотический фазовый переход.

Источник финансирования: Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант №18-02-00523а.

Для цитирования: Аграфонов Ю. В., Петрушин И. С. Хаотический фазовый переход первого рода переохлажденная жидкость - идеальное стекло. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(3): 291–302. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2959>

Введение

В статистической физике равновесных систем макроскопическое тело рассматривается как бесконечно большое число одинаковым образом устроенных подсистем (копий). В каждой из копий межмолекулярное взаимодействие задается одинаковым образом, что обеспечивает однородность тела на микроскопическом уровне. Статистическое распределение каждой подсистемы по различным состояниям описывается гиббсовской экспонентой. Это является следствием эргодической гипотезы, согласно которой средние значения макроскопических величин равны их средним значениям по ансамблю Гиббса. С помощью распределения Гиббса может быть вычислено среднее значение любой

физической величины либо непосредственно с помощью статистического интеграла, либо с помощью частичных функций между одновременными положениями нескольких частиц в заданных точках пространства.

Для метастабильных состояний эргодическая гипотеза не выполняется. Хаотическое расположение частиц в фиксированных точках пространства приводит к локальной микроскопической неоднородности. В настоящее время существует два представления о структуре аморфного состояния. Феноменологические подходы и метод частичных функций распределения равновесной статистической физики. Феноменологический подход [1] основывается на интуитивных соображениях о локальной структуре стекла и ее связи с температурами стеклования и размягчения стекла, однако не дает физическо-

✉ Аграфонов Юрий Васильевич,
e-mail: agrafonov@physdep.isu.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

го понимания о процессе стеклования расплава [2]. Попытка дать микроскопическое обоснование «оседлого» времени жизни частицы в расплаве дана в работе [3].

В методе частичных функций распределения [4] стеклообразное состояние реализуется при соответствующем повышении плотности или понижении температуры метастабильной системы. Переход в стеклообразное состояние в значительной мере обусловлен кинетическими явлениями, зависящими от скорости теплоотвода и времени структурной перестройки. Поэтому остается открытым вопрос о том, как исходные представления, характерные для термодинамически равновесных состояний, применимы для описания метастабильных состояний.

В работах Роблеса [5], Франца [6, 7] были сформулированы эвристические соображения о переходе из переохлажденной жидкости в «идеальное стекло». Прогресс был достигнут в работе Мезарда и Паризи [8] и последующих работах [3, 9–27], в которых была сформулирована теория реплик «хаотического перехода первого порядка» (random first order phase transition – RFOT) на основе модернизированного метода частичных функций распределения. Реплики – это одинаковые копии подсистем; как и в термодинамически равновесных системах, внутри каждой из них межмолекулярное взаимодействие задается одинаковым образом. Однако между репликами теперь осуществляется взаимодействие. Параметры этого взаимодействия подбираются таким образом, чтобы среднее расстояние между частицами было меньше, чем в жидкости. По существу, это является критерием отличия переохлажденной жидкости от идеального стекла. Таким образом, удается описать переход из начального равновесного состояния в конечное метастабильно состояние, не прибегая к рассмотрению промежуточных кинетических процессов. В англоязычной литературе RFOT и его реализация в той или иной степени для практически важных молекулярных систем (многокомпонентные жидкости с различными потенциалами межмолекулярного взаимодействия [28–31], вязкие и гелеобразные жидкости [32–39], коллоиды [40–41], лекарственные растворы [42–43], аморфные полимеры [44], полидисперсные кристаллы [45–48] и т. д.) получили бурное развитие, однако в русскоязычной литературе это направление не отражено. По существу, теория реплик по значимости стоит в одном ряду с формулировкой канонического распределения Гиббса и метода интеграль-

ных уравнений статистической теории термодинамически равновесных жидкостей. Однако важно подчеркнуть, что RFOT не дает никакого представления о релаксационных процессах. Интегральные уравнения для частичных функций распределения дают только представление о структурных характеристиках термодинамически равновесных и метастабильных состояний, достигаемых на бесконечно больших временных интервалах. Микроскопическое описание кинетических процессов в плотных газах и жидкостях базируется на цепочке уравнений Боголюбова [49] для неравновесных, частичных функций распределения. Это направление интенсивно развивается, однако подробное рассмотрение не входит в нашу задачу. Отметим лишь несколько работ, непосредственно примыкающих к рассматриваемым нами вопросам. В работах [50–51] рассматриваются различные аспекты уравнений Боголюбова и Больцмана, в частности для гранулированных сред [52]. В работе [53] – развита модель дискретного изменения скоростей в молекулярной системе. Различные асимптотики физических величин флюида низкой плотности приведены в [54]. Процессы переноса в системе твердых сфер анализируются в [55].

Стоит упомянуть также работы, посвященные различным термодинамическим [56–61], статистическим [62–66] и кинетическим [67–68] аспектам описания переходов из жидкого в твердое состояние для твердых сфер и многомерных гиперсфер [69–71].

2. Теоретическая часть

2.1. Метод частичных функций распределения в физике жидкостей

Статистическая физика жидкостей основана на цепочке уравнений ББГКИ (Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона) для l -частичных функций распределения $G_{l,\dots,i} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i)$, эквивалентных каноническому распределению Гиббса. Взаимодействие частиц осуществляется посредством парного потенциала $\Phi_{ij}(r_{ij})$, где $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ – расстояние между центрами частиц i, j . Последовательным исключением старших функций распределения из цепочки, уравнения ББГКИ преобразуются к уравнению Орнштейна–Цернике (ОЦ) [72–73] для одно- и двухчастичных функций распределения

$$\begin{aligned} \omega_1 &= n \int G_2 C_{12}^{(1)} d(2) + \mu, \\ h_{12} &= C_{12}^{(2)} + n \int G_3 C_{15}^{(2)} h_{25} d(3), \end{aligned} \quad (1)$$

Интегрирование ведется по координатам i -ой частицы, $d(i) = d\mathbf{r}_i$, n – плотность. Одночастичную функцию распределения всегда можно представить в виде $G_i = \exp(-\Phi_i / kT + \omega_i)$, где первое слагаемое в показателе экспоненты описывает непосредственное взаимодействие частицы с внешним полем Φ_i , а второе, опосредованное взаимодействие, через окружающую среду. Химический потенциал μ определяется из условия перехода к пространственно-однородной системе в отсутствие внешних полей. Парная корреляционная функция $h_{ij} = \exp(-\Phi_{ij} / kT + \omega_{ij}) - 1$ выражается через непосредственное взаимодействие двух частиц Φ_{ij} и их опосредованное взаимодействие с окружающей средой ω_{ij} . Прямые корреляционные функции $C_{ij}^{(k)}$

$$\begin{aligned} C_{ij}^{(1)} &= h_{ij} - \omega_{ij} - 1/2 h_{ij}(\omega_{ij} + M_{ij}^{(1)}); \\ C_{ij}^{(2)} &= h_{ij} - \omega_{ij} + M_{ij}^{(2)} \end{aligned} \quad (2)$$

выражаются через бесконечные функциональные ряды $M_{ij}^{(1)}$, $M_{ij}^{(2)}$ от искомым функций распределения. При решении конкретных задач в этих рядах оставляют только те слагаемые, которые поддаются суммированию, а остальные не учитываются. В результате получается связь между прямой и парной корреляционной функцией (замыкание), что сводит уравнение ОЦ к приближенным нелинейным интегральным уравнениям, которые решаются численно. Наиболее известными из них являются гиперцепное, Перкус–Йевица, Роджеса–Янга, Мартынова–Саркисова [72–75].

Важное значение имеет случай пространственно-однородных изотропных сред (объемные жидкости в отсутствии внешних полей и вдали от ограничивающих поверхностей), в которых: $G_1(\mathbf{r}) \equiv 1$, $\omega_1(\mathbf{r}) \equiv 0$, $C_{12}^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C_{12}^{(1)}(r_{12})$. В результате первое уравнение системы (1-2) вырождается в определение избыточного химического потенциала $\mu = \ln a = \text{const}$. Второе уравнение системы определяет прямую корреляционную функцию $C_{12}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = C_{12}^{(2)}(r_{12})$, для вычисления которой существуют хорошо разработанные методы. Отметим, что в уравнении Перкуса–Йевица прямая корреляционная функция есть $C_{12}^{(2)}(r_{12}) = h_{12} - (\exp(\omega_{12}) - 1)$. В результате для системы твердых сфер экспоненциальная нелинейность сменяется квадратичной нелинейностью, т. е. становится значительно слабее. Тем самым оказывается возможным получить аналитическое решение для функции $C_{12}^{(2)}(r_{12})$ [74, 76].

Для пространственно-неоднородных систем (молекулярная система вблизи твердой поверхности) функции $G_1(\mathbf{r}_1)$, $G_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ позволяют определить микроструктуру вещества и вычислить все термодинамические параметры. Заметим, что решение уравнений (1–2) для функций многих переменных требует больших численных расчетов. Для упрощения вычислений можно заменить прямую корреляционную функцию $C_{12}^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ (так называемое синглетное приближение) её граничным значением $C_{12}^{(1)}(r_{12})$. Тогда, в зависимости от замыкания, применяемого для вычисления, $M_{ij}^{(1)}$, получается то или иное нелинейное интегральное уравнение для одночастичной функции распределения, зависящей только от одной переменной – расстояния от частицы до поверхности. Данное уравнение также решается численно, однако уже не требует больших вычислительных ресурсов. Обзор решений приведен в работах [77–79].

Отметим, что аналитическое решение для одночастичной функции распределения возможно лишь для частных случаев, например, для одномерной и двумерной задачи [80]. Для трехмерной системы твердых сфер, граничащей с твердой поверхностью, аналитическое решение синглетного уравнения в приближении Перкус – Йевица предложено в нашей работе [81]. Основная идея заключается в том, в отброшенные слагаемые в (2) учитываются таким образом, чтобы они компенсировали все нелинейности. В силу аксиальной симметрии одночастичная функция распределения зависит только от координаты z – удаление частицы от твердой поверхности. В результате получается линейное интегральное уравнение

$$\begin{aligned} e^{\omega_1(z_1)} - 1 &= 2\pi n \int_0^\infty dz_2 (e^{\omega_1(z_2)} - 1) \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(1)}(r_{12}) - \\ &- 2\pi n \int_{z_1}^\infty dz_{12} \int_{|z_{12}|}^\infty r_{12} dr_{12} C_{12}^{(1)}(r_{12}), \end{aligned} \quad (3)$$

где учтено, что частицы жидкости взаимодействуют с поверхностью посредством потенциала твердых сфер, соответственно $G_i = \exp(\omega_i)$. Данное уравнение является линейным интегральным уравнением Фредгольма второго рода и может быть решено аналитически, если ядро уравнения и правая часть вычисляются аналитически (ПЙ). Для остальных замыканий нужно предварительно обратиться к численному решению соответствующего интегрального уравнения. Далее использовать стандартные библиотеки прикладных программ для численного решения интегрального уравнения Фредгольма.

Такая процедура гораздо проще, чем решение системы уравнений (1)–(2) для функций многих переменных.

2.2. Основные представления о переходе жидкость – стекло

При быстром охлаждении жидкости ниже температуры кристаллизации T_f она будет проходить через ряд метастабильных состояний, прежде чем сформировать долгоживущую аморфную фазу. Данное явление хорошо известно из многочисленных калориметрических измерений, диэлектрической и спиновой релаксации, ядерному магнитному резонансу и рассеянию нейтронов на разных материалах. Однако полное теоретическое рассмотрение до сих пор отсутствует, несмотря на явный прогресс в этом направлении [12–15]. Общепринятым механизмом аморфизации переохлажденной жидкости является следующий. При температуре $T_c < T_f$ кинетический переход в равновесное состояние предсказывается теорией фазовой связности, однако хаос (эргодичность) разрушается динамическими процессами. Калориметрические измерения переохлажденных жидкостей показывают на быстрое изменение молярного объема или энтальпии как функции температуры; при значении калориметрической температуры стеклования $T_g < T_c$ удельная теплоемкость C_p достигает максимума. Однако T_g не является характерным параметром материала, так как зависит от скорости охлаждения; T_g уменьшается с уменьшением скорости охлаждения. Таким образом, «калориметрический переход в стекло» не является истинным фазовым переходом. Фактически температура T_g фиксирует температуру, при которой время структурной релаксации становится сравнимой с экспериментальным значением (обычно порядка минут или часов). Определение температуры T_g проведено из сопоставления максвелловского времени релаксации $\tau_M = \eta / G_\infty$ (где τ – сдвиговая вязкость и G_∞ – мгновенный модуль сдвига) и экспериментальной величины $\tau_{\text{exp}} = 10^5$ сек. При значении модуля сдвига $G_\infty = 10^9 \text{ Nm}^{-2}$, типичной для большинства материалов, это приводит к определению T_g как температуры, при которой сдвиговая вязкость достигает значения $\tau = 10^{12} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{c}$ (или 10^{13}) пуаз.

При температурах $T < T_g$ переохлажденная жидкость все время находится в метастабильном состоянии, в то время как калориметрические измерения предсказывают «энтропийный кризис» Каузмана для температуры $T = T_K$, при

которой конфигурационная энтропия $S_{\text{конф}}$ переохлажденной жидкости исчезает (обращается в нуль, становится несущественной). Возможная связь между исчезновением $S_{\text{конф}}$ и перестройкой времени структурной релаксации сильно переохлажденной жидкости задается феноменологическим соотношением Фогеля–Фульчера–Таммана для сильновязких жидкостей $\eta = \eta_0 \exp(-A / (T - T_0))$. В дальнейшем было предположено, что $T_0 = T_K$. Подробный анализ шкалы времен структурной релаксации в стеклах приведен в работе [82]. Иерархия характерных масштабов длины при переходах из жидкости в стекло рассмотрена в [83–85].

Основной постулат заключается в том, что «энтропийный кризис» Каузмана предшествует переходу переохлажденной жидкости в стекло, соответствующему более низкому некристаллическому минимуму температурной зависимости свободной энергии. Идеальное стекло характеризуется хаотичным равновесным положением частиц в пространстве $\{X_i\}$ ($1 \leq i \leq N$). Такой «хаотический фазовый переход первого рода» в стекло имеет формальную аналогию с теориями «среднего поля» для моделей спинового стекла [10–11, 86–88]. Эта концепция была успешно применена в модели реплик («хаотический фазовый переход первого рода»). Реплики или копии (клоны) многочастичной системы вводятся для определения параметра (конфигурационное перекрытие), позволяющего четко отличать переохлажденную жидкость от стекла. Такие два состояния не отличаются по типу пространственной симметрии; их неупорядоченные микроскопические структуры очень похожи, в отличие от трансляционной симметрии кристаллов. Различные модификации RFOT рассмотрены в работах [9, 22–25].

В общем случае в теории RFOT рассматривают m штук реплик. Каждый атом данной реплики взаимодействует со всеми атомами остальных $m - 1$ реплик. В самом простейшем варианте [89] рассматривают ($m = 2$) две слабо связанных реплики и вычисляют статистические корреляции между ними на основе численного решения интегрального уравнения в приближении ГПЦ и его термодинамически согласованной модификации – интегральное уравнение Роджерса – Янга (РЯ) в широкой области термодинамических состояний. Показано, что существует три ветви решений для парной функции распределения в пределе стремления к нулю связи реплик в обоих уравнениях. Основным недостатком работы является то, что уравнение ГПЦ термодина-

мически несогласованно и является грубым при высоких плотностях [74]. Равновесная термодинамика стекла вычисляется с помощью функции свободной энергии Морита и Хироике, который допускает аналитические вычисления для произвольных значений числа реплик m , с последующим предельным переходом $m \rightarrow 1$ [12–15]. Этот элегантный подход был впервые применен к модели «мягких сфер» и их смесям и затем обобщен на модель твердых сфер.

Результаты вычисления свободной энергии и конфигурационного перекрытия позволяют предсказать хаотический переход первого рода между переохлажденной жидкостью и стеклом. Современное состояние исследований в данной области отражено в монографии [90].

3. Метод реплик как способ описания перехода из жидкости в стекло

3.1. Модель двух реплик

Пусть имеется N частиц каждой реплики (обозначенных индексами a, b), взаимодействующих отталкивательным потенциалом «мягких сфер»

$$v(r) = \varepsilon(\sigma/r)^n, \quad (4)$$

где ε и σ характерные энергия и размер частицы, $\rho^* = N\sigma^3/V$ – безразмерная плотность (σ – характерный размер частицы, V – объем) и $T^* = k_B T / \varepsilon$. Соответственно, расстояния удобно измерять в безразмерных единицах $x = r/\sigma$. Применимость потенциала (4) к реальным системам основана на двух предположениях. Первое предположение заключается в том, что зависимость термодинамических свойств от температуры и плотности будет определяться только одним параметром $\Gamma = \rho^* / T^{*3/n}$, а ρ^* и T^* независимо. Поэтому избыточная свободная энергия Гельмгольца, приходящаяся на одну частицу, есть

$$\frac{F^{ex}(\rho, T)}{Nk_B T} = f_{ex}(\Gamma). \quad (5)$$

В то же время, парная функция распределения будет инвариантна относительно произвольного масштабного параметра λ

$$g(x, \rho^*, T^*) = g(\lambda x, \rho^* / \lambda^3, T^* / \lambda^{12}). \quad (6)$$

Второе предположение подкрепляется данными численного эксперимента [91], где было показано, что для $n = 12$ кристаллизация в гранцентрированную кубическую решетку происходит, если $\Gamma = \rho^* / T^{*1/4} = \Gamma_f = 1.15$ [7, 88–89].

Учтем, что атомы одинаковых реплик взаимодействуют посредством парного потенциала $v_{aa}(r) \equiv v_{bb}(r) = v(r)$, в то время как парный потенциал $v_{ab}(r)$ атомов разных реплик имеет характер притяжения

$$v_{\alpha\beta}(x) = -\varepsilon_{\alpha\beta} w(x) = -\varepsilon_{\alpha\beta} \left[\frac{c^2}{x^2 + c^2} \right]^6 \quad (7)$$

константа c выбирается так, чтобы размер области взаимодействия действия был меньше, чем среднее расстояние между соседними атомами $d^* = d/\sigma \simeq \rho^{*-1/3}$, т. е. $A/d^* \ll 1$. Таким образом, благодаря сильному отталкиванию между атомами реплики, ее атомы будут взаимодействовать с большим числом атомов другой реплики. Для ненулевого значения $\varepsilon_{\alpha\beta}$ взаимодействие (2) продуцирует уменьшение среднего расстояния между атомами другой реплики при более низких температурах. Точное значение функции $w(r)$ несущественно, так как нас будет интересовать предел $\varepsilon_{\alpha\beta} \rightarrow 0$. Полная потенциальная энергия двух реплик равна

$$V_{N,N}(\{x_i^1\}, \{x_j^2\}) = \sum_i \sum_{j>i} v(|x_i^1 - x_j^1|) + \sum_i \sum_{j>i} v(|x_i^2 - x_j^2|) + \sum_i \sum_{j>i} v(|x_i^1 - x_j^2|), \quad (8)$$

где $\{x_i^1\}, \{x_j^2\}$ – набор координат частиц каждой из реплик. Равновесная структура системы двух реплик определяется двумя парными функциями распределения, соответственно $g_{11}(x) \equiv g_{22}(x)$ и $g_{12}(x) \equiv g_{21}(x)$. Слагаемые, соответствующие перекрестному взаимодействию в формуле (8) нарушают масштабную инвариантность, присущую взаимодействию мягких сфер (4), т. е. равновесные свойства системы двух реплик зависят от двух термодинамических величин как функции параметра Γ . Масштабная инвариантность восстанавливается для полностью некоррелированных реплик ($\varepsilon_{12} = 0$) когда кросс-корреляция исчезает, так что $g_{12}(x) = 1$ для всех значений x . Пространственная корреляция между двумя репликами равна

$$q_{1,2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N w(|x_i^1 - x_i^2|). \quad (9)$$

Отметим, что $g_{12}(x)$ позволяет вычислить степень параметр порядка Q для конфигураций $\{x_i^1\}, \{x_j^2\}$ двух реплик по формуле

$$Q = \langle q_{1,2} \rangle = 4\pi\rho^* \int_0^\infty g_{12}(x) w(x) x^2 dx \quad (10)$$

Если между двумя репликами корреляция полностью отсутствует ($g_{12}(x) = 1$), то непосредственное вычисление по формуле (10) «хаотичной пространственной корреляции» параметра порядка, дает величину $Q_r = (7\pi^2 / 128)(c / d^*)^3 \ll 1$. В переохлажденной жидкости Q будет стремиться к Q_r , но можно ожидать будет больше, чем в идеальном стекле, поскольку координаты $\{\vec{x}_i^1\}, \{\vec{x}_j^2\}$ атомов двух реплик будут фиксированы в произвольных равновесных точках $\{X_i\}$. Предполагается, что в термодинамическом пределе при «хаотическом фазовом переходе первого рода» происходит дискретное изменение параметра порядка Q .

3.2. Интегральные уравнения

Парные функции распределения $g_{11}(x)$ и $g_{12}(x)$ симметричной бинарной смеси двух реплик могут быть вычислены решением уравнения Орнштейна–Цернике (OZ), связывающего парную корреляционную функцию $h_{ij}(x) = g_{ij}(x) - 1$ с прямой корреляционной функцией $c_{ij}(x)$ ($1 \leq i, j \leq 2$):

$$h_{11}(x) = c_{11}(x) + \rho^* [c_{11} \otimes h_{11}(x) + c_{12} \otimes h_{12}(x)] \quad (11)$$

$$h_{12}(x) = c_{12}(x) + \rho^* [c_{11} \otimes h_{12}(x) + c_{12} \otimes h_{11}(x)], \quad (12)$$

где символ \otimes обозначает операцию свертки, ρ^* – плотность каждой из двух эквивалентных реплик. Уравнение OZ должно быть дополнено уравнением связи (замыканием) между $h_{12}(x)$ и $c_{12}(x)$. Заметим, что положительно определенную парную функцию распределения всегда можно представить $g_{ij}(x) = \exp[-\beta v_{ij}(x) + \omega_{ij}(x)]$. Здесь мы выделили непосредственное (вакуумное) взаимодействие $v_{ij}(x)$ и опосредованное (коллективное) взаимодействие через окружающую среду $\omega_{ij}(x)$. В физике жидкостей наиболее часто используются замыкания Перкус–Йефика (ПЙ), гиперцепное (ГПЦ), Мартынова – Саркисова (МС) и Роджерса–Янга (РЯ). Последние удобно записать для функции $\gamma_{ij}(x) = h_{ij}(x) - c_{ij}(x)$, которые для трех первых замыканий имеют вид

$$\gamma_{ij}(x) = \exp(\omega_{ij}(x)) - 1,$$

$$\gamma_{ij}(x) = \omega_{ij}(x), \quad (13)$$

$$\gamma_{ij}(x) = \omega_{ij}(x) + \omega_{ij}^2 / 2$$

Отметим, что для отталкивающих потенциалов, и в особенности для потенциала твердых сфер приближение ПЙ лучше, чем ГПЦ. Однако при низких температурах и умеренной плотности для более реалистичных парных потенциа-

лов, имеющих притягивающую часть, уравнение ГПЦ дает лучшие результаты, чем уравнение ПЙ. Однако оба замыкания являются термодинамически несогласованными: характеристики, вычисленные по уравнению состояния и сжимаемости, дают ошибку 10 % и более [74]. Наиболее термодинамически согласованным является замыкание Мартынова – Саркисова: его ошибка не превышает 2 % [72–73].

В теории RFOT обычно применяется либо замыкание ГПЦ, либо замыкание РЯ

$$g_{ij}(x) = \exp(-\beta v_{ij}(x)) \times \left[1 + \frac{\exp(f_{ij}(x)\omega_{ij}(x)) - 1}{f_{ij}(x)} \right], \quad (14)$$

где функция $f_{ij}(x) = 1 - \exp(-\alpha_{ij}x)$, зависящая от подгоночных параметров $\alpha_{11} = \alpha_{22}$ и α_{12} , делает замыкание РЯ термодинамически согласованным. В пределе $\alpha_{ij} \rightarrow \infty$ ($f_{ij}(x) = 1$) получаем прежнее определение функции g_{ij} .

Решения двух интегральных уравнений (11)–(12) впервые были получены [89] для значения $\varepsilon_{12} = 0$ с помощью постепенного увеличения Γ , начиная из состояния стабильной жидкости ($\Gamma < \Gamma_f$) до значения $\Gamma \approx 2$, соответствующего переохлажденной жидкости. Сравнение значений $g(x)$, полученных при замыканиях ГПЦ и РЯ показывает, что решение для РЯ систематически более структурировано, чем для ГПЦ. Система с двумя репликами ($\varepsilon_{12} > 0$) используется в попытке обнаружить в уравнении состояния ветвь, соответствующую идеальному стеклу. Для каждого $\Gamma > \Gamma_f$ решения двух интегральных уравнений ищутся для конечных значений ε_{12} . Корректность полученных значений $h_{12}(x)$ и Q контролируется правильным предельным переходом при ε_{12} стремящемся к нулю. Установлено [89], что существует две ветви состояния стекла – стекло G_1 и стекло G_2 . Первая ветвь соответствует равновесному переходу из стекла в кристаллическое состояние. Вторая ветвь соответствует неравновесному переходу в метастабильное состояние переохлажденной жидкости. Перечислим основные соображения при получении таких результатов [89]. Если корреляция системы двух реплик при таком предельном переходе $h_{12}(x) = 0$ и $Q = Q_r$, то переохлажденное состояние жидкости восстанавливается. И, наоборот, при сильной корреляции между конфигурациями (т.е. если $h_{12}(x) \gg 0$ и $Q \gg Q_r$), система находится в состоянии идеального стекла. Авторы работы [89] применили три различных алгоритма (a, b, c) для обнаружения ожидаемого хаотического перехода (RFOT) между переохлажденной жидкостью и идеаль-

ным стеклом. В алгоритме а) авторы задают начальное значение и постепенно увеличивают Γ . Центральный пик появляется в $h_{12}(x)$ около $x = 0$, амплитуда которого постепенно растёт вместе с ростом Γ , так как растёт связывание пар атомов в противоположных репликах. Алгоритмы б) и с) основаны на плавном переходе из «молекулярного» состояния жидкости в идеальное стекло путём постепенного снижения ϵ_{12}^0 с первоначально больших значений (порядка 1), соответствующего сильному связыванию пар атомов противоположных реплик. Наиболее наглядно разница между парной функцией распределения переохлажденной жидкости и идеального стекла видна на рис. 1.

Заметим, что идеология RFOT до сих пор применялась для описания пространственно-однородных систем (в отсутствии внешних полей и вдали от ограничивающих поверхностей). Мы предлагаем применить RFOT для описания структуры жидкости, граничащей с твердой поверхностью на основе уравнения (3). Предварительно ядро и правая часть уравнения (3) вычисляются с помощью RFOT, а затем стандартными способами решается линейное интегральное уравнение. В результате появляется возможность описывать поверхностную аморфизацию переохлажденных жидкостей методами статистической физики.

3.3. Парная структура и термодинамика

Термодинамические свойства переохлажденной жидкости на основе приближений ГПЦ и РЯ для жидкости твердых сфер без реплик ($\epsilon_{12} = 0$) для параметра $\Gamma > \Gamma_f$: избыточная внутренняя энергия на одну частицу $u_{ex} = U_{ex} / Nk_B T$; уравнение состояния $\Pi_{ex}(\Gamma) = P / \rho k_B T - 1 = 4u_{ex}(\Gamma)$; сжимаемость $\chi(\Gamma) = \chi_T / \chi_T^{id} = (\partial \beta P / \partial \rho)_T^{-1}$ могут быть вычислены из парной функции распределения $g(x)$ стандартными методами [49].

На основе ГПЦ приближения избыточный химический потенциал $\beta \mu_{ex}$ также выражается через функции $h(x)$ и $c(x)$ в соответствии с (11–12). Избыточная свободная энергия на одну частицу затем находится из стандартного термодинамического соотношения $f_{ex}(\Gamma) = \beta \mu_{ex} - \Pi_{ex}$, в то время как избыточная энтропия на одну частицу дается формулой

$$s_{ex}(\Gamma) = S_{ex} / Nk_B = u_{ex}(\Gamma) - f_{ex}(\Gamma) = \\ = \frac{\Gamma}{4} f'_{ex}(\Gamma) - f_{ex}(\Gamma).$$

В то же время приближение РЯ не дает представления μ_{ex} (и соответственно f_{ex}) через $h(x)$ и $c(x)$; f_{ex} однако вычисляется интегрированием внутренней энергии по параметру Γ

$$f_{ex}(\Gamma) = f_{ex}(\Gamma_0) + 4 \int_{\Gamma_0}^{\Gamma} u_{ex}(\Gamma') \frac{d\Gamma'}{\Gamma'}.$$

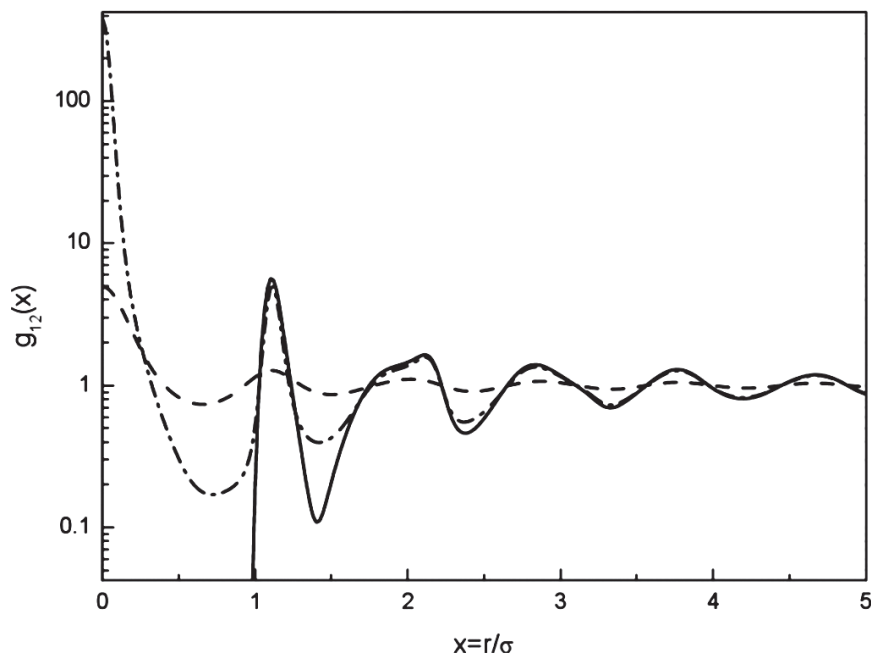


Рис. 1. Результаты расчета парной функции распределения $g_{12}(x)$ для замыкания РЯ. $\Gamma = 1.8$. Пунктир – ветвь G_1 ; пунктир с точками – ветвь G_2 ; для сравнения приведена сплошная линия $g(x)$ – парная функция распределения переохлажденной жидкости; все парные функции распределения изображены в логарифмическом масштабе

Начальная точка Γ_0 может быть взята достаточно маленькой ($\Gamma_0 \simeq 0.5$), что позволяет с хорошей точностью вычислить $\mu_{ex}(\Gamma_0)$ на основе ГПЦ приближения и соответственно провести интегрирование.

Для области глубокого переохлаждения ($\Gamma > \Gamma_f$) атомные конфигурации $\{x_i\}$ остаются в локальном минимуме свободной энергии продолжительное время, совершая колебания вблизи равновесных положений $\{X_i\}$. Это позволяет разделить «конфигурационные» и энтропийные вклады в свободную энергию и энтропию

$$f = f_{id} + f_{ex} = f_c + f_v,$$

$$s = s_{id} + s_{ex} = s_c + s_v,$$

где s_c определяет экспоненциально большое число метастабильных состояний в переохлажденной жидкости $N_m \approx \exp(Ns_c)$.

Подробное рассмотрение методов вычисления различных статистических и термодинамических величин методами численного моделирования приведено в работах [92–98].

4. Обсуждение

Отметим этапы развития теории классических молекулярных сред.

Статистическая теория термодинамически равновесных классических молекулярных систем базируется на каноническом распределении Гиббса. Для неидеальных газов малой плотности статистический интеграл вычисляется в виде разложения по степеням плотности. Для плотных и жидкостей такое разложение практически не применимо при вычислении старших членов разложения.

Указанная проблема, в какой-то мере, устраняется в методе интегральных уравнений для частичных функций распределения. На данный момент получены интегральные уравнения, описывающие структурные и термодинамические характеристики жидкостей с достаточной (для практически важных случаев) степенью точности. Однако некоторые фундаментальные проблемы не решены до сих пор. В частности, остается невыясненным вопрос о механизме перехода из термодинамически равновесного состояния в метастабильное.

Новый этап в развитии статистической теории классических молекулярных сред связан с разработкой теории хаотического фазового перехода, основанной, по существу, с обобщением распределения Гиббса на метастабильные состояния. Отметим, однако, что теория хаотическо-

го фазового перехода устанавливает только связь между структурой переохлажденной жидкости и «идеальным» стеклом, ничего не говоря о переходном кинетическом процессе. Тем не менее, в англоязычной литературе публикуется огромное количество работ, посвященных вычислению структурных и термодинамически характеристик практически важных молекулярных систем. Надеемся, что данный обзор компенсирует отсутствие публикаций в русскоязычной литературе.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Д. С. Сандитову и Ш. Б. Цыдыпову за обсуждение и полезные комментарии к статье. Непомнящих А. И. авторы признательны за дискуссии, способствовавшие постановке тематики исследования.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Sanditov D. S., Ojovan M. I. Relaxation aspects of the liquid–glass transition. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk.* 2019;189(2): 113–133. DOI: <https://doi.org/10.3367/ufnr.2018.04.038319>
2. Tsydyпов Sh. B., Parfenov A. N., Sanditov D. S., Agrafov Yu. V., Nesterov A. S. Application of the molecular dynamics method and the excited state model to the investigation of the glass transition in argon. Available at: http://www.isc.nw.ru/Rus/GPCJ/Content/2006/tsydyпов_32_1.pdf (In Russ.). *Glass Physics and Chemistry.* 2006;32(1): 83–88. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1087659606010111>
3. Berthier L., Witten T. A. Glass transition of dense fluids of hard and compressible spheres. *Physical Review E.* 2009;80(2): 021502. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.80.021502>
4. Sarkisov G. N. Molecular distribution functions of stable, metastable and amorphous classical models. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk.* 2002;172(6): 647–669. DOI: <https://doi.org/10.3367/ufnr.0172.200206b.0647>
5. Hoover W. G., Ross M., Johnson K. W., Henderson D., Barker J. A., Brown, B. C. Soft-sphere equation of state. *The Journal of Chemical Physics,* 1970;52(10): 4931–4941. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1672728>
6. Cape J. N., Woodcock L. V. Glass transition in a soft-sphere model. *The Journal of Chemical Physics,* 1980;72(2): 976–985. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.439217>
7. Franz S., Mezard M., Parisi G., Peliti L. The response of glassy systems to random perturbations: A bridge between equilibrium and off-equilibrium.

- Journal of Statistical Physics*. 1999;97(3–4): 459–488. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1004602906332>
8. Marc Mézard and Giorgio Parisi. Thermodynamics of glasses: a first principles computation. *J. of Phys.: Condens. Matter*. 1999;11: A157–A165.
9. Berthier L., Jacquin H., Zamponi F. Microscopic theory of the jamming transition of harmonic spheres. *Physical Review E*, 2011;84(5): 051103. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.051103>
10. Berthier L., Biroli, G., Charbonneau P., Corwin E. I., Franz S., Zamponi F. Gardner physics in amorphous solids and beyond. *The Journal of Chemical Physics*. 2019;151(1): 010901. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5097175>
11. Berthier L., Ozawa M., Scalliet C. Configurational entropy of glass-forming liquids. *The Journal of Chemical Physics*. 2019;150(16): 160902. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5091961>
12. Bomont J. M., Pastore G. An alternative scheme to find glass state solutions using integral equation theory for the pair structure. *Molecular Physics*. 2015;113(17–18): 2770–2775. DOI: <https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1038325>
13. Bomont J. M., Hansen J. P., Pastore G. Hypernetted-chain investigation of the random first-order transition of a Lennard-Jones liquid to an ideal glass. *Physical Review E*. 2015;92(4): 042316. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.042316>
14. Bomont J. M., Pastore G., Hansen J. P. Coexistence of low and high overlap phases in a supercooled liquid: An integral equation investigation. *The Journal of Chemical Physics*. 2017;146(11): 114504. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4978499>
15. Bomont J. M., Hansen J. P., Pastore G. Revisiting the replica theory of the liquid to ideal glass transition. *The Journal of Chemical Physics*. 2019;150(15): 154504. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5088811>
16. Cammarota C., Seoane B. First-principles computation of random-pinning glass transition, glass cooperative length scales, and numerical comparisons. *Physical Review B*. 2016;94(18): 180201. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.180201>
17. Charbonneau P., Ikeda A., Parisi G., Zamponi F. Glass transition and random close packing above three dimensions. *Physical Review Letters*. 2011;107(18): 185702. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.185702>
18. Ikeda A., Miyazaki K. Mode-coupling theory as a mean-field description of the glass transition. *Physical Review Letters*. 2010;104(25): 255704. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.255704>
19. McCowan D. Numerical study of long-time dynamics and ergodic-nonergodic transitions in dense simple fluids. *Physical Review E*. 2015;92(2): 022107. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.022107>
20. Ohtsu H., Bennett T. D., Kojima T., Keen D. A., Niwa Y., Kawano M. Amorphous–amorphous transition in a porous coordination polymer. *Chemical Communications*. 2017;53(52): 7060–7063. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CC03333H>
21. Schmid B., Schilling R. Glass transition of hard spheres in high dimensions. *Physical Review E*. 2010;81(4): 041502. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.81.041502>
22. Parisi G., Slanina, F. Toy model for the mean-field theory of hard-sphere liquids. *Physical Review E*. 2000;62(5): 6554. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.62.6554>
23. Parisi G., Zamponi F. The ideal glass transition of hard spheres. *The Journal of Chemical Physics*. 2005;123(14): 144501. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2041507>
24. Parisi G., Zamponi F. Amorphous packings of hard spheres for large space dimension. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*. 2006;03: P03017. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-5468/2006/03/P03017>
25. Parisi G., Procaccia I., Shor C., Zylberg J. Effective forces in thermal amorphous solids with generic interactions. *Physical Review E*. 2019;99(1): 011001. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.99.011001>
26. Stevenson J. D., Wolynes P. G. Thermodynamic – kinetic correlations in supercooled liquids: A critical survey of experimental data and predictions of the random first-order transition theory of glasses. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109(31): 15093–15097. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp052279h>
27. Xia X., Wolynes P. G. Fragilities of liquids predicted from the random first order transition theory of glasses. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2000;97(7): 2990–2994. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.97.7.2990>
28. Kobryn A. E., Gusarov S., Kovalenko A. A closure relation to molecular theory of solvation for macromolecules. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2016;28(40): 404003. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/40/404003>
29. Coluzzi B., Parisi G., Verrocchio P. Thermodynamical liquid-glass transition in a Lennard-Jones binary mixture. *Physical Review Letters*. 2000;84(2): 306. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.306>
30. Sciortino F., Tartaglia P. Extension of the fluctuation-dissipation theorem to the physical aging of a model glass-forming liquid. *Physical Review Letters*. 2001;86(1): 107. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.107>
31. Sciortino, F. One liquid, two glasses. *Nature Materials*. 2002;1(3): 145–146. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat752>
32. Farr R. S., Groot R. D. Close packing density of polydisperse hard spheres. *The Journal of Chemical Physics*. 2009;131(24): 244104. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3276799>

33. Barrat J. L., Biben T., Bocquet, L. From Paris to Lyon, and from simple to complex liquids: a view on Jean-Pierre Hansen's contribution. *Molecular Physics*. 2015;113(17–18): 2378–2382. DOI: <https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1031843>
34. Gaspard J. P. *Structure of Melt and Liquid Alloys*. In *Handbook of Crystal Growth*. Elsevier; 2015. 580 p. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56369-9.00009-5>
35. Heyes D. M., Sigurgeirsson H. The Newtonian viscosity of concentrated stabilized dispersions: Comparisons with the hard sphere fluid. *Journal of Rheology*. 2004;48(1): 223–248. DOI: <https://doi.org/10.1122/1.1634986>
36. Ninarello A., Berthier L., Coslovich D. Structure and dynamics of coupled viscous liquids. *Molecular Physics*. 2015;113(17–18): 2707–2715. DOI: <https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1039089>
37. Russel W. B., Wagner N. J., Mewis J. Divergence in the low shear viscosity for Brownian hard-sphere dispersions: At random close packing or the glass transition? *Journal of Rheology*. 2013;57(6): 1555–1567. DOI: <https://doi.org/10.1122/1.4820515>
38. Schaefer T. Fluid dynamics and viscosity in strongly correlated fluids. *Annual Review of Nuclear and Particle Science*. 2014;64: 125–148. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev-nucl-102313-025439>
39. Matsuoka H. A macroscopic model that connects the molar excess entropy of a supercooled liquid near its glass transition temperature to its viscosity. *The Journal of Chemical Physics*. 2012;137(20): 204506. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4767348>
40. de Melo Marques F. A., Angelini R., Zaccarelli E., Farago B., Ruta B., Ruocco, G., Ruzicka B. Structural and microscopic relaxations in a colloidal glass. *Soft Matter*. 2015;11(3): 466–471. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4SM02010C>
41. Deuschländer S., Dillmann P., Maret G., Keim P. Kibble–Zurek mechanism in colloidal monolayers. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2015;112(22): 6925–6930. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1500763112>
42. Chang J., Lenhoff A. M., Sandler S. I. Determination of fluid–solid transitions in model protein solutions using the histogram reweighting method and expanded ensemble simulations. *The Journal of Chemical Physics*. 2004;120(6): 3003–3014. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1638377>
43. Gurikov P., Smirnova I. Amorphization of drugs by adsorptive precipitation from supercritical solutions: A review. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2018;132: 105–125. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.03.005>
44. Baghel S., Cathcart H., O'Reilly N. J. Polymeric amorphous solid dispersions: a review of amorphization, crystallization, stabilization, solid-state characterization, and aqueous solubilization of biopharmaceutical classification system class II drugs. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2016;105(9): 2527–2544. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2015.10.008>
45. Kalyuzhnyi Y. V., Hlushak S. P. Phase coexistence in polydisperse multi-Yukawa hard-sphere fluid: High temperature approximation. *The Journal of chemical physics*. 2006;125(3): 034501. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2212419>
46. Mondal C., Sengupta S. Polymorphism, thermodynamic anomalies, and network formation in an atomistic model with two internal states. *Physical Review E*. 2011;84(5): 051503. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.051503>
47. Bonn D., Denn M. M., Berthier L., Divoux T., Manneville S. Yield stress materials in soft condensed matter. *Reviews of Modern Physics*. 2017;89(3): 035005. DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.89.035005>
48. Tanaka H. Two-order-parameter model of the liquid–glass transition. I. Relation between glass transition and crystallization. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2005;351(43–45): 3371–3384. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.09.008>
49. Balesku R. *Ravnovesnaya i neravnovesnaya statisticheskaya mekhanika* [Equilibrium and non-equilibrium statistical mechanics]. Moscow: Mir Publ.; 1978. vol. 1. 404 c. (In Russ.)
50. Chari S., Inguva R., Murthy K. P. N. A new truncation scheme for BBGKY hierarchy: conservation of energy and time reversibility. *arXiv preprint arXiv:1608.02338*. DOI: <https://arxiv.org/abs/1608.02338>
51. Gallagher I., Saint-Raymond L., Texier B. From Newton to Boltzmann: hard spheres and short-range potentials. *European Mathematical Society*. arXiv:1208.5753. DOI: <https://arxiv.org/abs/1208.5753>
52. Rudzinski J. F., Noid W. G. A generalized-Yvon-Born-Green method for coarse-grained modeling. *The European Physical Journal Special Topics*. 224(12), 2193–2216. DOI: <https://doi.org/10.1140/epjst/e2015-02408-9>
53. Franz B., Taylor-King J. P., Yates C., Erban R. Hard-sphere interactions in velocity-jump models. *Physical Review E*. 2016;94(1): 012129. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.94.012129>
54. Gerasimenko V., Gapyak I. Low-Density asymptotic behavior of observables of hard sphere fluids. *Advances in Mathematical Physics*. 2018: 6252919. DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/6252919>
55. Lue L. Collision statistics, thermodynamics, and transport coefficients of hard hyperspheres in three, four, and five dimensions. *The Journal of Chemical Physics*. 2005;122(4): 044513. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1834498>
56. Cigala G., Costa D., Bomont J. M., Caccamo C. Aggregate formation in a model fluid with microscopic piecewise-continuous competing interactions. *Molecular Physics*. 2015;113(17–18): 2583–

2592. DOI: <https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1078006>
57. Jadrlich R., Schweizer K. S. Equilibrium theory of the hard sphere fluid and glasses in the metastable regime up to jamming. I. Thermodynamics. *The Journal of Chemical Physics*. 2013;139(5): 054501. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4816275>
58. Mondal A., Premkumar L., Das S. P. Dependence of the configurational entropy on amorphous structures of a hard-sphere fluid. *Physical Review E*. 2017;96(1): 012124. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.96.012124>
59. Sasai M. Energy landscape picture of super-cooled liquids: Application of a generalized random energy model. *The Journal of Chemical Physics*. 2003;118(23): 10651–10662. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1574781>
60. Sastry S. Liquid limits: Glass transition and liquid-gas spinodal boundaries of metastable liquids. *Physical Review Letters*. 2000;85(3): 590. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.590>
61. Uche O. U., Stillinger F. H., Torquato S. On the realizability of pair correlation functions. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2006;360(1): 21–36. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physa.2005.03.058>
62. Bi D., Henkes S., Daniels K. E., Chakraborty B. The statistical physics of athermal materials. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 2015;6(1): 63–83. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031214-014336>
63. Bishop M., Masters A., Vlasov A. Y. Higher virial coefficients of four and five dimensional hard hyperspheres. *The Journal of Chemical Physics*. 2004;121(14): 6884–6886. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1777574>
64. Sliusarenko O. Y., Chechkin A. V., Slyusarenko Y. V. The Bogolyubov–Born–Green–Kirkwood–Yvon hierarchy and Fokker–Planck equation for many-body dissipative randomly driven systems. *Journal of Mathematical Physics*. 2015;56(4): 043302. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4918612>
65. Tang Y. A new grand canonical ensemble method to calculate first-order phase transitions. *The Journal of chemical physics*. 2011;134(22): 224508. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3599048>
66. Tsednee T., Luchko T. Closure for the Ornstein–Zernike equation with pressure and free energy consistency. *Physical Review E*. 2019;99(3): 032130. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.99.032130>
67. Maimbourg T., Kurchan J., Zamponi, F. Solution of the dynamics of liquids in the large-dimensional limit. *Physical review letters*. 2016;116(1): 015902. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.015902>
68. Mari, R., & Kurchan, J. Dynamical transition of glasses: From exact to approximate. *The Journal of Chemical Physics*. 2011;135(12): 124504. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3626802>
69. Frisch H. L., Percus J. K. High dimensionality as an organizing device for classical fluids. *Physical Review E*. 1999;60(3): 2942. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.60.2942>
70. Finken R., Schmidt M., Löwen H. Freezing transition of hard hyperspheres. *Physical Review E*. 2001;65(1): 016108. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.65.016108>
71. Torquato S., Uche O. U., Stillinger F. H. Random sequential addition of hard spheres in high Euclidean dimensions. *Physical Review E*. 2006;74(6): 061308. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.74.061308>
72. Martinov G. A. *Fundamental theory of liquids; method of distribution functions*. Bristol: Adam Hilger; 1992, 470 p.
73. Vompe A. G., Martynov G. A. The self-consistent statistical theory of condensation. *The Journal of Chemical Physics*. 1997;106(14): 6095–6101. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.473272>
74. Krokston K. *Fizika zhidkogo sostoyaniya. Statisticheskoe vvedenie* [Physics of the liquid state. Statistical introduction]. Moscow: Mir Publ.; 1978. 400 p. (In Russ.)
75. Rogers F. J., Young D. A. New, thermodynamically consistent, integral equation for simple fluids. *Physical Review A*. 1984;30(2): 999. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.30.999>
76. Wertheim M. S. Exact solution of the Percus–Yevick integral equation for hard spheres *Phys. Rev. Letters*. 1963;10(8): 321–323. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.10.321>
77. Tikhonov D. A., Kiselyov O. E., Martynov G. A., Sarkisov G. N. Singlet integral equation in the statistical theory of surface phenomena in liquids. *J. of Mol. Liquids*. 1999;82(1–2): 3–17. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-7322\(99\)00037-9](https://doi.org/10.1016/S0167-7322(99)00037-9)
78. Agrafonov Yu., Petrushin I. Two-particle distribution function of a non-ideal molecular system near a hard surface. *Physics Procedia*. 2015;71: 364–368. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.08.353>
79. Agrafonov Yu., Petrushin I. Close order in the molecular system near hard surface. *Journal of Physics: Conference Series*. 2016;747: 012024. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/747/1/012024>
80. He Y., Rice S. A., Xu X. Analytic solution of the Ornstein–Zernike relation for inhomogeneous liquids. *The Journal of Chemical Physics*. 2016;145(23): 234508. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4972020>
81. Agrafonov Yu. V., Petrushin I. S. Raschet strukturnykh kharakteristik amorfnykh tel metodom molekulyarnykh funktsii raspredeleniya [Calculation of the structural characteristics of amorphous bodies by the method of molecular distribution functions]. *Izvestiya RAN. Seriya Fizicheskaya*. 2020;84(7): 951–956. DOI: <https://doi.org/10.31857/S0367676520070030> (In Russ.)

82. Berthier L., Ediger M. D. How to measure a structural relaxation time that is too long to be measured. *arXiv:2005.06520v1*. DOI: <https://arxiv.org/abs/2005.06520>
83. Karmakar S., Dasgupta C., Sastry S. Length scales in glass-forming liquids and related systems: a review. *Reports on Progress in Physics*. 2015;79(1): 016601. DOI: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/79/1/016601>
84. De Michele C., Sciortino F., Coniglio A. Scaling in soft spheres: fragility invariance on the repulsive potential softness. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004;16(45): L489. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/45/L01>
85. Niblett S. P., de Souza V. K., Jack R. L., Wales D. J. Effects of random pinning on the potential energy landscape of a supercooled liquid. *The Journal of Chemical Physics*. 2018;149(11): 114503. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5042140>
86. Wolynes P. G., Lubchenko V. *Structural glasses and supercooled liquids: Theory, experiment, and applications*. New York: John Wiley & Sons; 2012. 404 p. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118202470>
87. Jack R. L., Garrahan J. P. Phase transition for quenched coupled replicas in a plaquette spin model of glasses. *Physical Review Letters*. 2016;116(5): 055702. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.055702>
88. Habasaki J., Ueda A. Molecular dynamics study of one-component soft-core system: Thermodynamic properties in the supercooled liquid and glassy states. *The Journal of Chemical Physics*. 2013;138(14): 144503. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4799880>
89. Bomont J. M., Hansen J. P., Pastore G. An investigation of the liquid to glass transition using integral equations for the pair structure of coupled replica. *J. Chem. Phys.* 2014;141(17): 174505. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4900774>
90. Parisi G., Urbani P., Zamponi F. *Theory of Simple Glasses: Exact Solutions in Infinite Dimensions*. Cambridge: Cambridge University Press; 2020. 324 p. DOI: <https://doi.org/10.1017/9781108120494>
91. Robles M., López de Haro M., Santos A., Bravo Yuste S. Is there a glass transition for dense hard-sphere systems? *The Journal of Chemical Physics*. 1998;108(3): 1290–1291. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.475499>
92. Grigera T. S., Martín-Mayor V., Parisi G., Verrocchio P. Asymptotic aging in structural glasses. *Physical Review B*, 2004;70(1): 014202. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.014202>
93. Vega C., Abascal J. L., McBride C., Bresme F. The fluid–solid equilibrium for a charged hard sphere model revisited. *The Journal of Chemical Physics*. 2003;119(2): 964–971. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1576374>
94. Kaneyoshi T. Surface amorphization in a transverse Ising nanowire; effects of a transverse field. *Physica B: Condensed Matter*. 2017;513: 87–94. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.03.015>
95. Paganini I. E., Davidchack R. L., Laird B. B., Urrutia I. Properties of the hard-sphere fluid at a planar wall using virial series and molecular-dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*. 2018;149(1): 014704. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5025332>
96. Properzi L., Santoro M., Minicucci M., Iesari F., Ciambèzi M., Nataf L., Di Cicco A. Structural evolution mechanisms of amorphous and liquid As₂Se₃ at high pressures. *Physical Review B*. 2016;93(21): 214205. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.214205>
97. Sesé L. M. Computational study of the melting-freezing transition in the quantum hard-sphere system for intermediate densities. I. Thermodynamic results. *The Journal of Chemical Physics*. 2007;126(16): 164508. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2718523>
98. Shetty R., Escobedo F. A. On the application of virtual Gibbs ensembles to the direct simulation of fluid–fluid and solid–fluid phase coexistence. *The Journal of Chemical Physics*. 2002;116(18): 7957–7966. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1467899>

Информация об авторах

Аграфонов Юрий Васильевич, д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры радиофизики и радиоэлектроники, физический факультет, Иркутский государственный университет, Иркутск, Российская Федерация; e-mail: agrafonov@physdep.isu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9023-1739>.

Петрушин Иван Сергеевич, к. т. н., доцент, доцент кафедры радиофизики и радиоэлектроники, физический факультет, Иркутский государственный университет, Иркутск, Российская Федерация; e-mail: ivan.kiel@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8788-5352>

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2960>

Поступила в редакцию 18.08.2020

Принята к публикации 15.09.2020

Опубликована онлайн 30.09.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 543.183.123.7

Компьютерное моделирование сорбционных взаимодействий L-аргинина и L-лизина с углеродными нанотрубками

© 2020 Е. В. Бутырская^{✉а}, С. А. Запрягаев^а, Е. А. Измайлова^б, С. В. Артыщенко^с

^аВоронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

^бАО «Концерн «Созвездие»,
ул. Плехановская, 14, Воронеж 394018, Российская Федерация

^сВоронежский государственный технический университет,
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация

Аннотация

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой новый класс наноматериалов, имеющих огромный потенциал для разнообразных технологических приложений. Перспективность их применения в биомедицине связана с возможностью УНТ пересекать мембрану клетки без ее нарушения, что обуславливает значимость исследования взаимодействий УНТ с биологически активными веществами, в частности аминокислотами. В настоящей работе методом функционала плотности ВЗЛР/6-31G(d,p) с дисперсионной поправкой GD3 выполнено компьютерное моделирование структуры и свойств систем аргинин (лизин) – одностенная углеродная нанотрубка (УНТ). Рассчитаны энергии адсорбции, дипольные моменты, суммарный заряд на атомах аминокислоты и нанотрубки, наименьшие расстояния от атомов аминокислоты до УНТ. Учет дисперсионной поправки при моделировании, практически не представленный в литературе, позволяет получить энергии адсорбции аминокислот на УНТ более точно по сравнению с существующими расчетами вследствие высокой поляризуемости УНТ. Рассмотрены случаи расположения аминокислоты на открытом конце, внешней и внутренних боковых поверхностях УНТ. Вычисленный ряд энергий адсорбции удовлетворяет условиям $E_{\text{кон}} > E_{\text{внутри}} > E_{\text{бок}}$. Это обусловлено тем, что при расположении аминокислоты на внешней боковой поверхности сорбат взаимодействует с частью боковой поверхности трубки, при ее расположении внутри УНТ – со всей поверхностью посредством сил Ван-дер-Ваальса, при расположении сорбата на конечном участке сорбата между ними имеет место ковалентная связь. Образование ковалентной связи на открытом конце УНТ обусловлено более высокой электронной плотностью вблизи конечных участков нанотрубки по сравнению с таковой вблизи внешней и внутренней боковых поверхностями трубки. Дано объяснение механизма адсорбции и усиления антибактериальной активности УНТ, функционализированных аргинином и лизином, по сравнению с нефункционализированными УНТ.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, аминокислоты, компьютерное моделирование, адсорбция.

Источник финансирования: Исследования выполнены в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020-2022 годы, проект № FZGU-2020-0044.

Для цитирования: Бутырская Е. В., Запрягаев С. А., Измайлова Е. А., Артыщенко С. В. Компьютерное моделирование сорбционных взаимодействий аргинина и лизина с углеродными нанотрубками. *Конденсированные среды и межфазные границы* = *Condensed Matter and Intephases*. 2020;22(3): 303–309. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2960>

✉ Бутырская Елена Васильевна, e-mail: bev5105@yandex.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) – один из наиболее широко изучаемых наноматериалов вследствие их уникальных физико-химических свойств и возможного широкого технологического приложения в биомедицине, нанoeлектронике и материаловедении [1–7]. Уникальные сорбционные, электронные и оптические свойства УНТ, их размер и механическая прочность делают нанотрубки решающим материалом биотехнологий для разработки платформ адресной доставки лекарств, тканевой инженерии, биосенсоров нового поколения. [8–11] Для реализации уникальных свойств УНТ в биотехнологиях необходимо понимание природы иммобилизации биомолекул на УНТ. [12–18] Одним из способов иммобилизации биологических молекул на УНТ является адсорбция, а элементарной единицей многих биомолекул являются аминокислоты (АК). Таким образом, взаимодействие между УНТ и АК являются важными для понимания механизма взаимодействия нанотрубок с биомолекулами. Целью данной работы является выявление особенностей сорбционного взаимодействия L-аргинина и L-лизина с одностенными углеродными нанотрубками в водных растворах.

2. Экспериментальная часть

2.1 Компьютерный эксперимент

В качестве модели углеродной нанотрубки при компьютерном моделировании адсорбции аминокислот на УНТ использована нанотрубка хиральности (6,6) с открытыми концами длиной 13.53 Å. Исследована адсорбция дан-

ными нанотрубками основных аминокислот L-лизина [HOOCCH(NH2)(CH2)4NH2] и L-аргинина [NH-C(NH2)NH(CH2)3CH(NH2)-COOH] из водного раствора при pH ~ 7. При данном значении pH обе аминокислоты находятся, в основном, в форме катиона (рис. 1), что учтено при построении стартовой структурной модели сорбата.

В стартовых структурах катионы аминокислоты располагались тремя способами: на открытом конце УНТ, на боковой поверхности УНТ, внутри УНТ.

Учет водного окружения проведен с использованием модели сольватации поляризационного континуума (PCM) [19].

Оптимизация структур проводилась с использованием программы Gaussian 09 [20, 21] методом B3LYP/6-31G(d,p) с учетом дисперсионной поправки GD3 [22]. Поскольку УНТ обладают высокой поляризуемостью, учет дисперсионной поправки позволяет получить энергии сорбции аминокислот на УНТ более точно. Энергии адсорбции рассчитывались по формуле

$$E_{\text{адс}} = E_{\text{сорбат}} + E^{\text{УНТ}} - E_{\text{сорбат} + \text{УНТ}}, \quad (1)$$

где $E_{\text{адс}}$ – энергия адсорбции, $E_{\text{сорбат}}$ – энергия частицы, сорбция которой изучается, $E^{\text{УНТ}}$ – энергия углеродной нанотрубки.

Учет дисперсионных поправок состоит во введении в выражение энергии атомно-молекулярной системы дополнительного члена

$$E_{\text{ТФП-Д}} = E_{\text{ТФП}} + E_{\text{дисп}}, \quad (2)$$

где $E_{\text{ТФП}}$ – энергия системы, рассчитанная с использованием расчетной модели теории функционала плотности (ТФП) B3LYP/ 6-31G(d,p), $E_{\text{дисп}}$ – эмпирическая дисперсионная поправка.

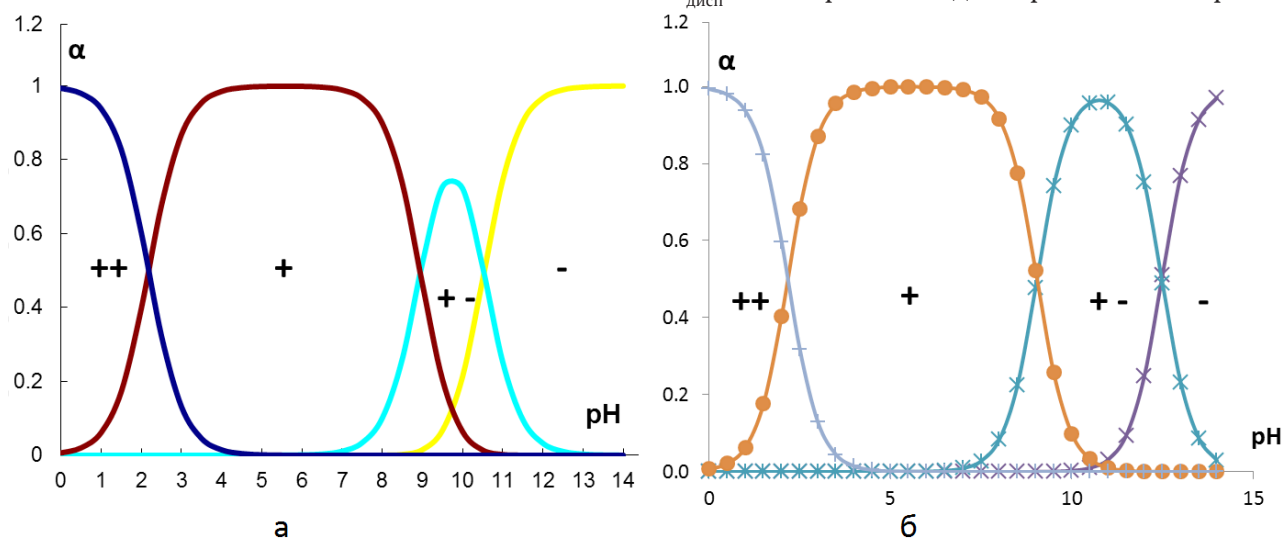


Рис. 1. Изменение содержания ионных форм лизина (а) и аргинина (б) в зависимости от pH раствора при температуре 293 К

Метод GD3 [22] учитывает в квантово-химическом расчете масштабирующий и демпфирующий подгоночные члены известного ряда дисперсионной энергии

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} - \dots, \quad (3)$$

в виде

$$E_{\text{дисп}} = -\sum_{n=6,8} s_n \sum_{i,j>i}^{N_{\text{ат}}^n} \frac{C_n^{ij}}{(R_{ij})^n} f_{\text{damp}}, \quad (4)$$

$$f_{\text{damp}}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + 6(R_{ij} / (s_{r,n} R_0^{ij}))^{-\alpha_n}}, \quad (5)$$

Здесь дисперсионные коэффициенты C_n^{ij} для каждой пары атомов i и j получены как среднее геометрическое табличных элементарных значений, просуммированных по всем межъядерным расстояниям. Данные коэффициенты модулируются с помощью функции демпфирования f_{damp} . Подгоночные параметры для функционала B3LYP равны $s_6 = 1.0000$, $s_8 = 1.7030$, $s_{r,6} = 1.2610$.

3. Результаты и обсуждения

Получено несколько оптимизированных структур для каждой из систем УНТ+АК при расположении аминокислоты на открытом конце УНТ, на боковой поверхности УНТ, внутри УНТ. Структуры оптимизированных систем с наибольшей энергией адсорбции, их дипольные моменты (d , Дебай), суммарные заряды на атомах аминокислоты и УНТ, энергии адсорбции (E_{ads} , ккал/моль), а также наименьшие расстояния от атомов кислорода и азота катиона аминокислоты до атома углерода нанотрубки (R_{CO_1} , R_{CO_2} , R_{CN_1} , R_{CN_2} , Å) представлены в табл. 1 (лизин) и 2 (аргинин).

Ряд энергий адсорбции на УНТ для обеих аминокислот удовлетворяет условию $E_{\text{кон}} > E_{\text{внутри}} > E_{\text{бок}}$. Значение дипольного момента системы аминокислота – УНТ находится в интервале от 13.38 до 42.74 D (аргинин) и в интервале от 9.01 до 13.83 D (лизин). Значения зарядов на атомах аминокислоты и УНТ ($q_{\text{АК}}$ и $q_{\text{УНТ}}$) (табл. 1, 2) позволяют сделать вывод о незначительном переносе заряда с аминокислоты на нанотрубку. Таким образом, комплекс с переносом заряда в процессе адсорбции не образуется, и донорно-акцепторное взаимодействие сорбент-сорбат отсутствует.

Величины расстояний от атома O (N) аминокислоты до атома C нанотрубки позволяют сделать вывод о способе закрепления аминокислоты на УНТ. Их значения $R_{\text{CO}_2} = 1.38$ Å (ар-

гинин на конце УНТ, табл. 1) и $R_{\text{CN}_1} = 1.50$ Å (лизин на конце УНТ) свидетельствуют о том, что между атомами кислорода (азота) аминокислоты и атомом углерода нанотрубки образуется ковалентная связь, поскольку сумма ковалентных радиусов приблизительно равна длине ковалентной связи между соответствующими атомами. Это обуславливает самую высокую энергию адсорбции аминокислоты концом УНТ ($E_{\text{кон}}$). Образование ковалентной связи на открытом конце УНТ обусловлено более высокой электронной плотностью вблизи конечных участков нанотрубки по сравнению с таковой вблизи внешней и внутренней боковой поверхностями трубки. Это связано с тем, что на конце открытой УНТ каждый атом углерода имеет 2 соседних атома и образует тройную и одинарную связи $-\text{C}\equiv\text{C}-$ [23, 24], внутренние атомы углерода образуют полуторную связь с тремя соседними атомами C. Тройная связь на конечном участке нанотрубки разрывается при присоединении катиона аминокислоты, что обеспечивает образование ковалентной связи сорбент-сорбат в данном случае.

Наименьшие значения расстояний от атомов кислорода (азота) аминокислоты до атома углерода при закреплении сорбата на боковой внешней и внутренней поверхностях сорбента лежат в интервале 3.2–3.4 Å. Данное значение существенно больше суммы соответствующих ковалентных радиусов, что позволяет сделать вывод об отсутствии ковалентной связи сорбент-сорбат при сорбции аминокислоты боковой поверхностью УНТ. Отсутствие ковалентной связи и донорно-акцепторного взаимодействия в данном случае позволяет сделать вывод о том, что адсорбция обусловлена силами Ван-дер-Ваальса. Соотношение $E_{\text{внутри}} > E_{\text{бок}}$ обусловлено тем, что при расположении аминокислоты на внешней боковой поверхности сорбат связан с половиной боковой поверхности трубки, а при ее расположении внутри УНТ – со всей поверхностью трубки, что приводит к большему значению энергии адсорбции.

Из литературы известно, что многослойные УНТ, функционализированные аргинином и лизином, обладают повышенной антибактериальной активностью против различных бактерий [25]. В соответствии с рассчитанными суммарными зарядами на атомах аминокислоты и УНТ, полученными в настоящей работе (4 столбец табл. 1, 2) усиление антибактериальной активности УНТ, функционализированных аргинином и лизином (при их нахождении в раство-

Таблица 1. Структура, дипольный момент (d , Дебай), заряды на атомах АК и УНТ по Малликену, энергия адсорбции (E_{ads} , ккал/моль), наименьшее расстояние от атомов кислорода и азота катиона аргинина до атома углерода нанотрубки (R_{CO1} , R_{CO2} , R_{CN1} , R_{CN2})

№	Визуализация оптимизированной структуры	d , D	q_{AK} $q_{УНТ}$	E_{ads} , ккал/моль	R_{CO1} , R_{CO2} , Å	R_{CN1} R_{CN2} R_{CN3} R_{CN4} , Å
Катион аргинина на боковой поверхности УНТ						
1		36.25	0.97 0.03	19.02	3.24 3.25	4.17 3.38 3.46 3.41
Катион аргинина на открытом конце УНТ						
2		42.74	0.99 0.01	91.15	1.38 2.83	4.33 4.56 3.20 3.24
Катион аргинина внутри УНТ						
3		13.38	0.93 0.07	35.21	3.03 2.72	3.19 4.15 3.47 3.47

ре в форме катиона), по сравнению с нефункционализированными УНТ, обусловлено наличием на аминокислоте и на нанотрубке положительного заряда, который делает адсорбцию бактерий, имеющих отрицательный заряд поверхности, более эффективной.

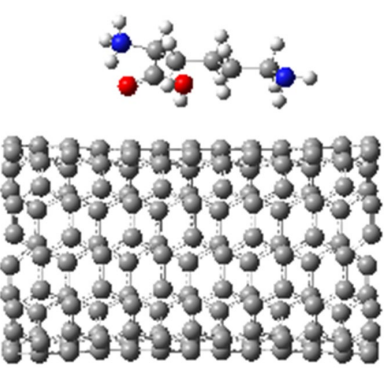
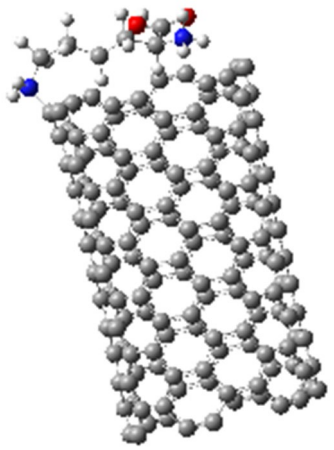
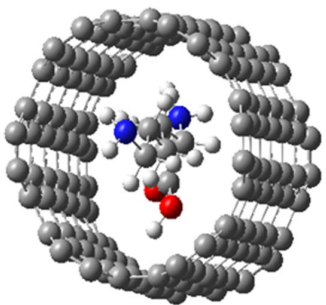
4. Выводы

1. Выполнен квантово-химический расчет структурных и электрических свойств системы катион L-лизина (L-аргинина) – одностенная

углеродная нанотрубка хиральности (6,6) с открытыми концами в водном растворе при pH = 7 для трех положений сорбата: на внешней боковой поверхности, на конце и внутри УНТ.

2. Ряд энергий адсорбции аминокислот на УНТ удовлетворяет условию $E_{кон} > E_{внутри} > E_{бок}$. На открытом конце трубки между сорбентом и сорбатом образуется ковалентная связь, закрепление аминокислоты на боковой поверхности осуществляется посредством взаимодействий Ван-дер-Ваальса.

Таблица 2. Структура, дипольный момент (d , Дебай), заряды на атомах АК и УНТ по Малликену, энергия адсорбции (E_{ads} ккал/моль), наименьшее расстояние от атомов кислорода и азота катиона лизина до атома углерода нанотрубки (R_{CO1} , R_{CO2} , R_{CN1} , R_{CN2})

№	Визуализация оптимизированной структуры	d, D	$q_{\text{АК}}$ $q_{\text{УНТ}}$	E_{ads} , ккал/моль	R_{CO1} , R_{CO2} , Å	R_{CN1} , R_{CN2} , Å
Катион лизина на боковой поверхности УНТ						
4.		34.93	0.95 0.05	15.71	4.35 4.03	3.61 3.33
Катион лизина на конце УНТ						
5.		48.70	0.97 0.03	49.89	3.19 3.21	1.50 3.20
Катион лизина внутри УНТ						
6.		12.51	0.92 0.08	32.31	3.31 3.27	3.39 3.35

4. Значение дипольного момента системы аминокислота – УНТ находится в интервале от 13.38 до 42.74 D (аргинин) и в интервале от 9.01 до 13.83 D (лизин). Перенос заряда с аминокислоты на нанотрубку в процессе адсорбции незначителен (0.01–0.08e), что приводит к выводу об

отсутствии донорно-акцепторного взаимодействия между сорбентом и сорбатом.

3. Усиление антибактериальной активности УНТ, функционализированных аргинином и лизином, по сравнению с нефункционализированными УНТ, выявленное в литературе, об-

условлено наличием на аминокислоте и на нанотрубке положительного заряда. Вследствие этого величина адсорбции на функционализированных УНТ бактерий, имеющих отрицательный заряд, повышена.

Благодарности

Квантово-химический расчет проводился в суперкомпьютерном центре Воронежского государственного университета (Воронеж, Россия) и Российской академии наук (Сибирское отделение, Россия). <http://www2.sssc.ru>. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020-2022 годы, проект № FZGU-2020-0044.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Раков Э. Г. Углеродные нанотрубки в новых материалах. *Успехи химии*. 2013;82(1): 27–47. DOI: <https://doi.org/10.1070/rc2013v082n01abeh004227>
2. Раков Э. Г. Материалы из углеродных нанотрубок. «Лес». *Успехи химии*. 2013;82(6): 538–566. DOI: <https://doi.org/10.1070/rc2013v082n06abeh004340>
3. Dai H., Hafner J., Rinzler A., Colbert D., Smalley R. Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy. *Nature*. 1996;384(6605): 147–150. DOI: <https://doi.org/10.1038/384147a0>
4. Zhai P., Isaacs J., Eckelman M. Net energy benefits of carbon nanotube applications. *Appl. Energy*. 2016;173: 624–634. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.001>
5. Тучин А. В., Тяпкина В. А., Битюцкая Л. А., Бормонтов Е. Н. Функционализация закрытых ультракоротких углеродных нанотрубок (5, 5). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(4): 568–577. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/167>
6. Атлуханова Л. Б., Долбин И. В., Козлов Г. В. Характеристики нанонаполнителя и межфазных областей в нанокompозитах полимер/углеродные нанотрубки с эластомерной и стеклообразной матрицей. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(4): 471–477, DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2358>
7. Атлуханова Л. Б., Долбин И. В., Козлов Г. В. Физические основы межфазной адгезии полимерная матрица – углеродные нанотрубки (нановолокна) нанокompозитов. *Конденсированные среды и*

межфазные границы. 2020;22(2): 190–196. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2822>

8. Nowack B., David R., Fissan H., Morris H., Shatkin J., Stintz M., Zepp R., Brouwer D. Potential release scenarios for carbon nanotubes used in composites. *Environ. Int.* 2013;59: 1–11. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.04.003>

9. Kumar S., Rani R., Dilbaghi N., Tankeshwarab K. Carbon nanotubes: a novel material for multifaceted applications in human healthcare. *The Royal Society of Chemistry*. 2017;46(1): 158–196. DOI: <https://doi.org/10.1039/c6cs00517a>

10. Liu Z., Chen K., Davis C., Sherlock S., Cao Q., Chen X., Dai H. Drug Delivery with Carbon Nanotubes for *In vivo* Cancer Treatment. *Drug delivery Cancer Res.* 2008;68: 6652–6660. DOI: <https://doi.org/10.1158/0008-5472.can-08-1468>

11. Постнов В. Н., Родинков О. В., Москвин Л. Н., Новиков А. Г., Бугайченко А. С., Крохина О. А. От углеродных наноструктур к высокоэффективным сорбентам для хроматографического разделения и концентрирования. *Успехи химии*. 2016;85(2): 115–138. DOI: <https://doi.org/10.1070/rcr4551>

12. Vardanega D., Picaud F. Detection of amino acids encapsulation and adsorption with dielectric carbon nanotube. *Journal of Biotechnology*. 2009;144(2): 96–101. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2009.08.016>

13. Ganji M. Density functional theory based treatment of amino acids adsorption on single-walled carbon nanotubes. *Diamond & Related Materials* 2009;18(4): 662–668. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.11.021>

14. Roman T., Dino W., Nakanishi H., Kasai H. Amino acid adsorption on single-walled carbon nanotubes. *Eur. Phys. Journal D*. 2006;38(1): 117–120. DOI: <https://doi.org/10.1140/epjd/e2006-00043-1>

15. He Z., Zhou J. Probing carbon nanotube–amino acid interactions in aqueous solution with molecular dynamics simulations. *Carbon*. 2014;78: pp. 500–509. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.031>

16. Garalleh H. A., Thamwattan, N., Cox B. J., Hill J. M. Encapsulation of L-histidine amino acid inside single-walled carbon nanotubes. *J. of Biomaterials and Tissue Engineering*. 2016;6(5): 362–369. DOI: <https://doi.org/10.1166/jbt.2016.1459>

17. Tu Y., Lv M., Xiu P., Huynh T., Zhang M., Castelli M., ... Zhou R. Destructive extraction of phospholipids from *Escherichia coli* membranes by graphene nanosheets. *Physical and Chemical Properties of Carbon Nanotubes*. 2013;8(8): 594–601. DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.125>

18. Piao L., Liu Q., Li Y. Interaction of amino acids and single-wall Carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. C*. 2012;116(2): 1724–1731. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp2085318>

19. Foresman J., Keith T., Wiberg K., Snoonian J., Frisch M. Influence of cavity shape, truncation of electrostatics, and electron correlation on ab initio reaction field calculations. *J. Phys Chem.* 1996;100(40): 16098-16104. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp960488j>

20. Frisch. M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. *Gaussian 09. Gaussian*. Wallingford CT Inc; 2009.

21. Бутырская Е. В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView. М.: Солон-пресс; 2011. 224 с.

22. Grimme S., Antony J., Ehrlich S. A consistent and accurate ab initio parameterization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // *J. Chem. Phys.* 2010, vol. 132, p. 154104. DOI: 10.1063/1.3382344

23. Бутырская Е. В., Запрягаев С. А., Нечаева Л. С., Карпушин А. А., Измайлова Е. А. Влияние метода и базиса расчета на структуру и электрические свойства углеродных нанотрубок (4,4) различной длины с открытыми концами. *Журнал структурной химии*. 2016;57(4): 649-657. DOI: <https://doi.org/10.15372/JSC20160403>

24. Нечаева Л. С., Бутырская Е. В., Запрягаев С. А. Компьютерное моделирование размерных эффектов и адсорбционных свойств одностенных углеродных нанотрубок (6,6). *Журнал общей химии*. 2016;86(7): 1208-1215. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070363216070252>

25. Zardini H. Enhanced antibacterial activity of amino acids-functionalized multi walled carbon nanotubes by a simple method. *Biointerfaces*. 2012;92: 196-202. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.11.045>

Информация об авторах

Бутырская Елена Васильевна, д. х. н., профессор, кафедра аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: bev5105@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4096-6224>.

Запрягаев Сергей Александрович, д. ф.-м. н., профессор, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: zsa@cs.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8695-5382>.

Измайлова Екатерина Анатольевна, технолог, АО «Концерн Созвездие», Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ekaterina.izmajlova@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8163-3111>.

Артыщенко Степан Владимирович, к. ф.-м. н., доцент, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: art.stepan@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8567-9192>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2961>

ISSN 1606-867X

Поступила в редакцию 22.06.2020

eISSN 2687-0711

Принята к публикации 15.07.2020

Опубликована онлайн 30.09.2020

УДК 544.31:546.87'23/24

Термодинамическое исследование системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ методом ЭДС

© 2020 Г. С. Гасанова^a, А. И. Агазаде^b, Ю. А. Юсиров^a, М. Б. Бабанлы^b ✉

^aГянджинский государственный университет,
пр. Г. Алиева, 425, Гянджа AZ-2001, Азербайджан

^bИнститут катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана
пр. Г. Джавида, 113, Баку AZ-1143, Азербайджан

Аннотация

Бинарные и сложные халькогениды с тетрадимитоподобной слоистой структурой представляют большой практический интерес как топологические изоляторы, термоэлектрические и оптоэлектронные материалы. Их фундаментальные термодинамические функции в совокупности с фазовыми диаграммами важны для разработки и оптимизации методов синтеза и выращивания кристаллов.

В работе представлены результаты термодинамического исследования исходных соединений и твердых растворов системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ методом электродвижущих сил (ЭДС). Различные модификации этого метода широко применяются для исследования бинарных и сложных халькогенидов металлов. Исследования проводили измерением ЭДС концентрационных цепей типа:

(-) Bi (тв.) | ионная жидкость + Bi^{3+} | Bi в сплаве (тв.) (+)
в интервале температур 300-450 К.

В качестве правых электродов были использованы предварительно синтезированные равновесные сплавы $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ ($x = 0; 0.6; 1.2; 1.8; 2.0; 2.4; 3.0$) с 0.5 ат. % избытком теллура. В качестве электролита использовали ионную жидкость (формиат морфолина) с добавлением BiCl_3 .

Полученные экспериментальные данные обработаны с помощью компьютерной программы «Microsoft Office Excel 2003» методом наименьших квадратов и получены линейные уравнения типа $E = a + bT$. Из полученных уравнений температурных зависимостей ЭДС рассчитаны относительные парциальные молярные функции висмута в сплавах. На основании диаграммы твердофазных равновесий системы Bi-Se-Te были определены уравнения потенциалобразующих реакций, с использованием которых вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии соединений Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 и твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ вышеуказанных составов. Также вычислены термодинамические функции образования твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ из исходных бинарных соединений. Полученные результаты хорошо коррелируют со структурными данными о том, что в кристаллической решетке β -фазы состава $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}_2$ в расположении атомов селена и теллура наблюдается некоторая упорядоченность – атомы селена преимущественно занимают центральный слой пятислойника, а атомы теллура – два внешних слоя.

Ключевые слова: селенид висмута, теллурид висмута, твердые растворы, метод ЭДС, термодинамические свойства.

Источник финансирования: Работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории «Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений», созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАНА (Азербайджан) и Международного физического центра Доностиа (Испания) и частичной финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики - Грант EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/4-M-33.

Для цитирования: Гасанова Г. С., Агазаде А. И., Юсиров Ю. А., Бабанлы М. Б. Термодинамическое исследование системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ методом ЭДС. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(3): 310–319. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2961>

✉ Бабанлы Магомед Баба оглы, e-mail: babanlymb@gmail.com



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Соединения Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , а также твердые растворы и композиты на их основе представляют большой интерес как термоэлектрические и оптоэлектронные материалы [1–6]. Относительно недавние исследования показали, что они также являются топологическим изоляторами и чрезвычайно перспективны для применения в спинтронике, квантовых компьютерах и других областях высоких технологий [7–12]. Введение в кристаллическую структуру этих соединений магнитных элементов привело к получению магнитных топологических изоляторов [13–16].

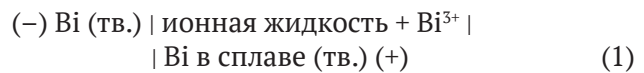
Термодинамические функции соединений и фаз переменного являются их фундаментальными характеристиками и в совокупности с фазовыми диаграммами составляют основы синтеза и выращивания кристаллов [17, 18]. Анализ имеющейся литературы показывает, что термодинамические свойства Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 изучены в ряде работ различными методами [19–23]. Экспериментальные исследования термодинамических свойств твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x}$ проведены [23] методом электродвижущих сил (ЭДС) в температурном интервале 670–840 К. Анализ показал, что в указанном температурном интервале сплавы $\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{Te}$ и $\text{Bi}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x}+\text{Te}$, использованные в качестве электродов в концентрационных цепях, содержат жидкий раствор на основе Te. Состав этой жидкой фазы согласно фазовым диаграммам систем Bi–Te и Bi–Se–Te меняется с температурой, что должно привести к искажению значений ЭДС, особенно их температурного коэффициента [24].

Целью данной работы является термодинамическое исследование исходных соединений и твердых растворов Bi_2Se_3 – Bi_2Te_3 методом ЭДС.

Различные модификации метода ЭДС широко применяются для исследования бинарных и сложных халькогенидов металлов [25–33]. В высокотемпературных исследованиях в качестве электролита используются, как правило, эвтектические расплавы солей щелочных металлов. При исследовании твердых халькогенидов металлов целесообразно проведение измерений при температурах ниже солидуса. Для этой цели наиболее подходящими электролитами оказались глицериновые растворы солей щелочных металлов, впервые использованные в [34] при изучении амальгамных систем. В недавних наших исследованиях [35, 36] в качестве жидкого электролита была успешно апробирована ионная жидкость.

2. Экспериментальная часть

Для исследования термодинамических свойств системы Bi_2Se_3 – Bi_2Te_3 методом ЭДС были составлены концентрационные цепи типа



и измерены их ЭДС в интервале температур 300–450 К.

В качестве левого электрода был использован элементарный висмут, а в качестве правых электродов – равновесные сплавы $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ ($x = 0; 0.6; 1.2; 1.8; 2.0; 2.4; 3.0$) с 0.5 ат. % избытком теллура.

Сплавы – правые электроды, были синтезированы сплавлением предварительно синтезированных и идентифицированных соединений Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 и избытка теллура в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах при 1000 К с последующим отжигом при 750 К (500 ч) и 400 К (20 ч). Фазовый состав полученных сплавов был подтвержден методом РФА.

В качестве электролита использовали ионную жидкость (формиат морфолина) с добавлением BiCl_3 . Морфолин, муравьиная кислота и безводный BiCl_3 , закупленные у Alfa Aesar, использовались для получения ионной жидкости. Ионную жидкость получали в соответствии с методикой, приведенной в [37]. Сборка электрохимических цепей типа (1) и методика измерений ЭДС подробно описаны в [27, 36].

Первые равновесные значения ЭДС были получены после выдерживания электрохимической ячейки при ~ 350 К в течение 40–60 ч, последующие – через каждые 3–4 часа после установления определенной температуры. Равновесными считали те значения ЭДС, которые не отличались друг от друга при неоднократном измерении при данной температуре более, чем на 0.2 мВ, независимо от направления изменения температуры.

3. Результаты и их обсуждение

В результате измерений показано, что для каждого исследуемого образца значение ЭДС линейно меняется с температурой (рис. 1), а концентрационная зависимость ЭДС в исследуемой системе является монотонной функцией состава. Это подтверждает фазовую диаграмму системы Bi_2Se_3 – Bi_2Te_3 , согласно которой она характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов [38].

Полученные экспериментальные данные обработаны с помощью компьютерной программы

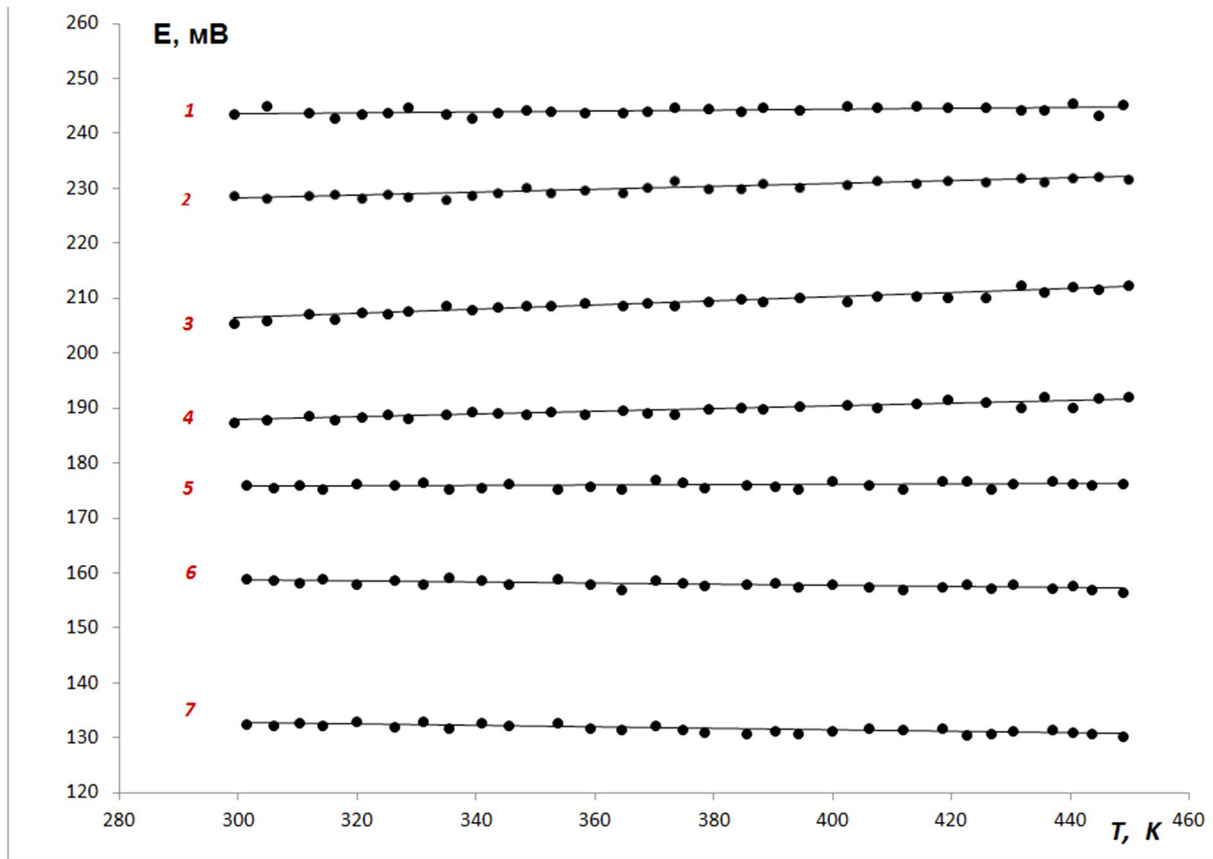


Рис. 1. Температурные зависимости ЭДС для сплавов системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$. 1 – Bi_2Se_3 ; 2 – $\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}$; 3 – $\text{Bi}_2\text{Se}_{1.8}\text{Te}_{1.2}$; 4 – $\text{Bi}_2\text{Se}_{1.2}\text{Te}_{1.8}$; 5 – Bi_2SeTe_2 ; 6 – $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{2.4}$; 7 – Bi_2Te_3

«Microsoft Office Excel 2003» методом наименьших квадратов, и получены линейные уравнения типа $E = a + bT$. Ход расчетов для образца $\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}$ приведен в табл. 1. Линейные уравнения, полученные в ходе расчетов, приведены в табл. 2 в рекомендованном современной литературе виде [26, 27]:

$$E = a + bT \pm t \left[\frac{\delta_E^2}{n} + \delta_b^2 (T - \bar{T})^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

В уравнении (2) a и b – коэффициенты, n – это число пар значений E и T ; \bar{T} – средняя температура, К; t – критерий Стьюдента, δ_E^2 и δ_b^2 – дисперсии отдельных значений ЭДС и постоянной b . Учитывая, что количество экспериментальных точек $n = 30$, то при доверительном уровне 95 %, критерий Стьюдента в данном случае $t \leq 2$ [26].

Из полученных уравнений (табл. 2) по известным соотношениям [26]:

$$\overline{\Delta G_{\text{Bi}}} = -zFE, \quad (3)$$

$$\overline{\Delta S_{\text{Bi}}} = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = zFb, \quad (4)$$

$$\overline{\Delta H_{\text{Bi}}} = -zF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right] = -zFa \quad (5)$$

рассчитаны парциальные молярные свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия висмута в сплавах (табл. 3).

Как видно из рис. 2, эти парциальные молярные функции непрерывно меняются с составом, что подтверждает образование в системе непрерывного ряда твердых растворов.

Для расчета интегральных термодинамических функций твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x}$ нами с использованием литературных данных [38, 39] построена диаграмма твердофазных равновесий системы Bi-Se-Te в области составов $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te-Se}$ (рис. 3). Согласно [38], сплавы граничных систем Bi-Se и Bi-Te в области составов < 40 ат. % Bi состоят из двухфазных смесей $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Se}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Te}$. Другая граничная система Se-Te [39], также как и $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов. Поэтому на диаграмме твердофазных равновесий в области составов $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te-Se}$ в коннодной связи находятся α - и

Таблица 1. Экспериментальные значения пар T_i и E_i и данные, связанные с расчетами для образца состава $\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}$

T_i, K	$E_i, \text{мВ}$	$T_i - \bar{T}$	$E_i(T_i - \bar{T})$	$(T_i - \bar{T})^2$	\bar{E}	$E_i - \bar{E}$	$(E_i - \bar{E})^2$
299.3	228.63	-74.26	-16978.83	5515.04	228.13	0.50	0.25
304.8	228.12	-68.76	-15686.29	4728.40	228.27	-0.15	0.02
311.7	228.71	-61.86	-14148.76	3827.07	228.45	0.26	0.07
316.2	228.95	-57.36	-13133.34	3290.55	228.57	0.38	0.14
320.6	228.23	-52.96	-12087.82	2805.11	228.69	-0.46	0.21
325.1	229.02	-48.46	-11099.07	2348.69	228.81	0.21	0.05
328.6	228.56	-44.96	-10276.82	2021.70	228.90	-0.34	0.11
334.8	228.11	-38.76	-8842.30	1502.60	229.06	-0.95	0.90
339.2	228.86	-34.36	-7864.39	1180.84	229.18	-0.32	0.10
343.5	229.17	-30.06	-6889.61	903.80	229.29	-0.12	0.01
348.4	230.13	-25.16	-5790.84	633.19	229.42	0.71	0.51
352.5	229.14	-21.06	-4826.45	443.66	229.53	-0.39	0.15
358.2	229.78	-15.36	-3530.19	236.03	229.68	0.10	0.01
364.7	229.22	-8.86	-2031.65	78.56	229.85	-0.63	0.39
368.8	230.23	-4.76	-1096.66	22.69	229.96	0.27	0.07
373.4	231.42	-0.16	-37.80	0.03	230.08	1.34	1.80
379.1	230.08	5.54	1273.88	30.65	230.23	-0.15	0.02
384.6	229.86	11.04	2536.89	121.81	230.37	-0.51	0.26
388.2	230.98	14.64	3380.78	214.23	230.47	0.51	0.26
394.3	230.13	20.74	4772.13	430.01	230.63	-0.50	0.25
402.4	230.82	28.84	6656.08	831.55	230.84	-0.02	0.00
407.5	231.47	33.94	7855.32	1151.70	230.98	0.49	0.24
414.1	230.86	40.54	9358.29	1643.22	231.15	-0.29	0.08
419.2	231.58	45.64	10568.54	2082.71	231.28	0.30	0.09
425.8	231.12	52.24	12072.94	2728.67	231.46	-0.34	0.11
431.6	232.07	58.04	13468.57	3368.25	231.61	0.46	0.21
435.5	231.32	61.94	14327.19	3836.15	231.71	-0.39	0.15
440.3	231.83	66.74	15471.56	4453.78	231.84	-0.01	0.00
444.7	232.27	71.14	16522.91	5060.43	231.96	0.31	0.10
449.8	231.78	76.24	17670.13	5812.03	232.09	-0.31	0.10
$\bar{T} = 373.56$	$\bar{E} = 230.08$						

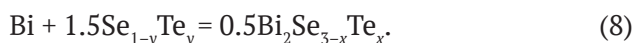
β -твердые растворы. Причем в двухфазной области $\alpha+\beta$ -направления коннод будут совпадать с лучевыми линиями от висмутовой вершины концентрационного треугольника.

С другой стороны, согласно имеющимся данным [40], теплота смешения α -твердых растворов системы Se–Te с точностью ± 1 кДж равна нулю, т. е. эти твердые растворы близки к идеальному. Поэтому энтропия и свободная энергия Гиббса смешения α -фазы могут быть вычислены по соотношениям:

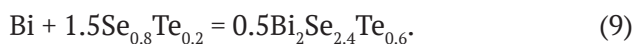
$$\Delta S_{\text{mix}} = -RT[\ln x + (1-x)\ln(1-x)], \quad (6)$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT[\ln x + (1-x)\ln(1-x)]. \quad (7)$$

С учетом лучевого характера коннод в двухфазной области $\alpha+\beta$ (рис. 3) потенциалобразующая реакция для любого заданного состава β -фазы должна иметь вид:



В нашем случае $y = 0.2, 0.4, 0.6, 0.67, 0.8$. Для конкретных составов, например, $x = 0.6, y = 0.2$ эта реакция имеет вид



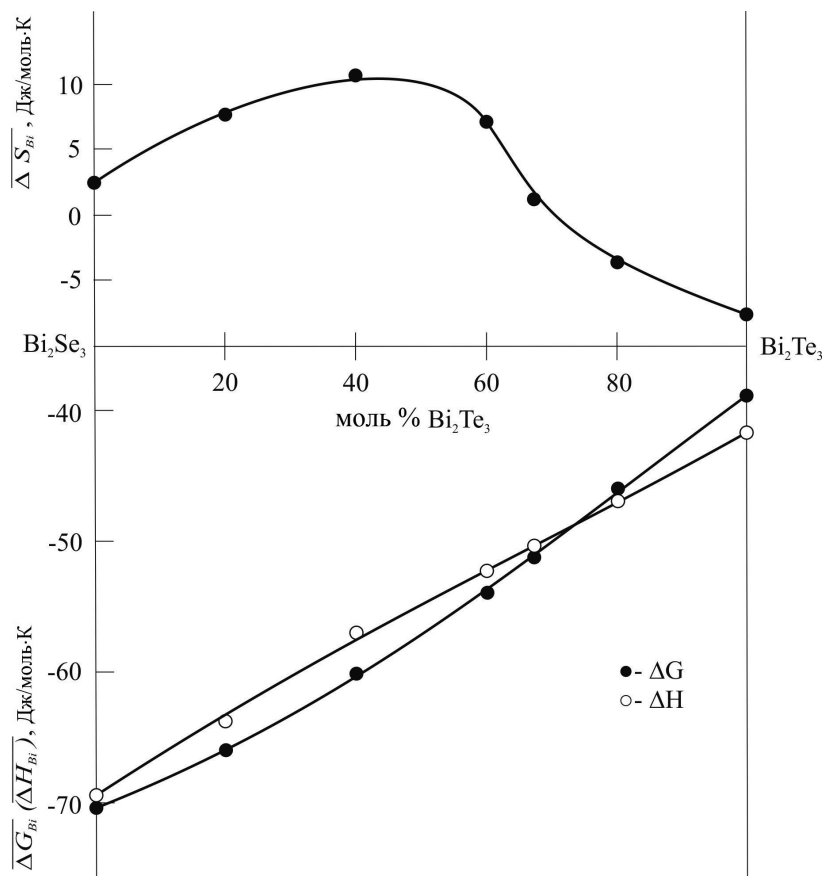


Рис. 2. Зависимости парциальных молярных функций висмута от состава системе $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ при 298 К

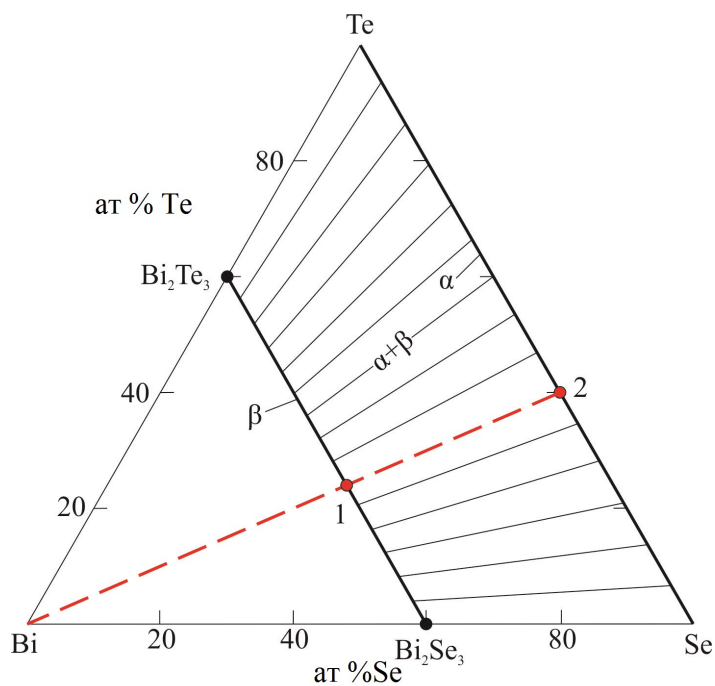


Рис. 3 Диаграмма твердофазных равновесий системы Bi-Se-Te в области составов $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te-Se}$

Таблица 2. Температурные зависимости ЭДС цепей типа (1) для некоторых сплавов системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ в интервале температур 300–450 К

Фаза	$E, \text{ мВ} = a + bT \pm t \cdot \delta_E(T)$
Bi_2Se_3	$241.08 + 0.0082T \pm 2 \left[\frac{0.33}{30} + 5.4 \cdot 10^{-6} (T - 373.53)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}$	$220.24 + 0.0263T \pm 2 \left[\frac{0.22}{30} + 3.6 \cdot 10^{-6} (T - 373.56)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Bi}_2\text{Se}_{1.8}\text{Te}_{1.2}$	$195.02 + 0.0379T \pm 2 \left[\frac{0.27}{30} + 4.4 \cdot 10^{-6} (T - 373.56)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Bi}_2\text{Se}_{1.2}\text{Te}_{1.8}$	$180.17 + 0.0256T \pm 2 \left[\frac{0.22}{30} + 3.7 \cdot 10^{-6} (T - 373.56)^2 \right]^{1/2}$
Bi_2SeTe_2	$175.56 + 0.0018T \pm 2 \left[\frac{0.2}{30} + 3.2 \cdot 10^{-6} (T - 376.17)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Bi}_2\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{2.4}$	$162.40 - 0.0117T \pm 2 \left[\frac{0.21}{30} + 3.3 \cdot 10^{-6} (T - 376.17)^2 \right]^{1/2}$
Bi_2Te_3	$136.73 - 0.0133T \pm 2 \left[\frac{0.21}{30} + 3.4 \cdot 10^{-6} (T - 376.17)^2 \right]^{1/2}$

Таблица 3. Парциальные молярные функции висмута в сплавах системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, $T = 298 \text{ К}$

Фаза	$-\Delta \bar{G}_{\text{Bi}}, \text{ кДж/моль}$	$-\Delta \bar{H}_{\text{Bi}}, \text{ кДж/моль}$	$\Delta \bar{S}_{\text{Bi}}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$
Bi_2Se_3	70.50 ± 0.08	69.78 ± 0.33	2.41 ± 0.87
$\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}$	66.03 ± 0.07	63.75 ± 0.28	7.62 ± 0.74
$\text{Bi}_2\text{Se}_{1.8}\text{Te}_{1.2}$	59.73 ± 0.07	56.45 ± 0.30	10.98 ± 0.81
$\text{Bi}_2\text{Se}_{1.2}\text{Te}_{1.8}$	54.36 ± 0.07	52.15 ± 0.28	7.40 ± 0.74
Bi_2SeTe_2	50.97 ± 0.06	50.82 ± 0.26	0.52 ± 0.69
$\text{Bi}_2\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{2.4}$	46.00 ± 0.06	47.01 ± 0.27	-3.38 ± 0.69
Bi_2Te_3	38.86 ± 0.06	41.50 ± 0.26	-7.71 ± 0.70

Согласно реакции (9), для β -фазы состава $\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}$ стандартная свободная энергия Гиббса образования и энтальпия образования, а также стандартная энтропия могут быть вычислены по соотношению:

$$\Delta_f G^0 (\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}) = 2\Delta \bar{G}_{\text{Bi}} + 3\Delta G_{\text{mix}} (\text{Se}_{0.8}\text{Te}_{0.2}), \quad (10)$$

$$\Delta_f H^0 (\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}) = 2\Delta \bar{H}_{\text{Bi}}, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f S^0 (\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}) = \\ = 2\Delta \bar{S}_{\text{Bi}} + 2S_{\text{Bi}}^0 + 3\Delta S_{\text{mix}} (\text{Se}_{0.8}\text{Te}_{0.2}), \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} S^0 (\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}) = 2\Delta \bar{S}_{\text{Bi}} + 2S_{\text{Bi}}^0 + \\ + 3\Delta S_{\text{mix}} (\text{Se}_{0.8}\text{Te}_{0.2}) + 2.4S^0 (\text{Se}) + 0.6S^0 (\text{Te}). \end{aligned} \quad (13)$$

Результаты расчетов для исходных соединений и твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ представлены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, для исходных соединений наши данные хорошо согласуются с результатами [41, 43], выполненными методом ЭДС и рекомендованными в современных руководствах [19–22]. Результаты [42] для обоих соединений несколько завышены. Следует также отметить, что данные [23] для Bi_2Se_3 находятся в хорошем согласии с нашими данными, а для Bi_2Te_3 они несколько завышены.

Комбинированием стандартных термодинамических функций образования β -фазы различных составов с соответствующими данными

Таблица 4. Стандартные интегральные термодинамические функции фаз системы Bi_2Se_3 – Bi_2Te_3

Фаза	$-\Delta_f G^\circ$ (298K), кДж/моль	$-\Delta_f H^\circ$ (298K), кДж/моль	S_e (298K), Дж/(моль·K)	источник
Bi_2Se_3	$141.0 \pm 0,2$	$139.6 \pm 0,7$	245.1 ± 4.3	Данная работа
	141.1 ± 1.1	142.5 ± 2.0		[41]
	143.6 ± 0.4	145.0 ± 4.0		[23]
	151.6 ± 2.0	153.5 ± 6.5		[42]
		140.2 ± 3.0	240 ± 8	[19–22]
$\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}$	135.8 ± 0.2	127.5 ± 0.6	272.0 ± 3.0	Данная работа
$\text{Bi}_2\text{Se}_{1.8}\text{Te}_{1.2}$	124.5 ± 0.2	112.9 ± 0.6	287.6 ± 3.3	Данная работа
$\text{Bi}_2\text{Se}_{1.2}\text{Te}_{1.8}$	113.7 ± 0.2	104.3 ± 0.6	284.6 ± 3.2	Данная работа
Bi_2SeTe_2	106.0 ± 0.2	101.6 ± 0.6	269.0 ± 3.0	Данная работа
$\text{Bi}_2\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{2.4}$	95.7 ± 0.2	94.0 ± 0.6	263.2 ± 3.1	Данная работа
Bi_2Te_3	76.9 ± 0.2	79.2 ± 0.6	254.2 ± 3.0	Данная работа
	77.9 ± 0.6	80.0 ± 4.4		[43]
	82.8	87.0		[42]
	89.5 ± 0.9	99.5 ± 9.5		[23]
	77.3 ± 1.7	78.4 ± 2.1	261.0 ± 8.4	[20, 22]
	75.3 ± 1.7	78.6 ± 0.2	251.0 ± 8.4	[21]

для исходных бинарных соединений нами рассчитаны свободная энергия Гиббса образования и теплота образования β -твердых растворов из бинарных соединений, т. е. термодинамические функции смешения Bi_2Se_3 – Bi_2Te_3 (табл. 5).

Таблица 5. Термодинамические функции смешения твердых растворов $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{1-y}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_y$ при 298 К

y	$-\Delta G_{\text{mix}}^\circ$, кДж/моль	$-\Delta H_{\text{mix}}^\circ$, кДж/моль
0.2	7.6 ± 0.4	-3.1 ± 1.2
0.4	9.6 ± 0.4	-2.6 ± 1.2
0.6	11.2 ± 0.4	0.9 ± 1.2
0.667	8.8 ± 0.4	2.3 ± 1.2
0.8	6.3 ± 0.4	1.7 ± 1.2

Очевидно, что данные, приведенные в табл. 5, характеризуют замещение атомов селена атомами теллура в кристаллической решетке $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ в расчете на 3 моль халькогена. Поэтому для 1 моль раствора эти величины следует разделить на 3. На рис. 4. представлены графики зависимостей полученных таким путем значений теплоты и свободной энергии Гиббса смешения от состава. Как видно, значения энтальпии смешения по абсолютной величине не превышают 1 кДж/моль. При этом наблюдается изменение знака этой функции от положительного к отрицательному в области составов > 0.6 . Анало-

гичное изменение знака наблюдается также для парциальной энтропии висмута (рис. 2). Это, а также тот факт, что наиболее глубокие отрицательные значения $\Delta G_{\text{mix}}^\circ$ смешения наблюдаются для β -фазы с составами $x = 0.6$ – 0.7 показывает на то, что в твердых растворах указанных составов происходит структурное упорядочение. Это хорошо коррелирует со структурными данными [38] о том, что в кристаллической решетке β -фазы состава Bi_2SeTe_2 в расположении атомов селена и теллура наблюдается некоторая упорядоченность – атомы селена преимущественно занимают центральный слой пятислойника, а атомы теллура – два внешних слоя.

Сопоставление данных табл. 4 и 5 с результатами работы [23] показывает на их общее соответствие. Более детальный анализ данных [23] затруднено, так как при этом в температурном интервале измерений ЭДС (670–840 К) неизбежно изменение состава жидкости в электрод сплавах $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Te}$ (L) и $\text{Bi}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x} + \text{Te}$ (L) вдоль ликвидуса. Это приводит к тому, что температурный коэффициент ЭДС отражает не только парциальную энтропию висмута, но и изменение состава расплава [24].

4. Выводы

Система Bi_2Se_3 – Bi_2Te_3 изучена измерением ЭДС концентрационных относительно висму-

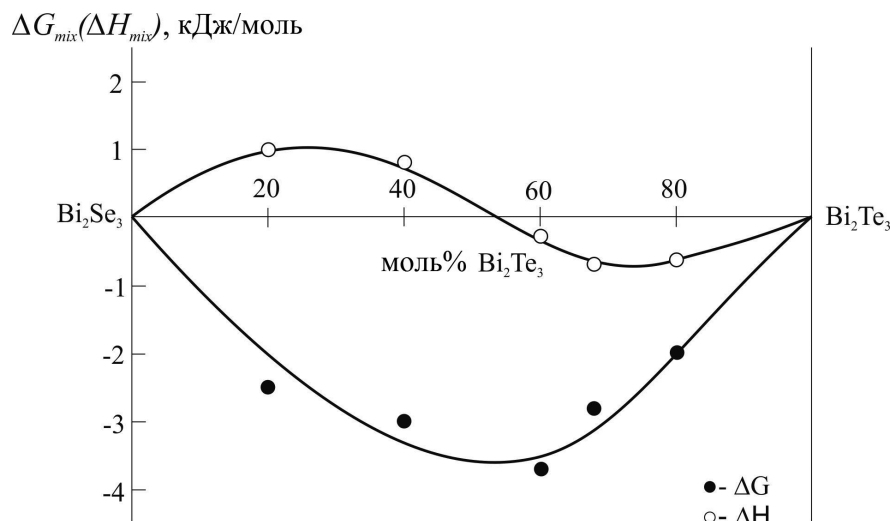


Рис. 4. Концентрационные зависимости термодинамических функций смешения Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 при образовании твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ в расчете на 1 моль халькогена

тогового электрода цепей в интервале температур 300–450 К. Из полученных экспериментальных данных рассчитаны парциальные термодинамические функции висмута в сплавах. На основании диаграммы твердофазных равновесий системы Bi–Se–Te в области составов Bi_2Se_3 – Bi_2Te_3 –Te–Se определены потенциалобразующие реакции, с помощью которых вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии соединений Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 и твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x}$. Комбинированием этих данных рассчитаны термодинамические функции смешения бинарных соединений при образовании этих твердых растворов. На основании анализа этих функций сделан вывод об упорядоченном расположении атомов селена и теллура в кристаллической решетке твердых растворов состава $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$.

Благодарности

Работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории «Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений», созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАНА (Азербайджан) и Международного физического центра Доностиа (Испания) и частичной финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/4-M-33.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Rowe D. M. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, Taylor & Francis Group; 2006. 1008 p.
2. Шевельков А. В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов. *Успехи химии*. 2008;77(1): 3–21. DOI: <https://doi.org/10.1070/rc2008v077n01abeh003746>
3. Adam A. M., Lilov E., Ibrahim E. M. M., Petkov P., Panina L. V., Darwish M. A. Correlation of structural and optical properties in as-prepared and annealed Bi_2Se_3 thin films. *Journal of Materials Processing Technology*. 2019;264: 76–83. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.09.005>
4. Wang Q., Wu X., Wu L., Xiang Y. Broadband nonlinear optical response in Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3 heterostructure and its application in all-optical switching. *AIP Advances* 9. 2019; 025022. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5082725>
5. Hosokawa Y., Wada K., Tanaka M., Tomita K., Takashiri M. Thermal annealing effect on structural and thermoelectric properties of hexagonal Bi_2Te_3 nanoplate thin films by drop-casting technique. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2017;57(2S2): 02CC02. DOI: <https://doi.org/10.7567/jjap.57.02cc02>
6. Adam A. M., Elshafaie A., Abd El-Moez A. M., Petkov P., Ibrahim E. M. M. Thermoelectric properties of Te doped bulk Bi_2Se_3 system. *Materials Research Express*. 2018;5(3): 035514. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aab5e8>
7. Flammini R., Colonna S., Hogan C., Mahatha S., Papagno M., Barla A., Sheverdyeva P., Moras P., Aliev Z., Babanly M. B., Chulkov E. V., Carbone C., Ronci F. Evidence of β -antimonene at the Sb/ Bi_2Se_3 interface. *Nanotechnology*. 2018;29(6): 065704. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaa2c4>

8. Hogan C., Holtgrewe K., Ronci F., Colonna S., Sanna S., Moras P., Sheverdyayeva P. M., Mahatha S., Papagno M., Aliev Z. S., Babanly M. B., Chulkov E. V., Carbone C., Flammini R. Temperature driven phase transition at the antimonene/ Bi_2Se_3 van der Waals heterostructure. *ACS Nano*. 2019;13(9): 10481–10489. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04377>
9. Otrokov M. M., Ernst A., Mohseni K., Fulara H., Roy S., Castro G. R., Rubio-Zuazo J., Ryabishchenkova A. G., Kokh K. A., Tereshchenko O. E., Aliev Z. S., Babanly M. B., Chulkov E. V., Meyerheim H. L., Parkin S. S. P. Geometric and electronic structure of the Cs-doped Bi_2Se_3 (0001) surface. *Phys. Rev. B*. 2017;95(20): 205429. DOI: <https://doi.org/10.1103/physrevb.95.205429>
10. Lamuta C., Cupolillo A., Politano A., Aliev Z. S., Babanly M. B., Chulkov E. V., Pagnotta L. Indentation fracture toughness of a single-crystal Bi_2Te_3 topological insulator. *Nano Research*. 2016;9(4): 1032–1042. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12274-016-0995-z>
11. Viti L., Coquillat D., Politano A., Kokh K. A., Aliev Z. S., Babanly M. B., Tereshchenko O. E., Knap W., Chulkov E. V., Vitiello M. S. Plasma-wave terahertz detection mediated by topological insulators surface states. *Nano Letters*. 2016;16(1): 80–87. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02901>
12. Babanly M. B., Chulkov E. V., Aliev Z. S., Shevel'kov A. V., Amiraslanov I. R. Phase diagrams in materials science of topological insulators based on metal chalcogenides. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017;62(13): 1703–1729. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
13. Otrokov M. M., Klimovskikh I. I., Bentmann H., et al. Prediction and observation of the antiferromagnetic topological insulator. *Nature*. 2019;576(7787): 416–422. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1840-9>
14. Shanna Z., Gang S., Peng Z., Dechao M., Genhao L., Xiaofang Z., Yalin L., Yongqing L., Lan C., Kehui W. Growth and transport properties of topological insulator Bi_2Se_3 thin film on a ferromagnetic insulating substrate. *Chinese Physics B*. 2017;27(7). DOI: <https://doi.org/10.1088/1674-1056/27/7/076801>
15. Walsh L. A., Smyth C. M., Barton A. T., Qingxiao W., Zifan C., Ruoyu Y., Jiyoung K., Moon J. K., Wallace R. M., Hinkle C. L. Interface chemistry of contact metals and ferromagnets on the topological insulator Bi_2Se_3 . *J. Phys. Chem. C*. 2017;121(42): 23551–23563. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08480>
16. Liguoz Z., Dapeng Z., Yunyi Z., Yonghao Y., Gaoyuan J., Menghan L., Ding Z., Ke H., Xucun M., Qikun X. Ferromagnetism in vanadium-doped Bi_2Se_3 topological insulator films. *APL Materials*. 2017;5(7): 076106. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4990548>
17. Воронин Г. Ф., Герасимо Ю. И. Роль химической термодинамики в развитии полупроводникового материаловедения. *Термодинамика и полупроводниковое материаловедение*. М.: МИЭТ; 1980. с. 3–10. Режим доступа: <https://search.rsl.ru/record/01001069961>
18. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Taghiyev D. B., Yusibov Y. A. Some issues of complex investigation of the phase equilibria and thermodynamic properties of the ternary chalcogenid systems by the EMF method. *Russian J. Inorg. Chem.* 2019;64(13): 1649–1671. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
19. Barin I. *Thermochemical data of pure substances*. Third Edition. Weinheim: Wiley-VCH; 1995. DOI: <https://doi.org/10.1002/9783527619825>
20. Kubaschewski O., Alcock C. B., Spenser P. J. *Materials Thermochemistry*. New York: Pergamon Press; 1993. 350 p.
21. База данных термических констант веществ. Электронная версия под ред. В. С. Юнгмана. 2006. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html>
22. Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Горбов С. И. *Химическая термодинамика в цветной металлургии. Справочник. т.6*. М.: Металлургия; 1974. 312 с.
23. Sidorko V. R., Goncharuk L. V., Antonenko R. V. Thermodynamic properties of bismuth sesquiselenide and sesquitelluride and their solid solutions. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2008;47: 234–241. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11106-008-9009-3>
24. Воронин Г. Ф. Парциальные термодинамические функции гетерогенных смесей и их применение в термодинамике сплавов. / В кн.: *Современные проблемы физической химии. т. 9*. М.: изд. МГУ; 1976. 29–48 с.
25. Вагнер К. *Термодинамика сплавов*. М.: Металлургиздат; 1957. 179 с.
26. Морачевский А. Г., Воронин Г. Ф., Гейдерих В. А., Куценко И. Б. *Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем ИЦК*. М.: Академкнига; 2003. 334 с
27. Бабанлы М. Б., Юсубов Ю. А. *Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем*. Баку: ЭЛМ; 2011. 306 с.
28. Vassiliev V., Gong W. Electrochemical cells with the liquid electrolyte in the study of semiconductor, metallic and oxide systems. In: *Electrochemical cells – new advances in fundamental researches and applications*. Shao Y. Rijeka (ed.) IntechOpen; 2012. pp. 71–102. DOI: <https://doi.org/10.5772/39007>
29. Babanly D. M., Veliyeva G. M., Imamaliyeva S. Z., Babanly M. B. Thermodynamic functions of arsenic selenides. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2017;91(7): 170–1173. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024417070044>
30. Aliev Z. S., Musayeva S. S., Jafarli F. Y., Amiraslanov I. R., Shevelkov A. V., Babanly M. B. The phase equilibria in the Bi–S–I ternary system and

thermodynamic properties of the BiSI and Bi_{1-x}S₂₇I₃ ternary compounds. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;610: 522–528. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.015>

31. Jafarov Y. I., Ismaylova S. A., Aliev Z. S., Imamaliyeva S. Z., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Experimental study of the phase diagram and thermodynamic properties of the Tl-Sb-S system. *Calphad*. 2016;55: 231–237. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.09.007>

32. Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Gasanly T. M., Tagiev D. B., Babanly M. B. Thermodynamic properties of Tl₂GdTe₆ and TlGdTe₂. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2018;92(11): 2111–2117. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0036024418110158>

33. Moroz M. V., Prokhorenko M. V., Prokhorenko S. V., Yatskov M. V., Reshetnyak O. V. Thermodynamic properties of AgIn₂Te₃I and AgIn₂Te₃Br, determined by the EMF method. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2018;92(1): 19–23. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0036024418010168>

34. Козин Л.Ф., Нигметова Р.Ш. Термодинамические свойства жидких сплавов олово–ртуть. *Ж. Неорган. химии*, 1963;8(11): 2556–2562.

35. Aliev Z. S., Musayeva S. S., Imamaliyeva S. Z., Babanly M. B. Thermodynamic study of antimony chalcogenides by EMF method with an ionic liquid. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018;133(2): 1115–1120. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6812-4>

36. Imamaliyeva S. Z., Musayeva S. S., Babanly D. M., Jafarov Y. I., Tagiyev D. B., Babanly M. B. Determination of the thermodynamic functions of bismuth chalcogenides by EMF method with morpholinium formate as electrolyte. *Thermochimica Acta*. 2019;679: 178319. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178319>

37. Brigouleix C., Anouti M., Jacquemin J., Cailion-Caravanier M., Galiano H., Lemordant D. Physicochemical characterization of morpholinium cation based protic ionic liquids used as electrolytes. *J. Phys. Chem. B*. 2010;114(5): 1757–1766. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp906917v>

38. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В. и др. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*. М.: Наука; 1975. 220 с.

39. Chizhevskaya S. N., Shelimova L. E. Se–Te phase diagram and structures of amorphous and crystalline Se_{1-x}Te_x alloys: critical review. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1997;42(5): 827–837.

40. Ghosh G., Lukas H. L., Delaey L. A thermodynamic assessment of the Se–Te system. *Calphad*. 1988;12(3): 295–299. DOI: [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(88\)90010-7](https://doi.org/10.1016/0364-5916(88)90010-7)

41. Васильев В. П., Сомов А. П., Никольская А. В., Герасимов Я. И. Исследование термодинамических свойства селенида висмута методом ЭДС. *Ж. Физ. химии*. 1968; 42(3): 675–678.

42. Мелех Б. Т., Семенович С. А. Термодинамические свойства теллурида и селенида трехвалентного висмута. *Изв. АН СССР. Неорган. матер.* 1968;4(8): 1346–1348.

43. Герасимов Я. И. и Никольская А. В. Термодинамические свойства теллурида висмута (Bi₂Te₃) и теллурида сурьмы (Sb₂Te₃). В кн.: *Металлургия и физика полупроводников*. М.: 1961. с. 30–33.

Информация об авторах

Гасанова Гюнель Самир, диссертант, н. с., Гянджинский государственный университет, Гянджа, Азербайджан; e-mail: gzeynalova1989@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5610-7363>.

Агазаде Айтен Исмет, диссертант, м. н. с., Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: aytenagazade94@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-6072-1075>.

Юсубов Юсиф Амиралы, д. х. н., ректор, Гянджинский государственный университет, Гянджа, Азербайджан; e-mail: yusifyusibov1951@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9172-3508>.

Бабанлы Магомед Баба, д. х. н., зам. директора по научной работе, Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: babanlymb@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-5962-3710>.

Все авторы прочли и одобрили окончательный вариант рукописи.



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2962>

Поступила в редакцию 08.03.2020

Принята к публикации 15.04.2020

Опубликована онлайн 30.09.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 544.654.2

Катодное осаждение цинк-никелевых покрытий из низкоконцентрированного аммиачно-хлоридного электролита с высоким содержанием глицина

©2020 О. А. Козадеров[✉], К. Е. Тинаева, А. Е. Тинаева, Д. В. Бурляев

Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Установлены кинетические закономерности синтеза, химический состав и морфология цинк-никелевых покрытий, электролитически получаемых из низкоконцентрированных (0.04 M ZnCl₂, 0.08 M NiCl₂) аммиачных и аммиачно-глицинатных хлоридных растворов. С применением нестационарных электрохимических методов (циклическая вольтамперометрия, вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала) найдено, что катодное осаждение сплавных Zn–Ni покрытий независимо от наличия глицина в аммиачно-хлоридном электролите лимитируется диффузионным массопереносом ионов, электрохимическое восстановление которых (стадия переноса заряда) является необратимым. Введение глицина в электролит в относительно высокой концентрации (0.3 M) способствует получению более гладких покрытий, что подтверждается методом растровой электронной микроскопии. При этом по данным рентгеноспектрального микроанализа атомная доля никеля в потенциостатически осаждаемом покрытии повышается в среднем на 9.7 %. Вероятно, изменение химического состава является причиной существенного снижения (в среднем на ~15 %) выхода по току при добавлении глицина в электролит, поскольку способствует ускорению побочной катодной реакции выделения водорода.

Ключевые слова: электроосаждение, цинк-никелевые покрытия, аммиачный электролит, глицин, выход по току, вольтамперометрия.

Для цитирования: Козадеров О. А., Тинаева К. Е., Тинаева А. Е., Бурляев Д. В. Катодное осаждение цинк-никелевых покрытий из низкоконцентрированного аммиачно-хлоридного электролита с высоким содержанием глицина. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(3): 320–326. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2962>

1. Введение

Гальванические цинковые покрытия, выступающая анодом в паре «цинк-железо», обеспечивают эффективную противокоррозионную защиту сталей [1]. Защитное действие покрытия сохраняется и при наличии на оцинкованных деталях царапин и открытых участков. В условиях влажной атмосферы при наличии углекислого газа и хлоридов оно усиливается за счет образования на поверхности плотного слоя, состоящего из оксида ZnO, основных солей сложного состава (включая симонколлеит Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O и гидро-

цинкит 2ZnCO₃·3Zn(OH)₂) и других продуктов атмосферной коррозии цинка [2]. Преимуществом электролитических цинк-содержащих сплавов в сравнении с монометаллическими покрытиями является сочетание полезных свойств двух и более металлов, катодно осаждающихся из раствора электролита. Как результат, такие покрытия зачастую обладают более высокой коррозионной стойкостью в агрессивных средах. Особый интерес представляют цинк-никелевые покрытия, которые характеризуются низким количеством образующихся продуктов коррозии и отвечают высоким требованиям по защите стали от коррозии [3, 4]. При переходе от цинкового к цинк-

✉ Козадеров Олег Александрович,
e-mail: ok@chem.vsu.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

никелевым покрытиям при содержании никеля 8–17 % наблюдается 3–10 кратное увеличение коррозионной стойкости [5], а также снижается наводороживание стали [4]. Защитные свойства Zn,Ni-покрытий сохраняются и при повышенных температурах, а также при контакте с алюминиевыми сплавами.

Электролитическое формирование цинк-никелевых сплавов протекает по механизму «аномального» соосаждения [6], при котором скорость осаждения более электроположительного никеля ниже, чем цинка. Как следствие, покрытия, полученные из раствора электролита с эквивалентными концентрациями ионов никеля и цинка, характеризуются относительно меньшим содержанием никеля [7]. Дополнительно регулируя содержание солей никеля и цинка в растворе электролита, можно добиться требуемой концентрации металлов в сплавном покрытии, оптимальной для эффективной защиты стальной подложки от коррозионного разрушения.

С высоким выходом по току Zn и Ni осаждаются из сульфатных, хлоридных и сульфатно-хлоридных электролитов, при этом могут быть получены цинк-никелевые покрытия в широком диапазоне легирующего компонента – никеля. Покрытия с содержанием никеля 10–15 %, оптимальным с точки зрения как противокоррозионных свойств, так и устойчивости по отношению к водородному охрупчиванию, получают из промышленных аммиакатных электролитов, обладающих высокой рассеивающей способностью [8], но отличающихся достаточно высокой концентрацией компонентов.

Изменение концентрации ионов осаждаемых металлов, а также введение органических добавок в раствор электролита дает возможность оптимизировать процесс соосаждения металлов посредством изменения условий комплексообразования и формировать покрытия с улучшенными функциональными свойствами, включая повышенную коррозионную стойкость, низкую пористость, блеск. В данной работе исследуется процесс соосаждения цинка и никеля из электролита с относительно невысоким содержанием хлоридов металлов (0.04 M ZnCl₂, 0.08 M NiCl₂). В то же время в качестве дополнительной (наряду с аммиаком) комплексообразующей добавки используется аминокислота (глицин), концентрация которой в растворе достаточно высока (0.3 M). Преимуществом глицина является буферное действие за счет способности к протонированию/депротонированию, а также возможность адсорбции как на положительно,

так и на отрицательно заряженной поверхности электрода, которую обеспечивает биполярный характер ионов глицина в водных растворах [9].

Целью работы является установление кинетических закономерностей катодного осаждения, определение химического состава и морфологии цинк-никелевых покрытий, электролитически осаждаемых из низкоконцентрированных аммиакатных и аммиакатно-глицинатных хлоридных растворов.

2. Экспериментальная часть

Цинк-никелевый сплав катодно осаждали на Au- или Cu-подложку при комнатной температуре из приготовленного на бидистиллированной воде слабокислого аммиачно-хлоридного раствора следующего состава (моль/л): хлорид цинка – 0.04; хлорид никеля – 0.08; хлорид аммония – 2, без глицина (аммиакатный электролит осаждения, pH = 3.4) и с добавлением глицина в концентрации 0.3 моль/л (аммиакатно-глицинатный электролит осаждения, pH = 4.1).

Область потенциалов катодного осаждения металлов и их анодного растворения в электролитах осаждения определяли методом циклической вольтамперометрии. Поляризационные кривые регистрировали в потенциодинамическом режиме со скоростью сканирования потенциала $V = dE/dt = 10$ мВ/с от бестокового значения $E(0) \approx 400$ мВ в катодную область до $E_c = -1200$ мВ, а затем обратно до $E_a = 200$ мВ по шкале стандартного водородного электрода (ст.в.э.). Кинетические закономерности процесса электроосаждения устанавливали с применением метода вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, регистрируя катодные поляризационные кривые при разных скоростях сканирования V в интервале потенциалов от $E(0)$ до E_c . Рабочим электродом в потенциодинамических измерениях являлся золотой электрод, который предварительно промывали бидистиллированной водой, полировали на замше с применением водной суспензии оксида магния, обезжиривали этиловым спиртом, сушили в токе аргона.

Цинк-никелевые покрытия толщиной 4÷5 мкм получали в потенциостатическом режиме катодной поляризации медного электрода при потенциалах осаждения $E_{dep} = -1000, -900, -880, -860$ мВ (по шкале ст.в.э.). Рабочий электрод – медную пластину геометрической площадью 1 см² – предварительно промывали бидистиллированной водой, обезжиривали этанолом, сушили в токе аргона. Выход по току определяли гравиметрически, используя данные о

разнице масс медной пластины до и после электроосаждения, а также о пропущенном при этом электрическом заряде.

Потенциодинамические и потенциостатические измерения проводили с помощью компьютеризированного потенциостатического комплекса IPC-PRO L. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод, вспомогательным – платиновая пластина. Измерения проводили при комнатной температуре в условиях естественной аэрации, без перемешивания раствора.

Морфологию поверхности полученных покрытий оценивали и характеризовали по данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) (микроскоп JSM-6380LV). Химический состав покрытий определяли методом рентгено-спектрального микроанализа (РСМА) (система INCA 250). Результаты РЭМ- и РСМА-исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета (<http://ckp.vsu.ru>).

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены циклические вольтамперограммы, полученные на золотом электроде в аммиакатном и аммиакатно-глицинатном растворах. Видно, что потенциал катодного максимума (К) при добавлении глицина смещается в положительном направлении приблизительно на 30–40 мВ. Положение максимумов на анодной ветви циклограммы (A_1 , A_2 , A_3) без добавле-

ния глицина и с глицином практически не изменяется. Согласно [10] анодные пики соответствуют растворению фаз различного химического состава. Следовательно, можно предположить, что введение глицина в раствор электролита практически не влияет на фазовый состав покрытия. По данным [10] пик A_1 , вероятно, соответствует окислению металлического Zn, пик A_2 – его растворению из цинк-никелевой фазы, а максимум A_3 – анодному окислению фазы никеля, сформированной в результате селективного растворения цинка при более отрицательных потенциалах. Следует заметить, что высота пиков для раствора с глицином заметно меньше, чем без его добавления. Учитывая, что площадь под анодными максимумами пропорциональна количеству осаждаемых металлов, можно предположить, что наблюдаемый эффект обусловлен снижением скорости электроосаждения из-за затруднения разряда глицинатных комплексов металлов на катоде, например, из-за электростатического отталкивания от отрицательно заряженной поверхности [6].

С увеличением скорости сканирования максимальный ток катодного осаждения ($i_{\text{макс}}$) растет, а потенциал максимума ($E_{\text{макс}}$) смещается в отрицательную область независимо от наличия глицина в электролите (рис. 2). При этом растут и токи побочного катодного процесса - реакции выделения водорода.

Зависимость $i_{\text{макс}}$ от скорости сканирования потенциала линейаризуется в $i_{\text{макс}} V^{1/2}$ -координатах Рендлса–Шевчика (рис. 3). Согласно теории

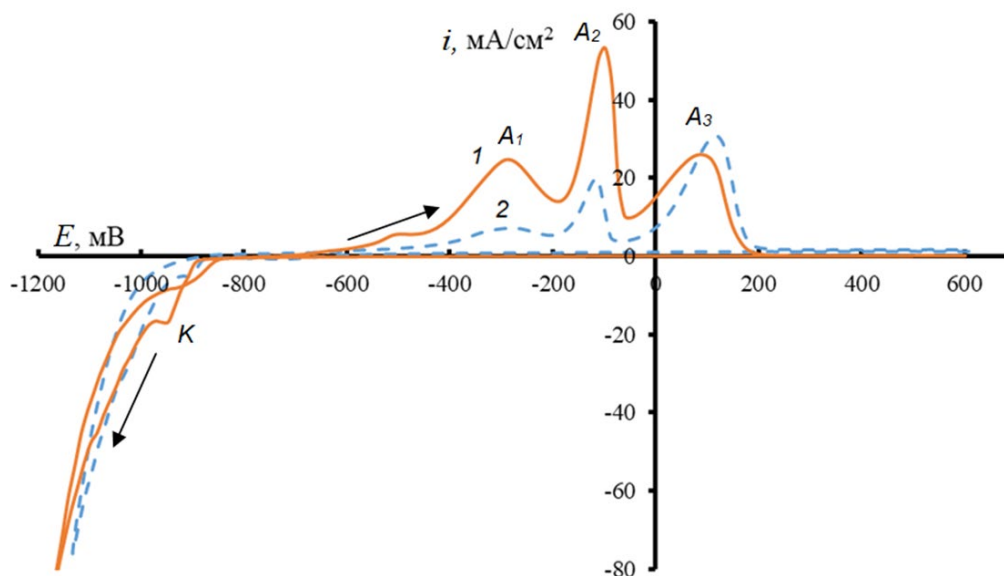


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные на золоте в $0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 0.08 \text{ M NiCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl} + x \text{ M NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ при $x = 0$ (1) и 0.3 (2)

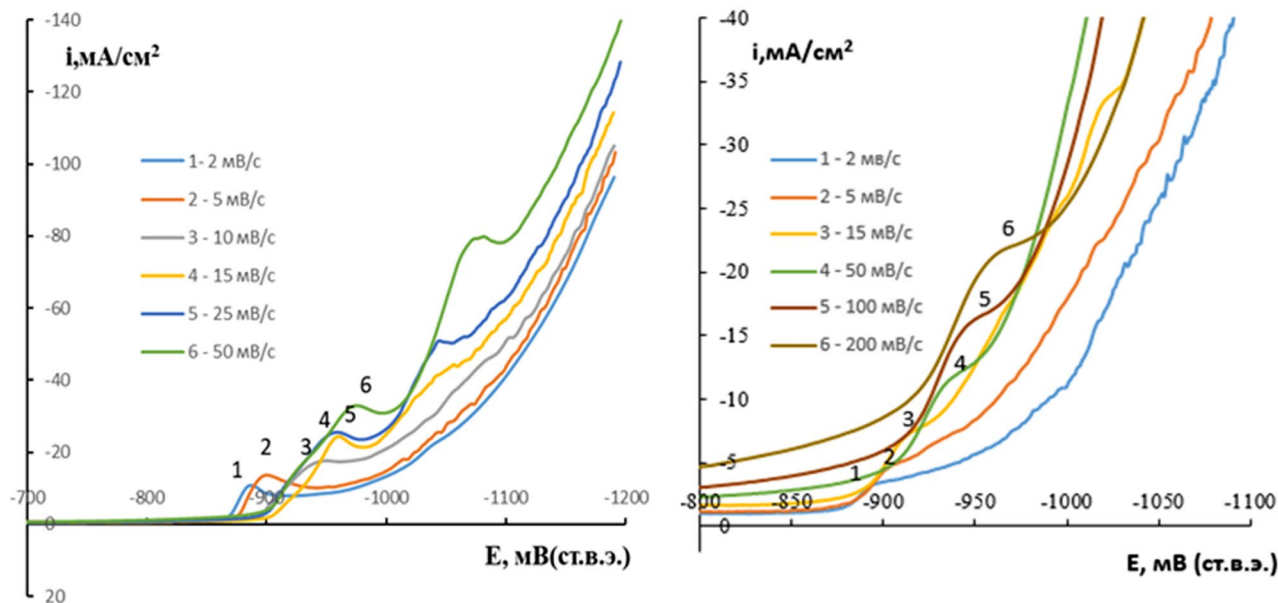


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые осаждения Zn,Ni-сплава из 0.04 M ZnCl₂ + 0.08 M NiCl₂ + 2 M NH₄Cl + x M NH₂CH₂COOH при x = 0 (а) и 0.3 (б), полученные при разных скоростях сканирования потенциала

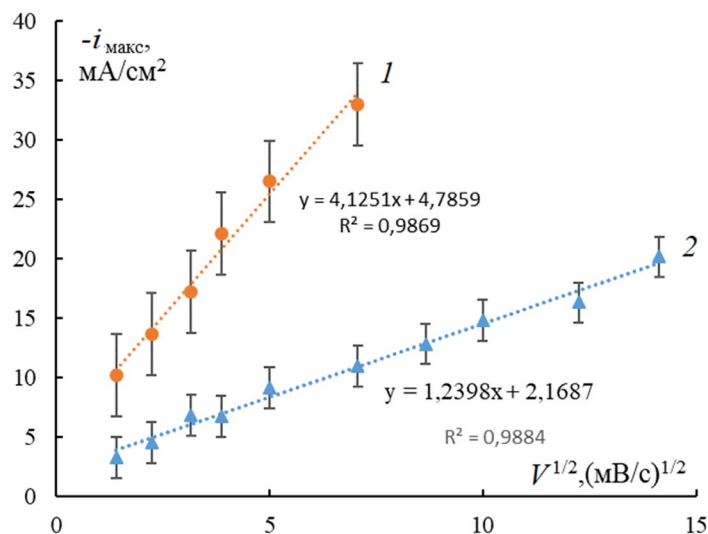


Рис. 3. Зависимость плотности максимального тока катодного осаждения Zn,Ni-сплава из 0.04 M ZnCl₂ + 0.08 M NiCl₂ + 2 M NH₄Cl + x M NH₂CH₂COOH при x = 0 (1) и 0.3 (2) от скорости сканирования потенциала в координатах Рендлса–Шевчика

вольтамперометрии электрохимических процессов [11], это свидетельствует о наличии затруднений нестационарного диффузионного массопереноса. Следует заметить, что кривые не экстраполируются в начало координат, что указывает на протекание побочных процессов (очевидно, выделения водорода). Отсекаемый на оси ординат отрезок, отвечающий скорости таких процессов, заметно снижается при добавлении глицина в раствор электролита осаждения.

В свою очередь, зависимость потенциала максимума на катодной вольтамперограмме

от скорости сканирования потенциала (рис. 4) спрямляется в логарифмических координатах. Согласно [11] это позволяет сделать вывод о необратимости стадии переноса заряда.

Анализ морфологии покрытий, полученных осаждением при постоянном катодном потенциале (рис. 5), показывает, что из аммиачно-хлоридного раствора без добавки глицина формируются мелкозернистые цинк-никелевые осадки. При этом размер зерен увеличивается при сдвиге катодного потенциала в отрицательном направлении. В то же время введение аминок-

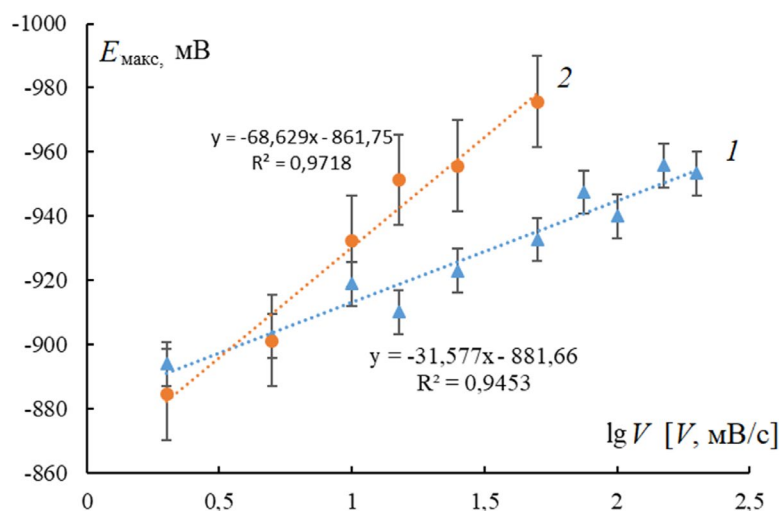


Рис. 4. Зависимость потенциала максимума катодного осаждения Zn,Ni-сплава из 0.04 M ZnCl₂ + 0.08 M NiCl₂ + 2 M NH₄Cl + x M NH₂CH₂COOH при x = 0 (1) и 0.3 (2) от скорости сканирования потенциала

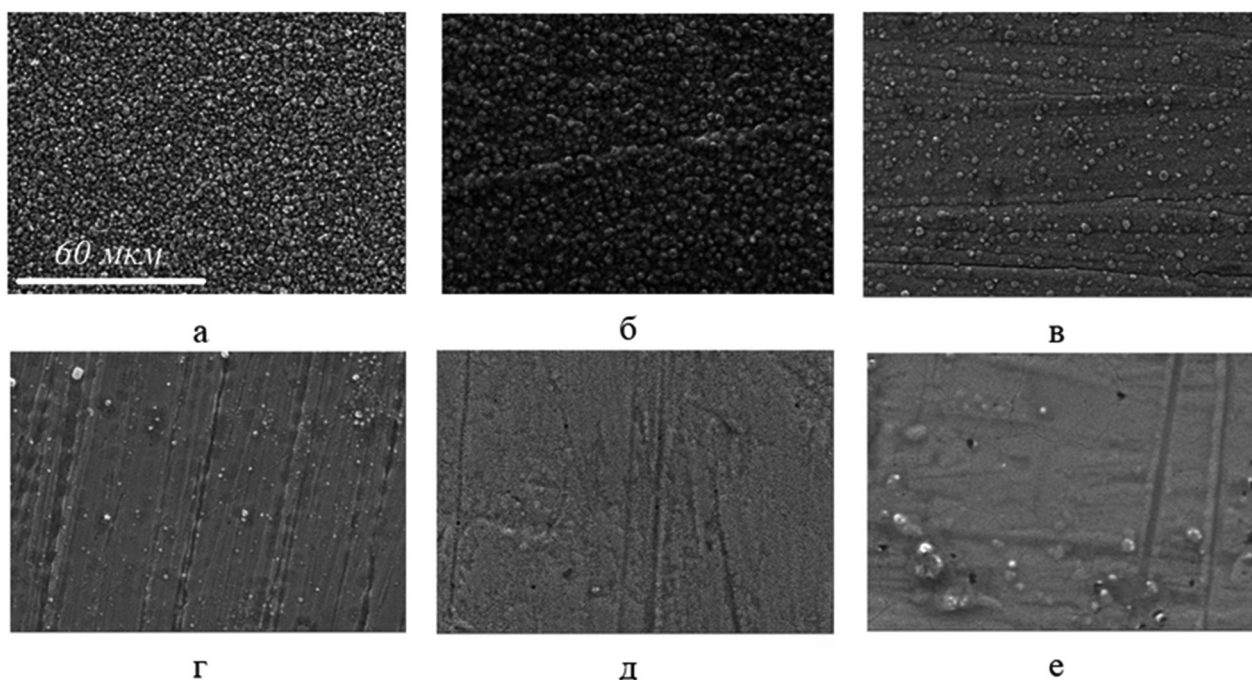


Рис. 5. РЭМ-микрофотографии поверхности цинк-никелевых покрытий, полученных из аммиакатного (а, б, в) и аммиакатно-глицинового (г, д, е) электролитов при разных потенциалах: $E_{\text{dep}} = -860$ мВ (а, г); -880 мВ (б, д); -900 мВ (в, е)

сусной кислоты в электролит позволяет получать значительно более гладкие покрытия независимо от значения E_{dep} .

Важно отметить, что по данным рентгено-спектрального микроанализа добавка глицина увеличивает содержание никеля в покрытии в среднем на 9.7 ат. % (табл. 1). При этом покрытия, полученные из аммиакатного электролита, преимущественно содержат цинк, несмотря на его малую концентрацию в электролите (0.04 M ZnCl₂).

Максимальный выход по току получен при одном и том же электродном потенциале ($E_{\text{dep}} = -880$ мВ) в аммиачно-хлоридных электролитах без глицина и с его добавкой. При этом выход по току цинк-никелевых покрытий, полученных из аммиакатно-глицинового электролита, значительно меньше (в среднем на ~15 %), чем в случае аммиачно-хлоридного электролита без добавки глицина. Вероятно, увеличение атомной доли никеля в покрытии способствует росту скорости побочного катодного процес-

Таблица 1. Выход по току цинк-никелевых покрытий, полученных из аммиакатного (числитель) и аммиакатно-глицинатного (знаменатель) электролитов

E_{dep} , мВ	Атомная доля Ni, %	Выход по току, %
-1000	35.2 / -	57.4 / -
-900	10.1 / 17.3	73.3 / 70.9
-880	10.1 / 17.0	94.2 / 74.6
-860	6.3 / 21.3	88.6 / 66.0

са – выделения водорода, что и приводит к снижению выхода по току.

4. Выводы

Кинетика процесса электроосаждения цинк-никелевых покрытий из водного низкоконцентрированного (0.04 М ZnCl_2 , 0.08 М NiCl_2) аммиачно-хлоридного слабокислого (рН 3–4) раствора при добавлении глицина не изменяется: лимитирующей стадией является диффузионный массоперенос, при этом стадия переноса заряда является необратимой. Введение в электролит глицина в относительно высокой концентрации (0.3 М) привело к существенному замедлению процесса электроосаждения цинк-никелевого сплава, увеличению содержания никеля в покрытии в среднем на 9.7 ат. % и улучшению его декоративных характеристик. Выход по току в растворе с добавкой глицина заметно уменьшился, предположительно, вследствие ускорения побочных процессов, например, реакции выделения водорода, обусловленного сравнительно более высоким содержанием никеля по сравнению с цинк-никелевыми покрытиями, полученными из аммиачно-хлоридного электролита, не содержащего глицин.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Шеханов Р. Ф., Гридчин С. Н., Балмасов А. В. Электроосаждение цинк-никелевых покрытий из щелочных комплексных электролитов. *Известия ВУЗОВ. Сер. химия и хим. технология*. 2016;59(1): 51–53. DOI: <https://doi.org/10.6060/tcct.20165901.5296>
2. Мамаев В. И. *Функциональная гальванотехника*. Киров: ВятГУ; 2013. 208 с.
3. Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С., Бык Т. В. Формирование, структура и свойства электрохи-

мически осаждаемых цинк-никелевых сплавов. *Химические проблемы создания новых материалов и технологий*. 2003;(2): 100–110. Режим доступа: <http://elib.bsu.by/handle/123456789/31638>

4. Баптишта Э., Прайкшат П., Рёш М., Серов А. Н. Защитные покрытия сплавом цинк-никель. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2012;(1): 29–31. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17588284>

5. Майзелис А. А., Артеменко В. М., Байрачный Б. И., Любимов, А. И., Прогляда С. А., Каплун А. В. Электроосаждение функциональных цинк-никелевых пленок. Современные электрохимические технологии и оборудование: *Материалы международной научно-технической конференции, 28–30 ноября 2017, Минск*. Минск: БГТУ; 2017. с. 190–193. Режим доступа: <https://elib.belstu.by/handle/123456789/23837>

6. Гамбург Ю. Д., Зангари Дж. *Теория и практика электроосаждения металлов*. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний; 2015. 438 с.

7. Штин С. В., Габидулин В. В., Юсупова Л. И. Исследование состава и структуры цинк-никелевых покрытий, осажденных из слабокислого электролита на железный подслои. *Вестник ЮУрГУ. Сер. Металлургия*. 2016;(4): 147–153. DOI: <https://doi.org/10.14529/met160417>

8. Бобрикова И. Г., Чёрная Е. В. Закономерности электроосаждения сплава цинк-никель в аммиакатных электролитах. *Известия ВУЗОВ. Сер. технические науки*. 2011;(5): 112–115. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17027116>

9. Березин Н. Б., Гудин Н. В., Филиппова А. Г., Чевела В. В., Межевич Ж. В., Яхьяев Э. Д., Сагдеев К. А. *Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений*. Казань: изд-во Казан. гос. технол. ун-та; 2006. 276 с.

10. Elkhatab F., Sarret M., Miiller C. Chemical and phase compositions of zinc + nickel alloys determined by stripping techniques. *J. Electroanal. Chem.* 1996;404(1): 45–53. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04359-4](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04359-4)

11. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. *Электрохимия*. М.: Химия; 2001. 624 с.

Информация об авторах

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., доцент, заведующий кафедрой физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ok@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>.

Тинаева Ксения Евгеньевна, студентка кафедры физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tinaeva.98@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4244-3657>.

Тинаева Алина Евгеньевна, студентка кафедры физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: lina.tinaeva.98@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1382-6728>.

Бурляев Дмитрий Викторович, аспирант кафедры физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dimn0@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-3826-686X>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2963>

Поступила в редакцию 21.05.2020

Принята к публикации 15.07.2020

Опубликована онлайн 30.09.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 548.527; 532.785; 544.773.33

Модель Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами в исследовании кинетики образования гидрата природного газа в обратных эмульсиях нефти

© 2020 В. В. Корякина[✉], Е. Ю. Шиц

Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр»,
Институт проблем нефти и газа СО РАН,
ул. Автодорожная, 20, Якутск, 677007 Российская Федерация

Аннотация

В статье приведены результаты исследования процесса гидратирования водной фазы обратных эмульсий нефти природным газом с высоким содержанием метана (более 90 об.%). Целью работы являлось исследование кинетики кристаллизации эмульсий нефти при образовании в их среде гидратов природного газа с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Объектами исследования являлись обратные эмульсии нефти, содержащие 20, 40, 60 и 80 мас.% воды. Для изучения кинетики гидратирования эмульсий нефти газом был использован метод ДСК в условиях квази-равновесного эксперимента.

Показана применимость модели Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами (КДМА) при описании процесса кристаллизации обратных эмульсий нефти в условиях квази-изотермического ДСК-эксперимента. Определены кинетические показатели модели КДМА в эмульсиях для процессов превращения капель воды в лед, а также их гидратирования природным газом. Показано, что в системе «природный газ-нефть-вода» процесс льдообразования характеризуется высокими значениями показателя Аврами ($n > 3$) и степени свободы ($\lambda = 3$), а процесс образования гидрата природного газа – низким показателем Аврами ($n < 3$) и средними показателями степени свободы ($\lambda = 1-3$). Показано, что в непрерывной водной фазе гидраты природного газа формируются путем мгновенного зародышеобразования в виде отдельных одномерных кристаллов, а в нефти – гидраты нуклеируют с постоянной скоростью и, в зависимости от содержания воды, растут в виде разрозненных кристаллитов, корки или сферолитов. Полученные результаты исследований позволяют углубить уровень знаний о кинетике и механизмах гидратирования эмульсий нефти, и могут быть использованы в качестве дополнения к научным основам создания новых технологий совместной транспортировки нефти и гидратированного в ней природного газа.

Ключевые слова: кристаллизация, кинетика, модель Колмогорова-Джонсона-Мела-Аврами, дифференциальная сканирующая калориметрия, эмульсия нефти, гидрат природного газа, гидратообразование.

Источник финансирования: Исследование выполнено в рамках бюджетного проекта Рег.№ НИОКР АААА-А17-117040710035-7.

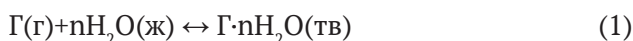
Для цитирования: Корякина В. В., Шиц Е. Ю. Модель Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами в исследовании кинетики образования гидрата природного газа в обратных эмульсиях нефти. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(3): 327–335. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2963>

✉ Корякина Владилина Владимировна, e-mail: koryakinavv@ipng.ysn.ru



1. Введение

Газовые гидраты – нестехиометрические соединения воды и неполярных газов клатратного типа, образующиеся при низких температурах и высоких давлениях газа, путем внедрения «гостевых» молекул газа-гидратообразователя (Г) в водные полости решетки «хозяина» по схеме [1]:



При этом гидратирование воды – ее связывание молекулами газа-гидратообразователя происходит без нарушения целостности клатратного каркаса из молекул воды, сочлененных между собой посредством водородных связей [2].

Кроме объемных водных растворов, одной из сред потенциального образования гидратов газов являются водонефтяные эмульсии. Практическое применение этого явления в обратных эмульсиях нефти можно продемонстрировать на известных сегодня технологиях совместной многофазной транспортировки нефти и газа, суть которых состоит в гидратировании водной составляющей эмульсии попутным газом с превращением эмульсии в суспензию гидратных частиц в нефти [3].

Практически все кинетические модели процесса гидратообразования в непрерывных водных растворах представляют собой усовершенствованные виды модели Englezos–Bishnoi [4, 5], которая основана на теории кристаллизации и двухпленочного межфазного массопереноса. В этой модели фактором диффузии пренебрегают путем принудительного перемешивания системы «газ-гидратообразователь – непрерывная жидкость», и скорость реакции (1) между участниками процесса считают пропорциональной удельной площади межфазной границы.

Кинетические и термодинамические параметры нуклеации, роста и диссоциации газогидратных частиц в эмульсионных средах имеют свои отличия и особенности в виду наличия нефтяной матрицы. Кроме того, механизмы и кинетика образования гидратов газов принципиально отличаются в эмульсиях различного типа. Так, например, в прямых эмульсиях гидратообразование протекает, как правило, непосредственно на границе раздела фаз «газ-жидкость (водная фаза)» с более высокой скоростью, чем в эмульсиях нефти обратного типа, в которых гидратообразование происходит на границе «жидкость (нефть)-жидкость (вода)» с необходимой для этого стадией диффузии газа-гидратообразователя к местам роста гидрата на поверхности капель водной фазы эмульсии [6, 7].

При описании процесса образования газогидратов в водной среде обратных эмульсионных систем диффузией газа не всегда удается пренебречь, даже при принудительном перемешивании реагирующих фаз. Поэтому наиболее известной кинетической моделью в описании гидратообразования в обратных эмульсиях, является формальная модель Talator [8], которая базируется на уравнении Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами (КДМА) и изначально использовалась для топочимических реакций [9]:

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-(kt)^n], \quad (2)$$

где $\alpha(t)$ – степень превращения, t – время, k – константа скорости, n – кинетический показатель Аврами, содержащий информацию о геометрии растущих образований и степени свободы процесса кристаллизации.

В современных исследованиях уравнение КДМА широко используется для описания кристаллизации и разложения твердых веществ, в том числе, для описания кинетики гидратообразования под давлением в среде различных водосодержащих систем [8, 10–12]. В работе [10] было показано, что модель КДМА удовлетворительно описывает начальный этап кристаллизации газогидратов до достижения степеней превращения воды в гидрат не более 40–50 %. В [8] установлено, что в эмульсии нефти с содержанием 80 % воды процесс образования гидратов метана протекает в два этапа, первый из которых характеризуется медленной скоростью кристаллизации $K_{кр} = (2-5) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, и показателем Аврами $n_1 = 0.9-1.0$; а вторая, по сравнению с первой, протекает достаточно быстро $K_{кр} = (3.5-11) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при $n_2 = 1.6-2.9$. В работах [11, 12] показано, что показатель Аврами процесса образования гидрата метана в дистиллированной воде составляет $n = 0.5-2.5$ в зависимости от наличия в системе ПАВ и принудительного перемешивания.

Известно, что уравнение КДМА успешно используется для описания фазовых превращений и реакций различных веществ, в особенности полимерных композитов и металлических сплавов, изучаемых методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [13, 14], а сам метод позволяет получать статистически средние значения кинетических параметров процессов без необходимости проведения целого массива экспериментов, в том числе, и в эмульсиях [15–18].

Цель работы: установление кинетических параметров модели Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами в процессе кристаллизации вод-

ной фазы эмульсий нефти при образовании в их среде гидратов природного газа с помощью метода ДСК.

2. Экспериментальная часть

Объектом исследований являлись водонефтяные эмульсии в массовом соотношении нефти (н) и воды (в): 20н : 80в, 40н : 60в, 60н : 40в и 80н : 20в, полученные путем механического смешивания дистиллированной воды и нефти Иреляхского ГНМ (Якутия, Россия), плотностью 0.869 г/см^3 , содержащей 1.47 мас.% парафинов, 0.3 мас.% асфальтенов, 10.4 мас.% смол. Более подробно с получением эмульсий нефти можно ознакомиться в [19].

В качестве атмосферы в ДСК-эксперименте использовался газ природного происхождения состава, об.%: CH_4 – 92.87, C_2H_6 – 5.25, C_3H_8 – 1.21, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ – 0.12, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ – 0.12, N_2 – 0.38, CO_2 – 0.05 (Средневилюйское ГКМ (Якутия, Россия)).

Определение кинетических параметров процессов кристаллизации водонефтяных систем

с образованием в их среде гидратов природного газа проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре высокого давления DSC 204 HP Phoenix фирмы Netzsch (Германия). ДСК-термограммы состояли из последовательных сегментов охлаждения и нагревания, которые получали в интервале температур от $+25$ до -10 °С, со скоростью охлаждения 0.1 °/мин и нагревания 0.2 °/мин. Точность измерения температуры составляла ± 0.1 °С, давление газа в течение всего эксперимента составляло 5.0 МПа, масса образца ~ 30 мг. Относительная погрешность измерения энтальпии ± 3 %.

Были получены ДСК-термограммы водонефтяных систем в присутствии природного газа (рис. 1).

Видно, что на сегменте охлаждения эмульсии наблюдается один пик кристаллизации в районе температур -8 – -12 °С, который в сегменте нагревания распадается на пики плавления льда и гидрата природного газа в районе температур -1.2 ° и $+11.3$ °С соответственно. Таким обра-

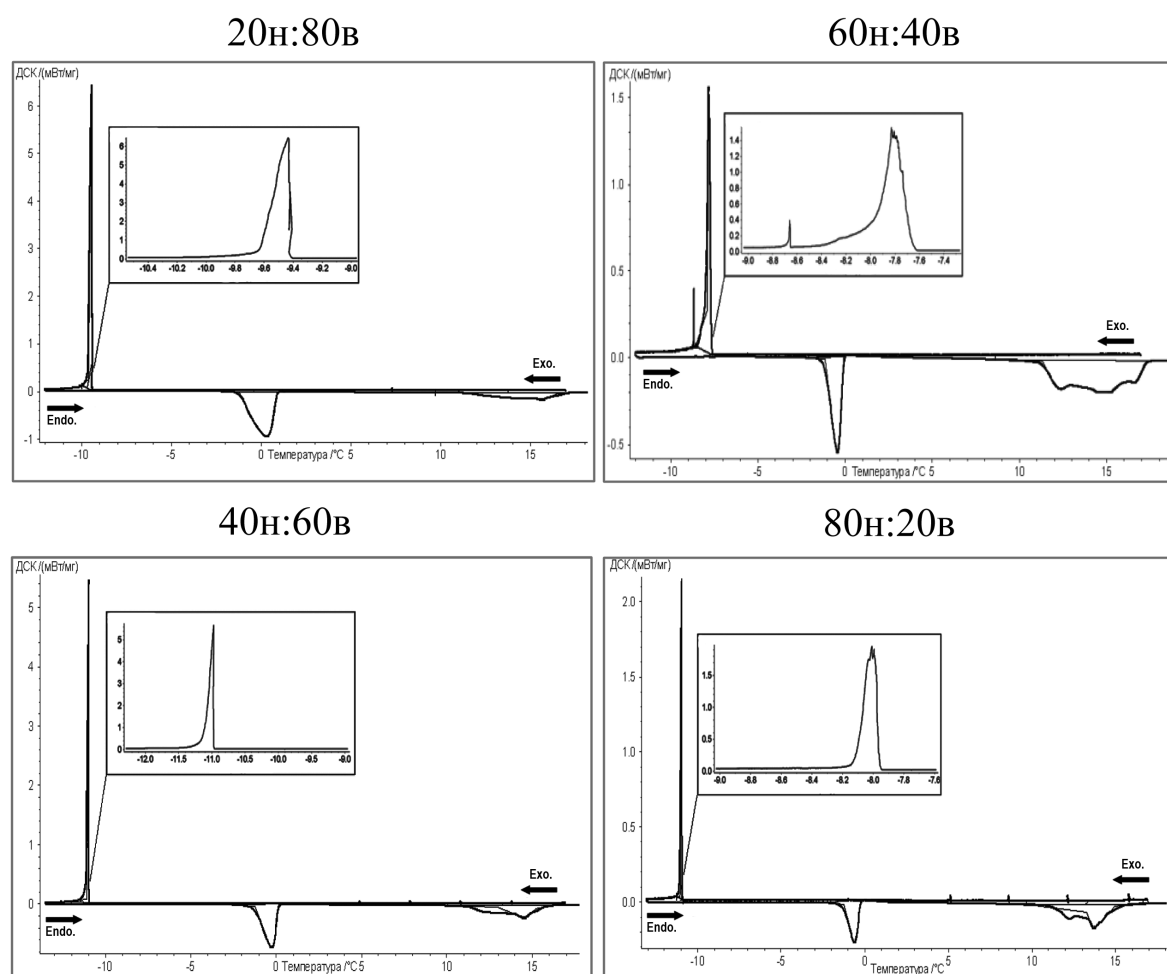


Рис. 1. ДСК-термограммы охлаждения водонефтяных систем в присутствии природного газа

зом, установлено, что при охлаждении эмульсии в присутствии природного газа капли воды, замерзая, частично гидратируются.

Кривые степеней превращения воды при кристаллизации были получены согласно соотношению:

$$\alpha(t) = \frac{\int_{t_0}^t \left(\frac{dH_c}{dt} \right) dt}{\int_{t_0}^{t_\infty} \left(\frac{dH_c}{dt} \right) dt} = \frac{S_t}{S_\infty}, \quad (3)$$

где α – степень превращения жидкой фазы эмульсии в твердую гидратсодержащую фазу; индекс 0 – начальный момент кристаллизации; ∞ – полный момент кристаллизации; H_c – теплота кристаллизации, S – площадь пика. На полученных таким образом кинетических кривых графически находили время полупревращения $t_{1/2}$.

Полученные кривые степеней превращения воды в гидратсодержащую фазу проанализированы согласно уравнению КДМА (2). Параметр Аврами n находили путем двойного логарифмирования уравнения (2):

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \ln(t) + \ln(k), \quad (4)$$

и построения кинетической анаморфозы второго порядка процесса в координатах $\ln[-\ln(1-\alpha)] - \ln(t)$. При этом угол наклона кинетической анаморфозы, имеющей вид прямой, равен константе n . Показатель Аврами равен $n = \varphi + \lambda$, где φ – число стадий в образовании зародыша, обычно 1 или 0 – для нуклеации с постоянной скоростью или при мгновенном зародышеобразовании, соответственно, λ – число степеней свободы, или направлений эффективного роста зародышей, и равно 3 при образовании сфер; 2 – при образовании двумерных поверхностей; 1 – для нитевидных образований и процессов однонаправленного одномерного роста [20].

Путем построения анаморфозы первого порядка в координатах $\ln(1-\alpha) - t^n$ по углу наклона прямой находили значение k^n . Константы скорости кристаллизации (K_c) были вычислены по соотношению Саковича согласно [21]:

$$K_c = nk^{1/n} \quad (5)$$

Степень связывания воды водонефтяной системы в гидрат природного газа (γ) рассчитывали по соотношению:

$$\gamma = \frac{\Delta H_m}{500} \times 100 \%, \quad (6)$$

где ΔH_m – теплота разложения гидрата природного газа, выделяющегося в сегменте нагревания, 500 кДж/кг – теоретическое количество теплоты, выделяющееся при разложении гидрата природного газа при 100% степени его связывания [22].

3. Результаты и обсуждение

На начальном этапе использования модели Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами для анализа процесса кристаллизации любой системы, необходимо убедиться в ее применимости в тех или иных условиях проведения эксперимента.

3.1. Применимость модели КДМА в интерпретации ДСК-данных процесса кристаллизации водонефтяных эмульсий в присутствии природного газа

Известно, что на форму ДСК-сигнала существенное влияние оказывает скорость охлаждения системы и ее вклад становится ощутимой при скоростях эксперимента $\beta > 1-5$ °/мин [23]. Применение уравнения КДМА в таких случаях проблематично, так как обработка кривых превращения приводит к существенным отклонениям и ошибкам. Поэтому, при высоких скоростях эксперимента ($\beta > 1$), для обработки ДСК-сигнала используется неизотермическая модель КДМА [24].

При меньших скоростях охлаждения $\beta \ll 1$ °/мин реализуются квази-изотермические условия кристаллизации, при которых применение изотермического уравнения КДМА дает удовлетворительные результаты, а применимость модели КДМА в интерпретации кинетики процесса оценивается видом кривых анаморфоз. Такое приближение известно как квази-изотермическое условие реализации ДСК-эксперимента [23]. Полученные при таких условиях кривые степеней превращения воды в гидратсодержащую фазу приведены на рис. 2.

Видно (рис. 2), что все кривые превращения воды в кристаллическую фазу имеют S-образную форму.

Установлено, что при значениях $\alpha < 0.05$ (или 5 %) кривые кристаллизации водной фазы в водонефтяных системах имеют небольшой этап разгона – период индукции, который, как видно из рис. 2, отсутствует на кривой кристаллизации дистиллированной воды, что, по-видимому, обусловлено мгновенной нуклеацией множества центров кристаллизации ($\varphi = 0$), тогда как в эмульсиях наличие индукционного периода можно связать с выживанием и ростом лишь части зародышей гидрата [25], то есть нуклеацией с постоянной скоростью ($\varphi = 1$). Таким образом,

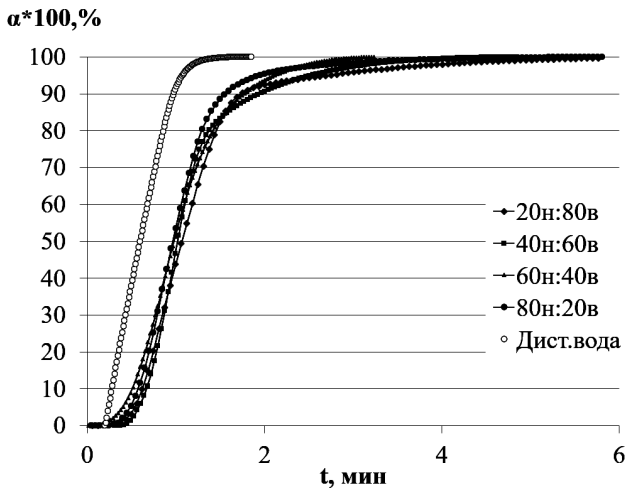


Рис. 2. Кривые степеней превращения α в гидратсодержащую фазу при охлаждении дистиллированной воды и водонефтяных эмульсий в присутствии природного газа

показано, что механизмы гидратного зародышеобразования в непрерывной водной фазе и в дисперсной водонефтяной среде различаются.

При $\alpha > 0.80$ (или 80 %) в водонефтяных системах процесс кристаллизации замедляется и связан со сменой режима кристаллизации из кинетического в диффузионно-контролируемый. Продолжительность этого этапа составляет более половины всего времени кристаллизации системы. Формирование гидрата природного газа на этом участке кривой кристаллизации объясняется медленным продвижением фронта гидратообразования вглубь реакционной зоны (капли воды), и может быть описана моделью, подробно описанной в [26].

Таким образом, в интервале степеней превращения воды в гидратсодержащую фазу $0.05 < \alpha < 0.80$ находится зона активной нуклеации и роста кристаллов, процесс образования которых можно описать, не учитывая диффузию природного газа через границу «вода-нефть».

Вторичные анаморфозы кривых степеней превращения воды водонефтяных систем в гидратсодержащую фазу приведены на рис. 3. Установлено, что все полученные вторичные анаморфозы прямолинейны ($R^2 > 0.98$) в области значений функции $f = \ln[-\ln(1 - \alpha)] \in [-0.09; -2.97]$, что соответствует диапазону степеней превращения $\alpha \in [0.05; 0.60]$.

Следовательно, в интервале степеней превращения α от 0.05 до 0.60 кинетические ДСК-кривые процесса квази-изотермической кристаллизации водонефтяных систем с образованием гидрата природного газа могут подвергаться анализу с использованием уравнения КДМА.

3.2. Кинетические параметры кристаллизации водной фазы водонефтяных систем при образовании в их среде гидратов природного газа

Кинетика гидратообразования в эмульсиях нефти, как процесс кристаллизации, может быть охарактеризована показателем Аврами, количеством стадий нуклеации, степенью свободы и направлением процесса кристаллизации водных капель.

Установлено (табл. 1), что в процессе кристаллизации непрерывной фазы дистиллированной воды гидратированию подвергается лишь незначительная ее часть (не более 5%), при этом кристаллы гидрата природного газа формиру-

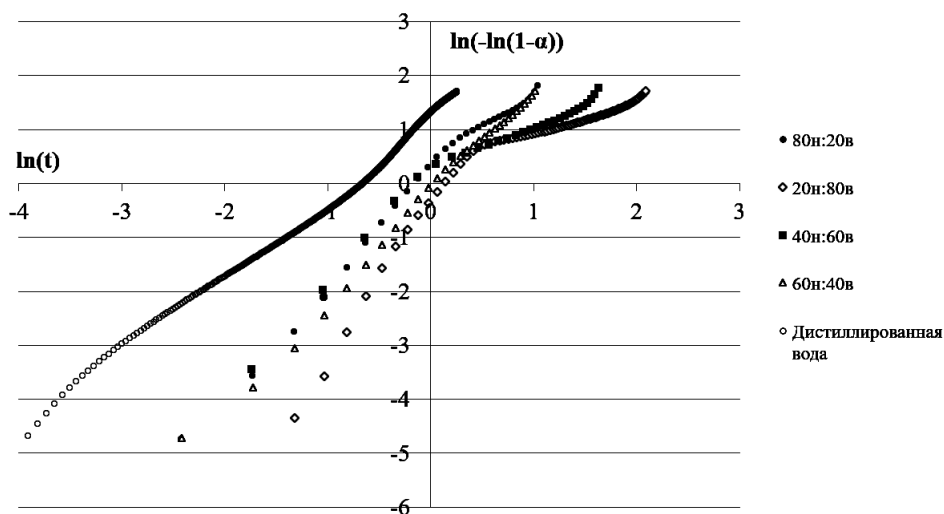


Рис. 3. Вторичные анаморфозы кривых степеней превращения в кристаллическую фазу при охлаждении дистиллированной воды и водной фазы в составе водонефтяных эмульсий

Таблица 1. Значения доли гидратированной воды (γ), параметра Аврами (n), степени свободы (λ), количества стадий нуклеации (ϕ) и геометрии кристаллов при кристаллизации водонефтяных эмульсий и непрерывной фазы дистиллированной воды в присутствии природного газа и в его отсутствии (*) (R^2 – величина достоверности аппроксимации)

Объект	$\gamma, \%$	n	ϕ	λ	Геометрия кристаллов	R^2
Дистиллированная вода	5	1.5	0	1	Нити, единичные кристаллиты	0.991
80н : 20в	60	2.5	1	1	Единичные кристаллиты	0.998
60н : 40в	60	2.5	1	1	Единичные кристаллиты	0.999
40н : 60в	44	2.7	1	2	Корка	0.997
20н : 80в	26	3.9	1	3	Сферолит	0.984
80н : 20в*	0	4.2	1	3	Сферолит	0.999

ются путем мгновенной нуклеации зародышей ($\phi = 0$) с их последующим однонаправленным ростом ($\lambda = 1$) в виде нитей или отдельных образований (рис. 4, I), что согласуется с морфологией гидратов природного газа, растущих с поверхности дистиллированной воды вглубь непрерывной фазы в виде единичных кристаллитов и дендритных образований [27].

В водонефтяных системах наблюдается рост показателя Аврами процесса кристаллизации, как за счет количества стадий процесса нуклеации ϕ , так и за счет степени свободы λ , определяющей форму растущих кристаллов гидрата природного газа (табл. 1).

Установлено, что в водонефтяных системах нуклеация гидратных кристаллов происходит непрерывно, с их последующим ростом на протяжении всего процесса кристаллизации ($\phi = 1$). При этом оставшаяся часть водной фазы – капли, превращается в лед.

Установлено, что степень свободы кристаллизации возрастает с увеличением содержания воды в водонефтяной системе, что влечет за собой изменения в геометрии растущих

кристаллов. Так, при содержании воды до 40 мас.% в нефти формируются единичные гидратные кристаллиты (рис. 4, II). В этих эмульсиях с низким содержанием воды, вероятно, может происходить формирование «змеевидных» гидратов, растущих с поверхности водной капли [28], вплоть до образования «шерстяных клубков», что объясняется наличием высокого содержания ПАВ в нефти – как синтетических, так и естественного происхождения, [29]. Возможно, ПАВ нефти, сконцентрированные на поверхности капель воды, препятствуют свободному росту кристаллов гидрата, вынуждая его «тесниться» в промежутках между макромолекулами ПАВ.

При содержании воды в эмульсии 60 мас.% гидрат образуется в виде корки на поверхности капли (рис. 4, III), а при 80 мас.% воды в нефти растут сферолитные образования (рис. 4, IV), что подтверждается общепринятыми моделями образования гидрата в эмульсиях на поверхности капель воды [30]. Установлено, что образование фазы льда в водонефтяной системе (80н : 20в*) характеризуется высокой степенью свободы

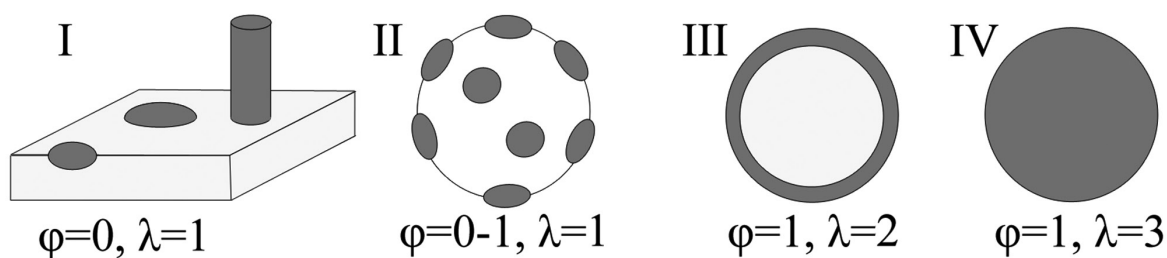


Рис. 4. Схемы роста кристаллов гидрата природного газа на: I) поверхности дистиллированной воды; и каплях водонефтяной эмульсии при содержании воды: II) не более 40 мас.%; III) 60 мас.% (в разрезе); IV) 80 мас.% (в разрезе). Серым цветом обозначена гидратная фаза, белым – фаза льда

($\lambda = 3$), протекает по всем направлениям и приводит к образованию сферолита.

Стоит отметить, что схемы роста кристаллов гидрата природного газа, приведенные на рис. 4, носят расчетный характер и являются модельными схемами, которые в дальнейшем нуждаются в подтверждении и более детальном изучении прямыми методами исследования надмолекулярной структуры (ПЭМ, АСМ и др.).

Установлено, что с ростом содержания воды в нефти уменьшается доля гидратированной воды (γ) и, следовательно, возрастает доля льда в системе, что приводит к росту значения параметра Авраами и степени свободы кристаллизации. При показателях Авраами $n < 3$ в эмульсии происходит преимущественная кристаллизация воды в гидрат природного газа, а при $n \geq 3$ в системе преобладает льдообразование. Таким образом, показано, что показатель Авраами находится в обратной зависимости от количества гидрата природного газа, образующегося в водонефтяной системе.

Различия в природе процессов образования гидрата природного газа и льда в эмульсиях нефти оказывают влияние и на их кинетические характеристики (табл. 2).

Установлено, что значения констант скоростей кристаллизации эмульсий нефти всех составов, в присутствии природного газа, составляют $38.3\text{--}56.7\text{ с}^{-1}$, что в 13–20 раз превышает этот показатель для эмульсии состава 80н : 20в*, не содержащей природный газ (табл. 2), и в 7–11 раз выше скорости гидратирования эмульсий нефти метаном [8].

Таким образом, образование гидрата природного газа в водонефтяной системе происходит быстрее, чем льдообразование.

Установлено, что время полупревращения водной фазы в кристаллическую гидрат-содержащую фазу для всех составов водонефтяных эмульсий практически одинаково и составляет ~60 с, что в 3 раза меньше, чем процесс льдообразования (табл. 2).

Процесс образования льда в отсутствие природного газа в водонефтяных системах протекает с меньшей скоростью при температуре 255 К, то есть в условиях более глубокого переохлаждения системы, является более продолжительным, по сравнению с гидратообразованием, что характерно для процесса гомогенной кристаллизации.

Кроме того, установлено, что снижение температуры водонефтяной системы от 266 до 262 К приводит к возрастанию константы скорости

Таблица 2. Значения кинетических показателей и температур процесса кристаллизации воды в водонефтяных системах при наличии/отсутствии (*) в системе природного газа

Объект	T_c, K	$K_c, 10^{-3} \text{ с}^{-1}$	$t_{1/2}, \text{с}$
80н:20в	265	48.3	58
60н:40в	266	38.3	59
40н:60в	262	56.7	61
20н:80в	264	53.3	64
80н:20в*	255	2.8	181

кристаллизации водной фазы в 1.5 раза. Таким образом, переохлаждение системы является движущей силой процесса кристаллизации водонефтяных эмульсий с образованием в них гидрата природного газа.

4. Заключение

Таким образом, показано, что модель Колмогорова–Джонсона–Мела–Авраами подходит для описания экспериментальных данных ДС-калориметрии процесса нуклеации гидрата природного газа в водонефтяных системах. Использование модели КДМА в изучении кристаллизации водной фазы эмульсий нефти в присутствии природного газа позволило сделать следующие основные выводы:

1. Рост кристаллов гидрата на поверхности капель воды в нефти зависит от содержания воды в нефти и протекает в виде нитевидного однонаправленного роста – при низкой обводненности нефти (< 40 мас.%), либо с полным захватом поверхности водной капли (> 60 мас.%);
2. Показатель Авраами косвенно характеризует преобладающий процесс при кристаллизации системы «вода–нефть–природный газ»: при значении $n < 3$ в эмульсии происходит преимущественное образование гидрата природного газа, а при $n \geq 3$ в системе преобладает образование льда;
3. Скорость кристаллизации эмульсий нефти с образованием гидрата природного газа в 13–20 раз превышает скорость льдообразования в эмульсии.

Полученные экспериментальные данные позволяют углубить уровень знаний о кинетике, механизмах нуклеации гидратов природного газа в водонефтяных системах, и могут быть использованы при моделировании процесса гидратообразования в водонефтяной эмульсионной среде.

Знание фундаментальных физико-химических параметров процесса образования ги-

дратов природных газов в обратных эмульсиях нефтей является одним из ключевых факторов успешного и эффективного освоения высокообводненных нефтегазовых месторождений, расположенных в регионах Крайнего Севера, Восточной Сибири и Арктики.

В прикладном значении результаты исследования особенностей и отличий процесса образования гидратов природного газа в эмульсиях нефтей могут быть полезны при создании научных основ новых технологий совместной транспортировки нефти и гидратированного в ней природного газа.

Благодарности

Авторы благодарят сотрудников лаборатории техногенных газовых гидратов за помощь в проведении экспериментов и обсуждении результатов статьи (н. с. М. Е. Семенов, в. н. с. И. К. Иванова).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Carroll J. *Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers*. Oxford, UK: Gulf Professional Publishing; 2020. 392 p.
2. Maninder K., Zhenyuan Y., Praveen L. A Review of clathrate hydrate nucleation. *Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017;5(12): 11176–11203. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03238>
3. Straume E. O., Morales R., Sum A. K. Perspectives on gas hydrates cold flow technology. *Energy & Fuels*. 2019;33(1): 1–15. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02816>
4. Ribeiro C. P., Lage P. L. C. Modelling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future directions. *Chemical Engineering Science*. 2008;63(8): 2007–2034. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.01.014>
5. Englezos P., Kalogerakis N. E., Dholabhai P. D., Bishnoi P. R. Kinetics of gas hydrate formation from mixtures of methane and ethane. *Chemical Engineering Science*. 1987;42(11): 2659–2666. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(87\)87016-1](https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)87016-1)
6. Song G., Li Y., Wang W., Zhao P., Jiang K., Ye X. Experimental study of hydrate formation in oil-water systems using a high-pressure visual autoclave. *AIChE Journal*. 2019;65(9): e16667. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.16667>
7. Liu Z., Song Y., Liu W., Lang C., Zhao J., Li Y. Formation of methane hydrate in oil–water emulsion

governed by the hydrophilic and hydrophobic properties of non-ionic surfactants. *Energy & Fuels*. 2019;33(6): 5777–5784. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01046>

8. Talatori S., Barth T. Rate of hydrate formation in crude oil/gas/water emulsions with different water cuts. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2012;80(1): 32–40. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.10.010>

9. Avrami M. Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *Journal of Chemical Physics*. 1940;8(2): 212–224. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1750631>

10. Palodkar A. V., Mandal S., Jana A. K. Modeling growth kinetics of gas hydrate in porous media: Experimental validation. *Energy & Fuels*. 2016;30(9): 7656–7665. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01397>

11. Susilo R., Ripmeester J. A., Englezos P. Methane conversion rate into structure H hydrate crystals from ice. *AIChE Journal*. 2007;53(9): 2451–2460. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.11268>

12. Naeiji P., Varaminian F. Differential scanning calorimetry measurements and modeling of methane + THF hydrate growth kinetics based on non-equilibrium thermodynamics. *Journal of Molecular Liquids*. 2018;263: 22–30. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.107>

13. Choupin T., Fayolle B., Régnier G., Paris C., Cinquin J., Brule B. A more reliable DSC-based methodology to study crystallization kinetics: Application to poly(ether-ketone-ketone) (PEKK) copolymers. *Polymer*. 2018;155: 109–115. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.08.060>

14. Tan C., Zhu J., Wang Z., Zhang K., Tian X., Cai W. The crystallization kinetics of Co doping on Ni–Mn–Sn magnetic shape memory alloy thin films. *RSC Advances*. 2018;8(45): 25819–25828. DOI: <https://doi.org/10.1039/c8ra04618b>

15. Derkach S. R., Kolotova D. S., Simonsen G., Simon S. C., Sjöblom J., Andrianov A. V., Malkin A. Y. Kinetics of crystallization of aqueous droplets in water-in-crude oil emulsions at low temperatures. *Energy & Fuels*. 2018;32(2): 2197–2202. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03457>

16. Liu Z., Liu W., Lang C., Li Y., Yang M., Zhao J., Song Y. DSC studies of methane hydrate formation and dissociation in water-in-mineral oil emulsions. In: *Proc. 16th International Heat Transfer Conference (IHTC-16)*. 2018, 10–15 August, Beijing, China: 2018. p. 1607–1613. DOI: <https://doi.org/10.1615/ihtc16.cat.023453>

17. Drelich A., Dalmazzone C., Pezron I., Liggieri L., Clause D. DSC (Differential Scanning Calorimetry) used to follow the evolution of W/O emulsions versus time on ground and in space in the ISS. *Oil & Gas Sciences and Technology – Revue d'IFP Energies Nou-*

velles. 2018;73(16): 1–9. DOI: <https://doi.org/10.2516/ogst/2018003>

18. Leister N., Karbstein H. Evaluating the stability of double emulsions – A review of the measurement techniques for the systematic investigation of instability mechanisms. *Colloids and Interfaces*. 2020;4(8): 1–18. DOI: <https://doi.org/10.3390/colloids4010008>

19. Koryakina V.V., Ivanova I.K., Semenov M.E., Rozhin I.I., Fedorova A.F., Shits E.Y. Specific features of the growth, composition, and content of natural gas hydrates synthesized in inverted oil emulsions. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017;90(8): 1258–1265. DOI: <https://doi.org/10.1134/s1070427217080110>

20. Dill E. D., Folmer J. C. W., Martin J. D. Crystal growth simulations to establish physically relevant kinetic parameters from the empirical Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami Model. *Chemistry of Materials*. 2013;25(20): 3941–3951. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm402751x>

21. Сакович Г. В. Замечания о некоторых уравнениях кинетики реакций с участием твердых веществ, применяемых в настоящее время. *Ученые записки Томского университета*. 1955; 26: 103–110.

22. Гройсман А. Г. *Теплофизические свойства газовых гидратов*. Новосибирск: Наука, 1985. 95 с.

23. *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Ed. P. Gabbott. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd.; 2008. 464 p.

24. Ruitenber G., Woldt E., Petford-Long A. K. Comparing the Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov equations for isothermal and linear heating conditions. *Thermochimica Acta*. 2001;378(1–2): 97–105. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(01\)00584-6](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(01)00584-6)

25. Stoporev A. S., Manakov A. Yu., Kosyakov V. I., Shestakov V. A., Altunina K. A., Strelets L. A. Nucleation of methane hydrate in water-in-oil emulsions: role of the phase boundary. *Energy & Fuels*. 2016;30(5):

3735–3741. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02279>

26. Kislitsin A. A., Drachuk A. O., Molokitina N. S., Podenko L. S. Diffusion model of methane hydrate formation in “Dry Water”. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2020;94(2): 405–411. DOI: <https://doi.org/10.1134/s003602442002017x>

27. Kodama T., Ohmura R. Crystal growth of clathrate hydrate in liquid water in contact with methane + ethane + propane gas mixture. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2014; 89(12): 1982–1986. DOI: <https://doi.org/10.1002/jctb.4292>

28. Adamova T. P., Stoporev A. S., Manakov A. Y. Visual studies of methane hydrate formation on the water – oil boundaries. *Crystal Growth & Design*. 2018;18(11): 6713–6722. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00986>

29. Dong S., Liu C., Han W., Li M., Zhang J., Chen G. The effect of the hydrate antiagglomerant on hydrate crystallization at the oil–water interface. *ACS Omega*. 2020;5(7): 3315–3321. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03395>

30. Guo D., Ou W., Ning F., Fang B., Liu Z., Fang X., He Z. The effects of hydrate formation and dissociation on the water–oil interface: Insight into the stability of an emulsion. *Fuel*. 2020;266: 116980. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116980>

Информация об авторах

Корякина Владилена Владимировна, м. н. с., Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН», обособленное подразделение «Институт проблем нефти и газа СО РАН», Лаборатория техногенных газовых гидратов №3, Якутск, Российская Федерация; e-mail: koryakinavv@ipng.ysn.ru. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6650-0038>.

Шиц Елена Юрьевна, д. т. н., доцент, на пенсии; e-mail: l.u.shitz@mail.ru.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2967>

ISSN 1606-867X

Поступила в редакцию 31.07.2020

eISSN 2687-0711

Принята к публикации 15.08.2020

Опубликована онлайн 30.09.2020

УДК 546.77

Синтез и характеристика тройных молибдатов $\text{AgZn}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$ ($\text{R} = \text{In}, \text{Fe}$)

© 2020 И. Ю. Котова^{✉а}, Т. С. Спиридонова^а, Ю. М. Кадырова^а, А. А. Савина^{а,б}

^аБайкальский институт природопользования СО РАН,
ул. Сахьяновой, 6, 670047 Улан-Удэ, Республика Бурятия, Российская Федерация

^бСколковский институт науки и технологий,
Большой бульвар, 30, стр. 1, 121205 Москва, Российская Федерация

Аннотация

В исследовании и получении новых фаз с ценными физико-химическими свойствами важное место отводится тройным соединениям с тетраэдрическим анионом, содержащим различные комбинации одно- и поливалентных катионов, в частности, тройным молибдатам и вольфраматам. Интерес представляют серебросодержащие тройные молибдаты $\text{AgA}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$, принадлежащие к структурному типу $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$ (триклинная сингония, пр. гр. $\text{P}\bar{1}$, $Z = 2$) и обладающие достаточно высокой ионной проводимостью (10^{-3} – 10^{-2} См/см). В связи с этим, целью данной работы явилось установление возможности образования подобных соединений в молибдатных и вольфраматных системах серебра, цинка, индия и железа и выявление влияния природы тетраэдрического аниона и трехзарядных катионов на их получение и свойства.

Синтез поликристаллических образцов осуществляли по керамической технологии. Методами исследования являлись дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы.

В результате выполнения работы получены новые тройные молибдаты $\text{AgZn}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$ ($\text{R} = \text{In}, \text{Fe}$), кристаллизующиеся в триклинной сингонии (пр. гр. $\text{P}\bar{1}$, $Z = 2$). Определены последовательность химических превращений, протекающих при образовании этих соединений, их кристаллографические и термические характеристики. Параметры элементарной ячейки для индиевого соединения: $a = 6.9920(4)$, $b = 7.0491(4)$, $c = 17.9196(9)$ Å, $\alpha = 87.692(5)$, $\beta = 87.381(5)$, $\gamma = 79.173(5)^\circ$; для железного: $a = 6.9229(3)$, $b = 6.9828(4)$, $c = 17.7574(8)$ Å, $\alpha = 87.943(4)$, $\beta = 87.346(5)$, $\gamma = 78.882(5)^\circ$. Установлено, что серебросодержащие тройные вольфраматы цинка с индием и железом, обладающие подобной структурой, не образуются.

Ключевые слова: тройные молибдаты, серебро, вольфрам, твердофазный синтез, рентгенофазовый анализ, термические свойства.

Источник финансирования: Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН №0339-2019-0007 и при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00510а).

Для цитирования: Котова И. Ю., Спиридонова Т. С., Кадырова Ю. М., Савина А. А. Синтез и характеристика тройных молибдатов $\text{AgZn}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$ ($\text{R} = \text{In}, \text{Fe}$). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(3): 336–343. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2967>

✉ Котова Ирина Юрьевна, e-mail: ikotova@binm.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В настоящее время уделяется большое внимание поиску, синтезу и расширению областей использования сложнооксидных соединений, разработке на их основе новых материалов с функционально значимыми свойствами.

В исследовании и получении новых фаз с ценными физико-химическими свойствами важное место отводится тройным соединениям с тетраэдрическим анионом, содержащим различные комбинации одно- и поливалентных катионов, в частности, тройным молибдатам и вольфраматам. Одним из наиболее больших семейств данного класса соединений являются молибдаты с одно-, двух- и трехзарядными катионами. Интерес представляют серебросодержащие насыкноподобные ромбоэдрические фазы $Ag_{1-x}A_{1-x}R_{1+x}(MoO_4)_3$ ($A = Mg, Co, R = Al, Sc; A = Mg, R = In$) [1–4] и триклинные $AgA_3R(MoO_4)_5$ ($A = Mg, R = Cr, Fe, Ga; A = Zn, R = Ga; A = Fe^{II}, R = Fe^{III}; A = Mn, R = Al, Cr, Fe, Sc, In$) [5–10], обладающие достаточно высокой ионной проводимостью (10^{-3} – 10^{-2} См/см) [4, 7, 10]. Оба структурных типа реализуются в системах, где двух- и трехзарядные катионы склонны к октаэдрической координации, а радиус трехзарядного катиона не превышает 1 Å.

Характерные черты фазообразования в системах, где формируются рассматриваемые фазы, иллюстрирует рис. 1 (на примере системы Ag_2MoO_4 – $MgMoO_4$ – $In_2(MoO_4)_3$) [3]. Субсолидусное строение этой системы определяется образованием тройных молибдатов $AgMgIn(MoO_4)_3$ (S_1) типа NASICON и $AgMg_3In(MoO_4)_5$ (S_2), не обладающих заметными областями гомогенности вдоль разреза $AgIn(MoO_4)_2$ – $MgMoO_4$. Фаза переменного состава $Ag_{1-x}Mg_{1-x}In_{1+x}(MoO_4)_3$ (S_1) формируется вдоль разреза $AgMgIn(MoO_4)_3$ – $In_2(MoO_4)_3$ и представляет собой твердый раствор вычитания на основе тройного молибдата $AgMgIn(MoO_4)_3$, область гомогенности которого доходит до $x = 0.6$.

По данным рентгенофазового анализа (РФА), тройные молибдаты $AgA_3R(MoO_4)_5$ изотипны $NaMg_3R(MoO_4)_5$, $R = In, Al$ (триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$) [11, 12].

Для $AgMg_3R(MoO_4)_5$ ($R = Cr, Fe$), $AgMn_3^{II}(Mn_{0.26}^{III}Al_{0.74})(MoO_4)_5$, $Ag_{0.90}Al_{1.06}Co_{2.94}(MoO_4)_5$ и $AgFe_3^{II}Fe^{III}(MoO_4)_5$ получены кристаллы и определено их строение [5–8]. Уточнение кристаллических структур $AgM_3Ga(MoO_4)_5$ ($M = Mg, Zn$) [9, 10] осуществлено по порошковым данным методом полнопрофильного анализа (методом Ритвельда) [13].

Для установления возможности образования подобных соединений в молибдатных и вольфраматных системах серебра, цинка, индия и железа и выявления влияния природы тетраэдрического аниона и трехзарядных катионов на их получение и свойства предпринято настоящее исследование.

2. Экспериментальная часть

Исходными компонентами служили средние молибдаты и вольфраматы серебра, цинка, индия и молибдат железа, полученные ступенчатым отжигом стехиометрических смесей $AgNO_3$ (квалификации «ч.д.а.»), ZnO («х.ч.»), In_2O_3 («ос.ч.»), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ («ч.д.а.»), MoO_3 («х.ч.») и WO_3 («х.ч.») при 350–450 °С (Ag_2MoO_4), 500–700 °С ($ZnMoO_4$), 400–800 °С ($In_2(MoO_4)_3$), 300–700 °С ($Fe_2(MoO_4)_3$), 480–520 °С (Ag_2WO_4), 650–850 °С ($ZnWO_4$), 700–900 °С ($In_2(WO_4)_3$). Однофазность синтезированных препаратов контролировали рентгенографически и в ряде случаев термографически. Идентификацию синтезированных соединений осуществляли сравнением с литературными данными и базой данных ICDD PDF-2 [14–17].

Образцы $AgZn_3R(\mathcal{E}O_4)_5$ ($R = In, Fe; \mathcal{E} = Mo; R = In, \mathcal{E} = W$) готовили из средних молибдатов и вольфраматов, взятых в заданных стехиометрических соотношениях. Для синтеза $AgZn_3Fe(WO_4)_5$ использовали Ag_2WO_4 , $ZnWO_4$, WO_3 и $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; прокаливание в этом случае начинали с 350 °С.

Исходные смеси ступенчато отжигали на воздухе с шагом 20–50 °С (в отдельных случа-

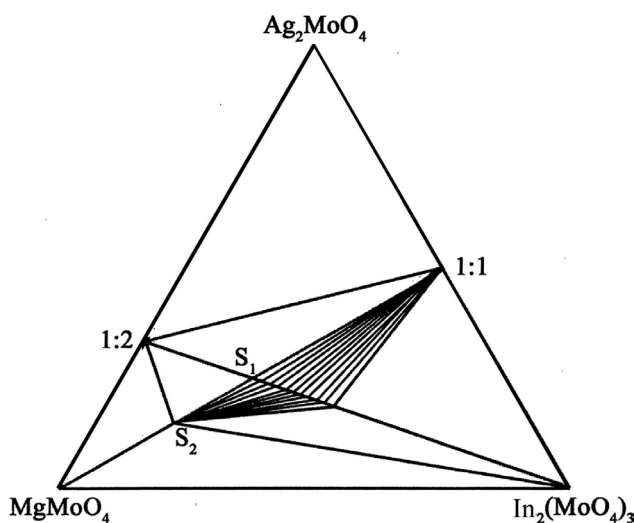


Рис. 1. Схема субсолидусных фазовых отношений в системе Ag_2MoO_4 – $MgMoO_4$ – $In_2(MoO_4)_3$ (S_1 – $Ag_{1-x}Mg_{1-x}In_{1+x}(MoO_4)_3$, S_2 – $AgMg_3In(MoO_4)_5$) [3]

ях – 5–10 °С), начиная с 400–450 °С (для молибдатов) и 550–600 °С (для вольфраматов) и до начала плавления с промежуточной гомогенизацией через 20–30 ч. Время прокаливания при каждой температуре составляло 30–70 ч. Фазовый состав продуктов спекания контролировали методом РФА перед повышением температуры отжига.

Рентгенографические исследования поликристаллических препаратов проведены на порошковых автоматических дифрактометрах D8 Advance фирмы Bruker (λCuK_α , шаг сканирования 0.02076°) и Thermo ARL (λCuK_α , шаг сканирования 0.02°).

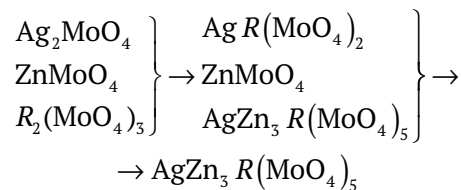
Кристаллографические характеристики поликристаллических образцов определяли с учетом данных по изоструктурным соединениям. Метрики уточняли методом наименьших квадратов с использованием пакета программ ICDD для подготовки экспериментальных стандартов. В качестве критерия правильности индирования рентгенограмм использовали критерии Смита–Снайдера F_{30} [18].

Термоаналитические исследования осуществляли на приборе STA 449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH (Pt-тигель, скорость нагрева 10 град/мин в токе аргона).

3. Результаты и их обсуждение

По данным РФА, последовательность химических превращений, протекающих при образовании $\text{AgZn}_3R(\text{MoO}_4)_5$ ($R = \text{In}, \text{Fe}$) из стехиометри-

ческой смеси средних молибдатов, может быть проиллюстрирована следующей схемой:



Первичным продуктом твердофазного взаимодействия Ag_2MoO_4 , ZnMoO_4 и $\text{R}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{In}, \text{Fe}$) является двойной молибдат $\text{AgR}(\text{MoO}_4)_2$. Повышение температуры до 470–500 °С ($R = \text{In}$) и 420–450 °С ($R = \text{Fe}$) приводит к появлению в реакционной смеси $\text{AgZn}_3R(\text{MoO}_4)_5$. В однофазном состоянии эти соединения получены при 650–700 °С ($R = \text{In}$) и 600–650 °С ($R = \text{Fe}$). Время прокаливания составляло 100–120 ч. Дальнейший отжиг приводил лишь к лучшему формированию структуры тройного молибдата.

В качестве примера на рис. 2 показана рентгенограмма $\text{AgZn}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_5$.

Рентгенофазовый анализ показал, что синтезированные соединения $\text{AgZn}_3R(\text{MoO}_4)_5$ изоструктурны между собой и полученным ранее $\text{NaMg}_3R(\text{MoO}_4)_5$ [11,12] и $\text{AgA}_3R(\text{MoO}_4)_5$ [5–10].

Особенностью строения рассматриваемой группы тройных молибдатов является то, что тетраэдры MoO_4 , пары и тройки соединенных по ребрам $(A, R)\text{O}_6$ -октаэдров объединены общими вершинами в трехмерный каркас. В больших пустотах каркаса расположены разупорядоченные

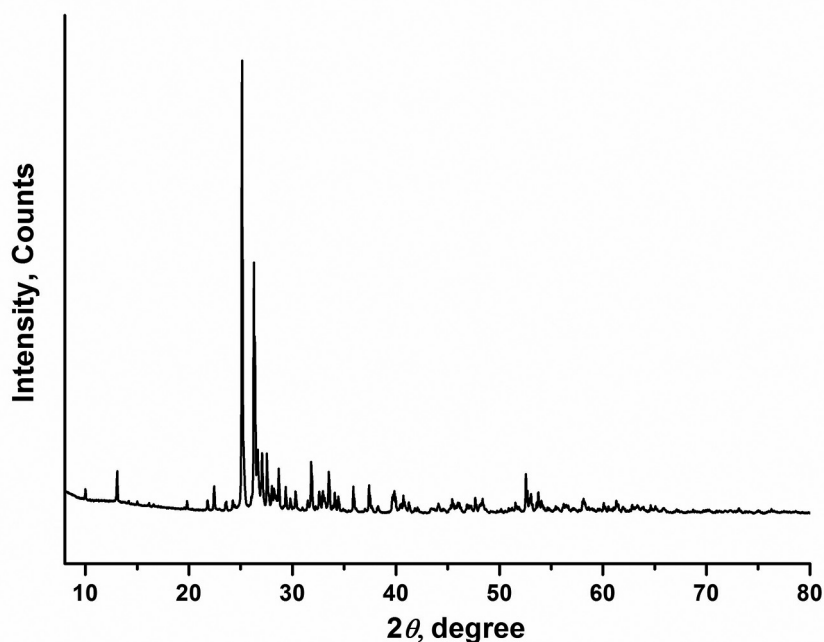


Рис. 2. Рентгенограмма тройного молибдата $\text{AgZn}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_5$

по трем близко расположенным положениям катионы серебра.

Кристаллохимический анализ внутрикаркасного пространства показывает наличие каналов вдоль оси *a*, сообщающихся с каналами вдоль оси *c*, что способствует повышенной ионной проводимости, экспериментально подтвержденной в случае $AgA_3R(MoO_4)_5$ ($AR = MgAl, MnAl, MnGa$) [7, 10].

Результаты индирования порошкограмм $AgZn_3R(MoO_4)_5$ ($R = In, Fe$) представлены в табл. 1, их кристаллографические характеристики – в табл. 2 (в нее также добавлены опубликованные ранее данные изоструктурного галлиевого аналога). Как видно, параметры *a*, *b*, *c* и объемы элементарных ячеек $AgZn_3R(MoO_4)_5$ уменьшаются с уменьшением радиуса трехзарядного катиона.

Определены термические характеристики $AgZn_3R(MoO_4)_5$. Все фазы плавятся инконгруэнтно. Наибольшей термической стабильностью обладает индиевое соединение, с уменьшением размера трехзарядного катиона в ряду $In^{3+} - Fe^{3+} - Ga^{3+}$ ($r_R^{3+} = 0.80, 0.65, 0.62 \text{ \AA}$ для КЧ = 6 соответственно [19]) температура плавления уменьшается ($832 \text{ }^\circ\text{C} - 777 \text{ }^\circ\text{C} - 644 \text{ }^\circ\text{C}$).

Несмотря на близкие значения размеров $Mo(VI)$ и $W(VI)$ (0.41 и 0.42 \AA для КЧ = 4, соответственно [19]) тройные вольфраматы с подобной структурой, по-видимому, не существуют. Все наши попытки получения триклинных фаз $AgZn_3R(WO_4)_5$ (варьирование режимом термической обработки и временем прокаливания) не привели к положительному результату, что, вероятно, связано со значительно меньшей склон-

Таблица 1. Результаты индирования рентгенограмм $AgZn_3R(MoO_4)_5$ ($R = In, Fe$)

hkl	$AgZn_3In(MoO_4)_5^*$				$AgZn_3Fe(MoO_4)_5^{**}$			
	$2\theta_{\text{эксп}}, ^\circ$	I/I_0	$d_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	$\Delta = 2\theta_{\text{эксп}} - 2\theta_{\text{выч}}, ^\circ$	$2\theta_{\text{эксп}}, ^\circ$	I/I_0	$d_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	$\Delta = 2\theta_{\text{эксп}} - 2\theta_{\text{выч}}, ^\circ$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0 0 2	9.878	3	8.95	+0.001	9.966	2	8.87	+0.002
0 1 0					12.929	1L	6.842	-0.014
1 0 0	12.900	9	6.857	-0.010	13.024	6	6.792	+0.009
1 0 1	13.633	1	6.490	+0.005	13.769	1L	6.426	+0.001
-1 0 1	13.989	1	6.326	+0.000	14.148	1L	6.255	-0.002
0 0 3	14.841	2	5.964	+0.001	14.990	1L	5.905	-0.014
0 1 2	15.957	1	5.550	-0.034	16.105	1	5.499	+0.015
1 0 2				-0.001				+0.005
0 -1 2	16.448	1L	5.385	-0.015	16.550	1L	5.352	+0.008
1 1 1	16.874	1	5.250	-0.010	17.027	1L	5.203	-0.022
-1 -1 1	17.370	1L	5.101	+0.027				
1 0 3	19.300	1L	4.595	+0.019	19.508	1L	4.547	-0.009
-1 -1 2	19.643	1L	4.516	+0.007	19.779	2	4.485	+0.007
-1 1 0	19.824	1	4.475	+0.005	20.095	1L	4.415	-0.007
0 0 4				+0.009				
-1 0 3	20.080	1L	4.418	+0.005	20.291	1L	4.373	+0.007
-1 1 1	20.459	1L	4.337	+0.009				
1 1 3	21.549	2	4.120	+0.004	21.751	2	4.083	+0.009
1 -1 2	22.161	5	4.008	-0.002	22.390	6	3.968	+0.005
-1 -1 3	22.789	1	3.899	+0.012				
1 0 4	23.306	3	3.814	-0.013	23.507	2	3.781	-0.002
0 1 4				+0.003				23.575
0 -1 4	24.017	2	3.702	-0.001	24.190	3	3.676	+0.004
-1 0 4	24.147	4	3.683	+0.002	24.397	1	3.645	+0.003
0 0 5	24.857	100	3.579	+0.005	25.088	100	3.547	+0.002
-1 1 3					25.243	11	3.525	+0.009
1 1 4	25.120	3	3.542	-0.011	25.361	4	3.509	-0.004
0 2 0	25.734	3	3.459	-0.007	25.997	1	3.425	+0.000

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
2 0 0	25.949	51	3.431	-0.003	26.235	52	3.394	+0.003
0 2 1	26.055	35	3.417	-0.004	26.346	28	3.380	+0.002
2 0 1	26.233	10	3.394	+0.001	26.516	10	3.359	+0.004
0 -2 1	26.366	10	3.378	+0.006	26.622	11	3.346	+0.002
-1 -1 4	26.532	5	3.357	+0.019	26.735	3	3.332	+0.010
1 2 0	26.606	7	3.348	-0.023	26.790	1	3.325	+0.007
-2 0 1				+0.016	26.917	4	3.310	+0.007
1 2 1	26.806	16	3.323	-0.006	27.036	12	3.295	+0.002
2 1 1	26.948	2	3.306	-0.006	27.169	2	3.280	+0.011
-1 -2 1	27.303	21	3.264	-0.002	27.503	12	3.240	+0.002
0 2 2				+0.009	27.640	2	3.225	+0.001
-2 -1 1	27.473	2	3.244	+0.001	27.700	2	3.218	+0.008
1 0 5	27.634	2	3.225	+0.006				
0 1 5	27.675	4	3.221	-0.005	27.983	6	3.186	+0.006
0 -2 2	27.931	6	3.192	-0.007	28.164	3	3.166	+0.004
1 2 2				+0.007	28.202	2	3.162	+0.005
2 1 2	28.070	2	3.176	-0.011	28.303	1	3.151	+0.010
1 -1 4	28.135	2	3.169	-0.010	28.378	2	3.142	+0.004
-2 0 2	28.188	1	3.163	+0.004	28.504	1	3.129	+0.010
-1 1 4	28.263	1	3.155	-0.010	28.637	9	3.115	-0.011
0 -1 5	28.430	11	3.137	-0.006				+0.002
-1 -2 2	28.887	1	3.088	+0.009	29.101	1L	3.066	-0.002
-2 -1 2	29.088	7	3.067	-0.012	29.314	5	3.044	+0.007
1 1 5	29.168	1L	3.059	-0.037				
0 2 3	29.400	3	3.036	-0.002	29.767	3	2.999	-0.002
2 0 3	29.502	1	3.025	-0.001				+0.035
2 1 3	30.002	7	2.976	-0.005	30.270	5	2.950	+0.004
0 -2 3	30.267	1L	2.951	-0.013	30.502	1L	2.928	-0.001
-1 -1 5	30.708	2	2.909	-0.003	30.950	1L	2.887	-0.011
-1 2 0	31.020	1	2.881	-0.007	31.416	1L	2.845	-0.011
-1 -2 3	31.244	2	2.860	-0.001	31.454	2	2.842	+0.002
-1 2 1	31.372	16	2.849	-0.003	31.785	14	2.813	+0.002
-2 -1 3					31.679	1L	2.822	+0.012
2 -1 1	31.474	6	2.840	-0.010	31.859	2	2.807	-0.010
1 -1 5	31.944	2	2.799	-0.013	32.223	1	2.776	-0.011
0 2 4	32.167	3	2.780	-0.002	32.556	6	2.748	+0.015
2 0 4	32.231	5	2.775	+0.001				-0.005
0 1 6					32.642	1	2.741	+0.000
1 2 4	32.552	10	2.788	-0.005	32.883	5	2.722	+0.009
2 -1 2				+0.018	32.926	2	2.718	+0.027
1 -2 2	32.722	5	2.735	+0.006	33.085	4	2.705	+0.002
-2 1 2					33.384	1	2.682	+0.007
2 2 0	33.127	1	2.702	+0.013				+0.012
0 -2 4	33.224	17	2.694	-0.008	33.473	9	2.675	+0.002
2 2 1				+0.018	33.506	4	2.672	+0.006
1 1 6	33.488	1	2.674	-0.010	33.822	1L	2.648	-0.006
-2 0 4				+0.012	33.863	1	2.645	+0.013
-2 -2 1	33.823	8	2.268	-0.013	34.060	4	2.6301	+0.000

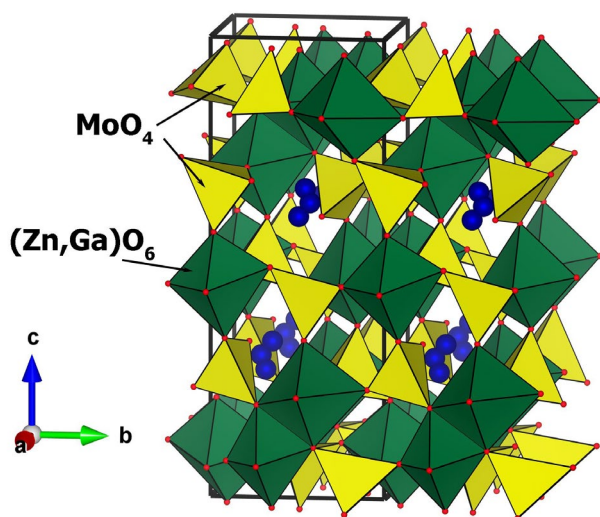
Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
2 2 2	34.120	5	2.626	-0.012	34.398	2	2.6050	+0.002
-1 -2 4	34.203	2	2.619	+0.002	34.434	1	2.6024	+0.003
-2 -1 4	34.398	1	2.605	-0.012	34.873	1L	2.5706	+0.004
-1 2 3				-0.002				+0.004
2 -1 3				+0.005				-0.002
1 -2 3	34.709	1L	2.582	-0.017	35.041	1L	2.5587	+0.006
-2 1 3	34.926	1L	2.567	+0.011	35.407	1L	2.5331	+0.004
0 0 7	35.064	1L	2.557	+0.016				-0.001
-1 -1 6								+0.018
2 0 5	35.519	10	2.525	-0.011	35.854	7	2.5025	-0.002
2 2 3	35.643	1	2.517	+0.046	36.002	1	2.4925	+0.009
1 2 5	35.711	1	2.512	+0.039	36.139	1	2.4834	+0.000
2 1 5	35.790	1L	2.507	+0.018				+0.011
-1 1 6	36.257	1L	2.4756	-0.009				
0 -2 5	36.679	1	2.4481	-0.001	36.968	1	2.4296	-0.011
2 -1 4	36.899	2	2.4340	-0.030	37.233	1L	2.4129	+0.025
-1 2 4				+0.001	37.438	1	2.4002	-0.022
-2 0 5	36.963	11	2.4299	+0.001	37.367	8	2.4046	+0.007
1 -2 4	37.269	4	2.4107	+0.001	37.638	1	2.3879	-0.009
-2 -2 3				+0.005	37.514	1	2.3955	+0.024
-2 1 4	37.545	1L	2.3936	-0.007				
-1 -2 5	37.672	1L	2.3858	-0.015				
-2 -1 5	37.831	1	2.3761	+0.005	38.165	1	2.3561	-0.003
2 2 4	37.912	3	2.3712	-0.002	38.269	1	2.3499	-0.003
-1 0 7	38.013	1	2.3652	-0.003				
1 1 7					38.455	1L	2.3390	+0.000
1 3 1	38.884	1	2.3142	-0.018				
0 3 0					39.464	1L	2.2815	-0.028
3 1 1	39.113	1	2.3012	+0.034				
0 2 6	39.212	6	2.2956	-0.004	39.702	3	2.2684	-0.002
2 0 6				+0.005	39.605	4	2.2737	-0.013
3 0 0	39.361	4	2.2872	-0.004	39.816	5	2.2621	-0.007
1 2 6				+0.034				+0.015
3 0 1	39.479	2	2.2807	+0.009	39.937	2	2.2556	-0.003
1 3 2	39.619	1L	2.2729	+0.018				
-3 -1 1					40.053	1L	2.2493	-0.007
2 -1 5					40.251	1L	2.2387	+0.020
-3 0 1	39.896	5	2.2578	-0.003	40.360	2	2.2329	-0.003
-2 -2 4				+0.013	40.185	1	2.2422	+0.009
-1 2 5					40.499	2	2.2255	-0.013
0 3 2	40.015	4	2.2513	+0.002				-0.004
0 0 8	40.289	5	2.2367	+0.004	40.680	5	2.2161	-0.008
0 -2 6	40.529	3	2.2240	+0.008	40.851	1	2.2072	-0.007

* $F_{30} = 83.2$ (0.0075, 48)** $F_{30} = 96.4$ (0.0066, 47)

Таблица 2. Кристаллографические характеристики $\text{AgZn}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$ ($R = \text{In}, \text{Fe}, \text{Ga}$)

R	a, Å	b, Å	c, Å	α°	β°	γ°	V, Å ³
In	6.9920(4)	7.0491(4)	17.9196(9)	87.692(5)	87.381(5)	79.173(5)	866.13
Fe	6.9229(3)	6.9828(4)	17.7574(8)	87.943(4)	87.346(5)	78.882(5)	841.08
Ga [10]	6.9037(3)	6.9639(4)	17.7147(8)	88.107(4)	87.440(4)	78.982(4)	834.87

**Рис. 3.** Общий вид структуры $\text{AgZn}_3\text{Ga}(\text{MoO}_4)_5$ [10]

ностью W(VI) (по сравнению с Mo(VI)) к тетраэдрической координации [20].

4. Заключение

Таким образом, впервые изучена возможность образования тройных молибдатов и вольфраматов серебра, цинка и индия (железа), принадлежащих к структурному типу $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$ (триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$). Получены новые тройные молибдаты $\text{AgZn}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$ ($R = \text{In}, \text{Fe}$). Установлена последовательность химических превращений, протекающих при их синтезе из стехиометрической смеси средних молибдатов. Определены кристаллографические и термические характеристики синтезированных соединений. Каркасная структура данной группы фаз, содержащая сообщающиеся полости, дефектность позиций катионов серебра, их низкая и открытая координация могут способствовать повышенной Ag-ионной проводимости полученных соединений. Установлено, что подобные фазы в вольфраматных системах не образуются.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Котова И. Ю. Фазообразование в системе с участием молибдатов серебра, кобальта и алюминия. *Журнал неорганической химии*. 2014;59(8): 1066–1070. DOI: <https://doi.org/10.7868/s0044457x14080133>
2. Kotova I. Yu., Korsun V. P. Phase in the $\text{Ag}_2\text{MoO}_4 - \text{MgMoO}_4 - \text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010;55(6): 955–958. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023610060203>
3. Kotova I. Yu., Korsun V. P. Phase formation in the system involving silver, magnesium, and indium molybdates. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010;55(12): 1965–1969. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023610120247>
4. Kotova I. Yu., Belov D. A., Stefanovich S. Yu. $\text{Ag}_{1-x}\text{Mg}_x\text{R}_{1-x}(\text{MoO}_4)_5$ Ag⁺-conducting NASICON-like phases, where R = Al or Sc and $0 \leq x \leq 0.5$. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011;56(8): 1189–1193. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023611080122>
5. Bouzidi C., Frigui W., Zid M. F. Synthèse et structure cristalline d'un matériau noir $\text{AgMn}^{\text{II}}_3(\text{Mn}^{\text{III}}_{0.26}\text{Al}_{0.74})(\text{MoO}_4)_5$. *Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications*. 2015; 71(3): 299–304. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2056989015003345>
6. Nasri R., Chérif S. F., Zid M. F. Structure cristalline de la triple molybdate $\text{Ag}_{0.90}\text{Al}_{1.06}\text{Co}_{2.94}(\text{MoO}_4)_5$. *Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications*. 2015; 71(4): 388–391. DOI: <https://doi.org/10.1107/s2056989015005290>
7. Kotova I. Yu., Solodovnikov S. F., Solodovnikova Z. A., Belov D. A., Stefanovich S. Yu., Savina A. A., Khaikina E. G. New series of triple molybdates $\text{AgA}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$ (A = Mg, R = Cr, Fe; A = Mn, R = Al, Cr, Fe, Sc, In) with framework structures and mobile silver ion sublattices. *Journal of Solid State Chemistry*. 2016;238: 121–128. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.03.003>
8. Балсанова Л.В. Синтез кристаллов серебро-содержащих оксидных фаз на основе молибдена, изучение их структуры и свойств. *Вестник ВСГУТУ*. 2015;5: 63–69.
9. Kotova I. Yu., Savina A. A., Khaikina E. G. Crystal structure of new triple molybdate $\text{AgMg}_3\text{Ga}(\text{MoO}_4)_5$ from Rietveld refinement. *Powder Diffraction*. 2017;32(4): 255–260. DOI: <https://doi.org/10.1017/S0885715617000811>
10. Kotova I. Yu., Savina A. A., Vandysheva A. I., Belov D. A., Stefanovich S. Yu. Synthesis, crystal struc-

ture and electrophysical properties of triple molybdates containing silver, gallium and divalent metals. *Chimica Techno Acta*. 2018;5(3): 132–143. DOI: <https://doi.org/10.15826/chimtech.2018.5.3.02>

11. Klevtsova R. F., Vasiliev A. D., Kozhevnikova N. M., Glinskaya L. A., Kruglik A. I., Kotova I. Yu. Synthesis and crystal structural study of ternary molybdate $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$. *Journal of Structural Chemistry*. 1994;34(5): 784–788. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00753580>

12. Hermanowicz K., Maczka M., Wolcyrz M., Tomaszewski P. E., Paściak M., Hanuza J. Crystal structure, vibrational properties and luminescence of $\text{NaMg}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_5$ crystal doped with Cr^{3+} ions. *Journal of Solid State Chemistry*. 2006;179(3): 685–695. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.11.032>

13. Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. 1969;2: 65–71. DOI: <https://doi.org/10.1107/s0021889869006558>

14. Kohlmuller R., Faurie J.-P. Etude des systemes $\text{MoO}_3\text{-Ag}_2\text{MoO}_4$ et $\text{MoO}_3\text{-MO}$ (M – Cu, Zn, Cd). *Bull. Soc. Chim. France*. 1968;11: 4379–4382.

15. Трунов В. К., Ковба Л. М. О взаимодействии In_2O_3 с WO_3 и MoO_3 . *Вестник Московского университета. Химия*. 1967;1: 114–115.

16. Трунов В. К., Ковба Л. М. О взаимодействии трехокисей молибдена и вольфрама с полуторными окисями железа и хрома. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1966;2: 151–154.

17. ICDD PDF-2 Data Base, Cards ## 00-049-0337, 00-035-0765, 01-073-0554, 01-083-1701, 01-074-1791.

18. Smith G. S., Snyder R. L. FN: A criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder-pattern indexing. *Journal of*

Applied Crystallography. 1979;12(1): 60–65. DOI: <https://doi.org/10.1107/S002188987901178X>

19. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*. 1976; 32(5): 751–767. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

20. Порай-Кошиц М. А., Атовмян Л. О. *Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена*. М.: Наука; 1974. 230 с.

Информация об авторах

Котова Ирина Юрьевна, к. х. н., н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: ikotova@binm.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-3829-6516>.

Спиридонова Татьяна Сергеевна, ведущий инженер лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: spiridonova-25@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7498-5103>.

Кадырова Юлия Монировна, к. х. н., н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: yliychem@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7569-6233>

Савина Александра Александровна, к. х. н., н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ и н. с. Сколковский институт науки и технологий, Москва, Российская Федерация; e-mail: a.savina@skoltech.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7108-8535>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2965>

Поступила в редакцию 26.04.2020

Принята к публикации 15.07.2020

Опубликована онлайн 30.09.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 541.135.5:138.2

Кинетика фазовых превращений при селективном растворении интерметаллида Cu_5Zn_8

© 2020 О. А. Козадеров✉, Д. М. Таранов, А. Н. Кривошлыков, С. В. Бородкина

Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Установлены кинетические закономерности анодного селективного растворения медно-цинкового интерметаллида Cu_5Zn_8 (гамма-фаза) в ацетатном буферном растворе. С применением комплекса микроскопических и рентгеновских методов анализа подтвержден селективный характер коррозионного растворения Cu_5Zn_8 , в результате которого происходят обесцинкование и морфологическое развитие поверхности интерметаллида, сопровождающиеся формированием собственной фазы меди. В рамках теоретической модели возникновения критического состояния поверхности электрода с использованием экспериментальных концентрационных зависимостей критического потенциала и критического перенапряжения установлено, что наиболее вероятной лимитирующей стадией растворения цинка из Cu_5Zn_8 является нестационарный диффузионный массоперенос в твердой фазе интерметаллида. Показано, что фазовое превращение при закритическом анодном селективном растворении гамма-фазы Cu_5Zn_8 в ацетатной среде ускоряется с ростом электродного потенциала и контролируется поверхностной диффузией адатомов к трехмерному зародышу собственной фазы меди в условиях мгновенной нуклеации.

Ключевые слова: медно-цинковый сплав, гамма-фаза, селективное растворение, фазовое превращение, развитие поверхности, гетерогенная нуклеация.

Для цитирования: Козадеров О. А., Таранов Д. М., Кривошлыков А. Н., Бородкина С. В. Кинетика фазовых превращений при селективном растворении интерметаллида Cu_5Zn_8 . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(3): 344–352. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2965>

Введение

Медно-цинковые сплавы и интерметаллиды с относительно высоким содержанием электроотрицательного компонента (>15 ат.% Zn) в водных растворах подвергаются селективному растворению (СР) цинка [1]. Обесцинкование входит в достаточно большую группу процессов, обусловленных избирательностью внешнего воздействия (например, химического, температурного или лазерного) на многокомпонентный материал. Причиной такой избирательности в случае твердых гомогенных медно-цинковых сплавов может быть различие в летучести

Cu и Zn при вакуумном испарении [2–4] или в скорости атомарной диффузии – в случае лазерной сублимации [5, 6]. В основе же электрохимического обесцинкования латуней лежит дифференциация компонентов по значению электродного потенциала в данной среде [7–9].

Селективное вытравливание цинка приводит к формированию пористой структуры с существенно сниженной относительно исходного материала механической прочностью и зачастую становится причиной его полного разрушения [10–13]. Проблема защиты от обесцинкования конструкционных материалов, построенных на основе медно-цинковых сплавов, обуславливает необходимость установления механизма и закономерностей селективного растворения

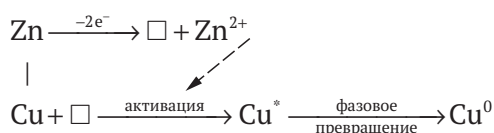
✉ Козадеров Олег Александрович, e-mail: ok@chem.vsu.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

цинка в водных растворах электролитов. Кроме того, знание кинетики данного процесса позволяет сформулировать оптимальные условия синтеза продукта СР – микро- и нанопористой меди [5, 6, 14–17] – перспективного материала для применения в электрохимических технологиях и энергетике.

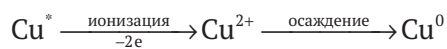
Образование пористой структуры при СР гомогенного Cu,Zn-сплава или интерметаллида становится возможным при одновременном выполнении нескольких условий. Исходная система должна быть построена на основе цинка, ионизация определенного («критического») количества которого приводит к повышению термодинамической активности электрохимически устойчивой в данной среде меди настолько, что становится возможным ее фазовое превращение (ФП) с образованием фазы металлической меди Cu^0 . Экспериментально селективное растворение Cu,Zn-систем с фазовым превращением подтверждено в [18–20]. Теоретически повышение термодинамической активности электроположительного металла при СР бинарного сплава обосновано в [21–23] с привлечением методов неравновесной термодинамики и в приложении к медно-цинковым сплавам может быть описано следующим образом. Вакансии \square , образующиеся при растворении цинка, выступают «интермедиатами» при перераспределении энергии Гиббса в высокодефектном поверхностном слое сплава, обеспечивая термодинамическую активацию меди, подвергающейся фазовому превращению, сопряженному с ионизацией цинка:



Отличительной особенностью селективного растворения с фазовым превращением является существенное морфологическое развитие поверхностного слоя сплава, подтвержденное в случае медно-цинковых сплавов с применением импедансометрии [24] и физических методов исследования поверхности [25].

Процесс обесцинкования Cu,Zn-систем, осложненного фазовым превращением сплава, в данной работе исследуется на примере промышленного высокотемпературного медно-цинкового припоя ПМЦ-36. По химическому составу данная интерметаллическая система содержит ~36 ат. % меди и представляет собой гамма-фазу Cu–Zn. Выбор ПМЦ-36 для исследования про-

цесса ФП обусловлен тем, что при его анодном растворении низка вероятность альтернативного фазовому превращению процесса ионизации/осаждения меди



Дело в том, что анодные потенциалы электрохимического растворения сплава, богатого цинком, достаточно отрицательны, что исключает переход меди в раствор. Кроме того, изучение кинетики селективного растворения ПМЦ-36 проводится в ацетатном буфере, поскольку согласно [9] в данной среде растворимым продуктом коррозии γ -фазы Cu–Zn являются ионы цинка Zn^{2+} , нерастворимыми – металлическая медь Cu^0 , а оксиды меди не образуются. Иными словами, анодный процесс с участием исследуемого сплава представляет собой истинно селективное растворение, поэтому общая сила анодного тока совпадает с силой парциального тока ионизации цинка.

Учитывали, что началу процессов фазового превращения и морфологического развития поверхности селективно растворяющегося сплава Zn,Cu-сплава, построенного на основе цинка, отвечают некоторые критические значения пропущенного через электрод заряда q_{cr} и анодного потенциала E_{cr} [26]. На поляризационных кривых и хроноамперограммах достижение критического состояния проявляется в виде резкого роста анодного тока i . Согласно теоретической модели возникновения критического потенциала [27], данные о значениях E_{cr} медно-цинкового сплава в средах с различной активностью ионов Zn^{2+} позволяют судить о кинетике селективного растворения и определить парциальные скорости процессов СР и ФП.

Цель работы: установить кинетические закономерности анодного селективного растворения медно-цинковой интерметаллической системы (γ -фаза) в ацетатном буферном растворе.

Задачи работы:

- определить критические параметры развития поверхности электрода при анодном селективном растворении медно-цинковой интерметаллической системы (γ -фаза) в ацетатном буферном растворе;
- найти скорость парциальных электродных процессов с участием компонентов медно-цинковой интерметаллической системы (γ -фаза) (ионизации цинка и фазового превращения меди) и установить природу лимитирующей стадии рекристаллизации меди.

Экспериментальная часть

Исследования выполнены на поликристаллических металлах (Cu, Zn) и медно-цинковом припое ПМЦ-36 (атомная доля меди 0.36) промышленного производства. Согласно диаграмме состояния и данным рентгеновской дифрактометрии система представляла собой интерметаллид Cu_5Zn_8 . При изготовлении электрода металлический образец разрезали, шлифовали и помещали в оправу из полимеризуемой эпоксидной смолы. Стандартная подготовка поверхности электрода включала: зачистку на шлифовальной бумаге с уменьшающейся зернистостью; полировку до зеркального блеска на замше со спиртовой суспензией MgO ; промывку и обезжиривание изопропиловым спиртом; сушку фильтровальной бумагой.

Рабочие растворы: $0.05 \text{ M CH}_3\text{COONa} + 0.05 \text{ M CH}_3\text{COOH} + x \text{ M ZnSO}_4$ ($x = 10^{-4} \div 10^{-2}$) и буферный ацетатный раствор $0.05 \text{ M CH}_3\text{COONa} + 0.05 \text{ M CH}_3\text{COOH}$ готовили на бидистилляте из реактивов квалификации «ЧДА» и «ХЧ» и предварительно деаэрировали химически чистым аргоном в течение 1.5 ч. Эксперимент проводили в непрерывно перемешиваемых растворах.

В исследованиях применяли стеклянную трёхэлектродную ячейку без разделения пространств рабочего и вспомогательного (платинового) электродов. Хлоридсеребряный электрод сравнения находился в отдельном сосуде и соединялся с ячейкой электролитическим мостиком, заполненным насыщенным раствором хлорида калия. Значения потенциалов E даны относительно стандартного водородного электрода (ст.в.э.). Плотность тока i рассчитана на видимую геометрическую площадь электрода S_{geom} .

Изменение и поддержание электродного потенциала, а также регистрацию поляризационных

кривых производили при помощи универсального компьютеризованного потенциостатического комплекса IPC-compact. Подготовленный к опыту электрод помещали в ячейку, заполненную деаэрированным раствором и выдерживали до установления квазистационарного значения бестокового потенциала. При потенциодинамических измерениях задавали скорость сканирования потенциала V и фиксировали i, E -зависимость. В хроноамперометрических измерениях задавали потенциал $E = \text{const}$ и фиксировали i, t -зависимость спада тока во времени в течение 15-20 минут.

Морфологию поверхности сплава исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) (микроскоп JSM-6380LV). Химический состав поверхностного слоя определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) (система INCA 250), фазовый состав – методом рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр ARL X'TRA). Результаты РЭМ-, РСМА- и дифрактометрических исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета (<http://ckp.vsu.ru>).

Результаты и обсуждение

Селективный характер растворения медно-цинкового сплава ПМЦ-36 в ацетатном буферном растворе подтверждают данные РСМА: после 400-дневной выдержки содержание меди увеличивается в среднем с 36 до 76 ат.%, что свидетельствует о глубоком обесцинковании системы. При этом в ходе коррозионного процесса наблюдается существенное развитие поверхности сплава (рис. 1). Данные рентгеновской дифрактометрии свидетельствуют о формировании собственной фазы меди в ходе коррозионного

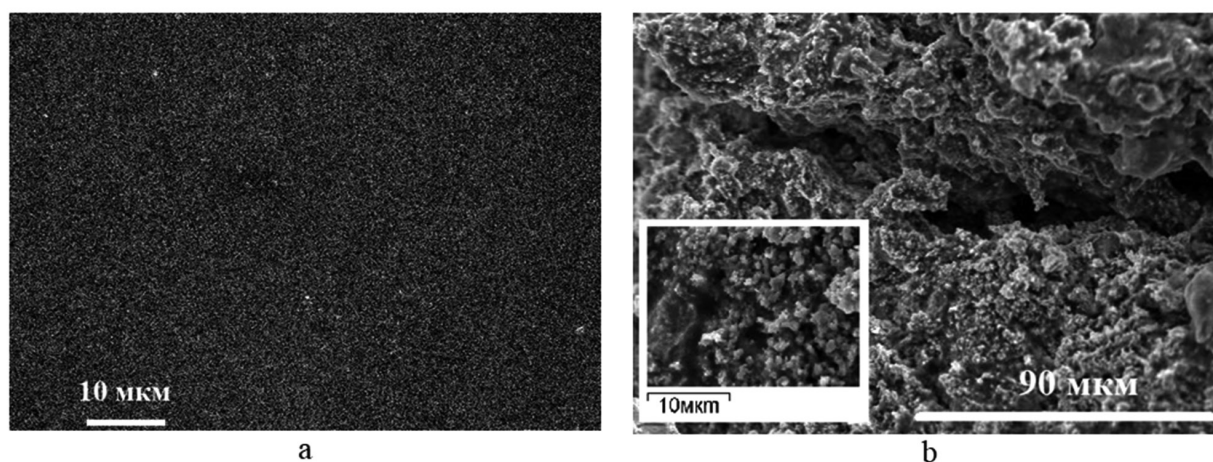


Рис. 1. СЭМ-микротографии поверхности сплава ПМЦ-36 до (а) и после (б) 400-дневной выдержки в $0.05 \text{ M CH}_3\text{COOH} + 0.05 \text{ M CH}_3\text{COONa}$

растворения сплава ПМЦ-36 в 0.05 М CH_3COOH + 0.05 М CH_3COONa (рис. 2). Действительно, если исходный образец представляет собой интерметаллид Cu_5Zn_8 , то после длительного выдерживания сплава ПМЦ-36 в ацетатном растворе на дифрактограмме идентифицируются пики, отвечающие металлической меди. Таким образом, коррозия ПМЦ-36 в исследуемой среде является селективной и сопровождается фазовым превращением $\text{Cu}_5\text{Zn}_8 \rightarrow \text{Cu}$.

Для установления кинетики селективного растворения интерметаллида Cu_5Zn_8 рассмотрим анодное поведение изучаемого медно-цинкового сплава ПМЦ-36 в ацетатном растворе, анализируя соответствующие поляризационные кривые (рис. 3). Видно, что растворение сплавной системы протекает при заметно более положи-

тельных анодных потенциалах, чем чистого цинка. При этом положение поляризационной кривой меди позволяет предположить, что в исследуемом диапазоне потенциалов медь электрохимически стабильна и не переходит в раствор.

При достижении некоторого критического потенциала E_{cr} на поляризационной кривой сплава выявляется область резкого увеличения плотности анодного тока. Этот рост, вероятно, связан с началом процессов фазового превращения и развития поверхности сплава. Действительно, иные электрохимические процессы, например, растворение меди и тем более анодное выделение кислорода, наблюдаются при намного более положительных потенциалах. Значения E_{cr} находили методом касательных к высокоточному участку i, E -кривой [26]. По разности

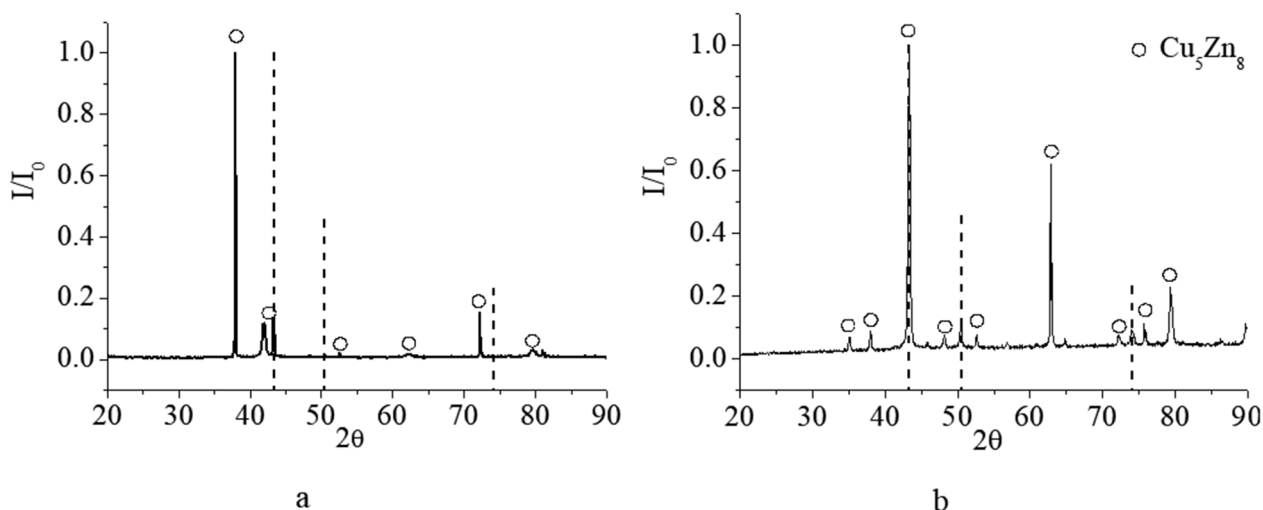


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы сплава ПМЦ-36 до (а) и после (б) 400-дневной выдержки в 0.05 М CH_3COOH + 0.05 М CH_3COONa . Пунктиром показано положение дифрактометрических максимумов поликристаллической меди [28]

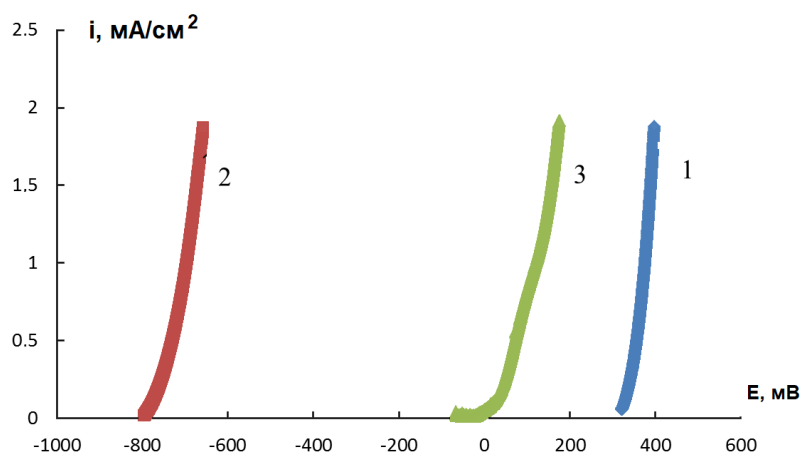


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые, полученные на Cu (1), Zn (2) и ПМЦ-36 (3) в 0.05 М CH_3COOH + 0.05 М CH_3COONa при $V = 0.5$ мВ/с

между E_{cr} и бестоковым потенциалом $E(0)$ электрода в данном растворе рассчитали критическое перенапряжение η_{cr} процесса селективного растворения ПМЦ-36. Оказалось, что изменение активности ионов Zn^{2+} в растворе не меняет вида анодных кривых, однако с ее увеличением прослеживается выраженный рост E_{cr} . При этом в исследуемом интервале концентраций зависимость E_{cr} от $a_{\text{Zn}^{2+}}$ спрямляется с наклоном $\sim 42 \pm 2$ мВ (рис. 4а), что согласно теоретической модели возникновения E_{cr} [27] свидетельствует о затруднениях диффузионного транспорта, главным образом, в твердой фазе. В свою очередь, критическое перенапряжение η_{cr} несистематично меняется при варьировании $a_{\text{Zn}^{2+}}$ (рис. 4б). Это служит дополнительным подтверждением того, что в окрестности критического потенциала система ПМЦ-36 растворяется в твердофазно-диффузионном режиме, поскольку согласно [27] в этих условиях $d\eta_{\text{cr}}/d \lg a_{\text{Zn}^{2+}} = 0$.

Для установления кинетических закономерностей процесса фазового превращения, протекающего при закритических потенциалах параллельно с селективным растворением цинка из Cu_5Zn_8 в ацетатном буферном растворе, проанализируем результаты потенциостатической хроноамперометрии, представленные в форме кривых спада тока, перестроенных в двойных логарифмических координатах (рис. 5а).

На них можно выделить линейные участки, которые согласно уравнению Коттреля [29] свидетельствуют о диффузионном массопереносе

как контролирующей стадии СР. В сочетании с описанными выше данными о концентрационной зависимости критического потенциала наблюдаемое частичное спрямление хроноамперограмм в двойных логарифмических координатах служит дополнительным подтверждением реализации твердофазно-диффузионного режима СР.

Начиная с некоторого момента времени спад тока становится менее выражен либо сменяется ростом тока. Отклонение от линейности тем больше, чем выше анодный потенциал, и обусловлено, вероятно, протеканием наряду с СР процесса фазового превращения. Действительно, в результате такого превращения открывается доступ электролита к нижележащим слоям сплава и появляется возможность дополнительного растворения цинка, из-за чего увеличивается общий поток СР [27].

Предположим, что нелинейность билигарифмической хроноамперограммы обусловлена протеканием двух нестационарных процессов: селективного растворения Zn в режиме замедленного нестационарного диффузионного массопереноса – со скоростью $i_{\text{diff}}(t)$ и фазового превращения с участием Cu – со скоростью $i_{\text{nucl}}(t)$. В таком случае токовый транзистент процесса ФП $i_{\text{nucl}}(t)$ может быть найден [27] как разность общей (регистрируемой на опыте) плотности тока $i(t)$ и плотности диффузионного тока, рассчитанной по уравнению Коттреля:

$$i_{\text{nucl}}(t) = i(t) - i_{\text{diff}}(t),$$

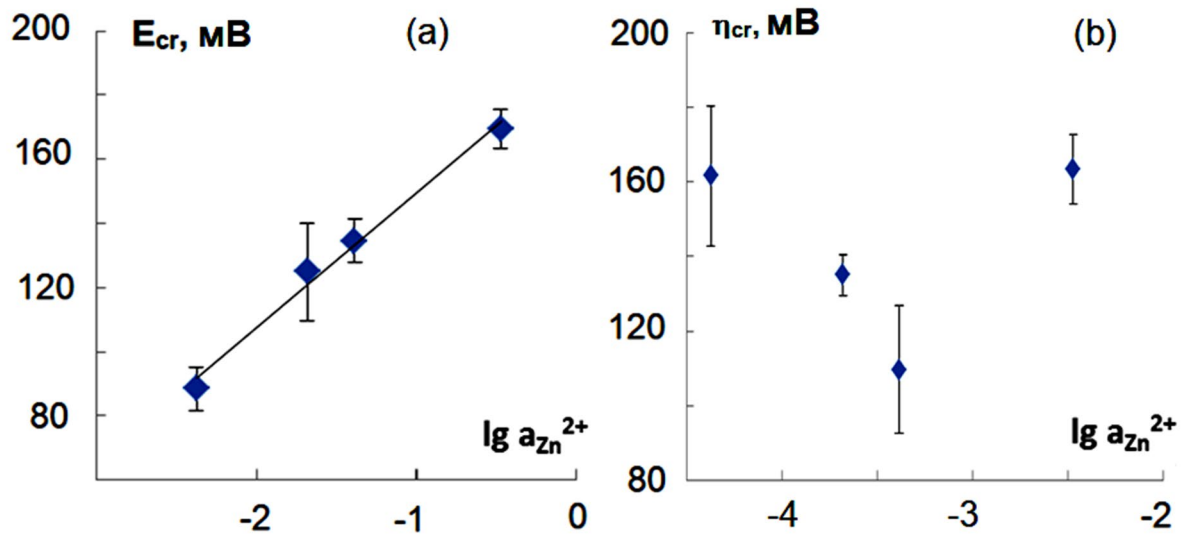


Рис. 4. Зависимость критического потенциала (а) и критического перенапряжения (б) развития поверхности ПМЦ-36 от активности ионов Zn^{2+} в ацетатном буферном растворе 0.05 М CH_3COOH + 0.05 М CH_3COONa с различным содержанием ионов цинка

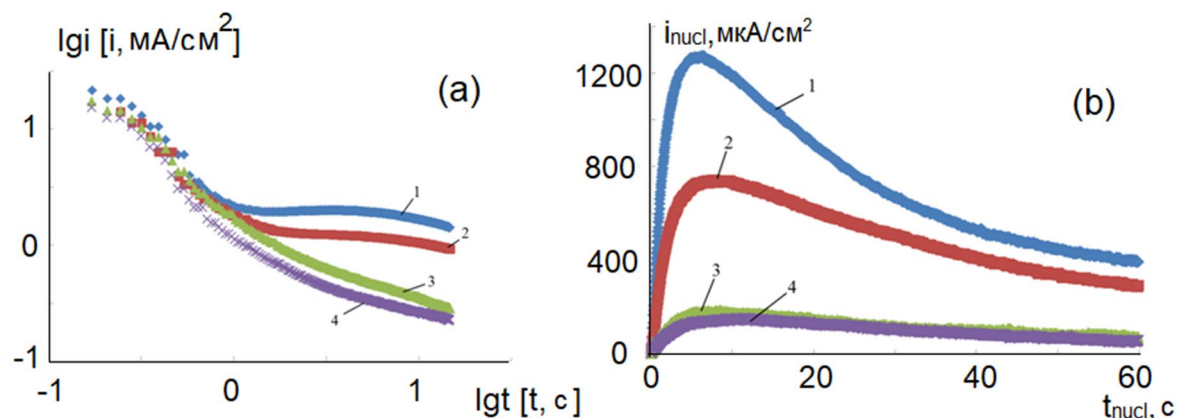


Рис. 5. Анодные хроноамперограммы (а) – растворения цинка и (б) – фазовой перегруппировки меди при СР Cu_5Zn_8 в $0.05 \text{ M CH}_3\text{COOH} + 0.05 \text{ M CH}_3\text{COONa}$ при $E = 50 \text{ мВ}$ (1), 0 мВ (2), -50 мВ (3) и -100 мВ (4)

Полученная таким образом временная зависимость тока фазообразования приведена на рис. 5б. Видно, что во времени ток ФП растет, причем с увеличением анодного потенциала скорость процесса увеличивается, а хроноамперограмма имеет форму кривой с максимумом, характерную для нуклеационного механизма процесса фазообразования.

Для выявления кинетических ограничений формирования собственной фазы Cu при селективном растворении интерметаллида Cu_5Zn_8 расчетные токовые транзисты были перестроены в координатах, критериальных для различных моделей гетерогенной нуклеации. Оказа-

лось, что частичная линейризация возможна в небольшом временном интервале только для случая диффузионного режима трехмерной нуклеации в условиях мгновенной активации потенциальных центров зародышеобразования (рис. 6). Дополнительным подтверждением реализации диффузионного режима роста новой фазы меди при СР Cu_5Zn_8 служит и сопоставление экспериментальных кинетических кривых с теоретическими зависимостями, рассчитанными для различных режимов гетерогенной нуклеации (рис. 7).

Количественную оценку влияния анодного потенциала на скорость ФП меди вели, анали-

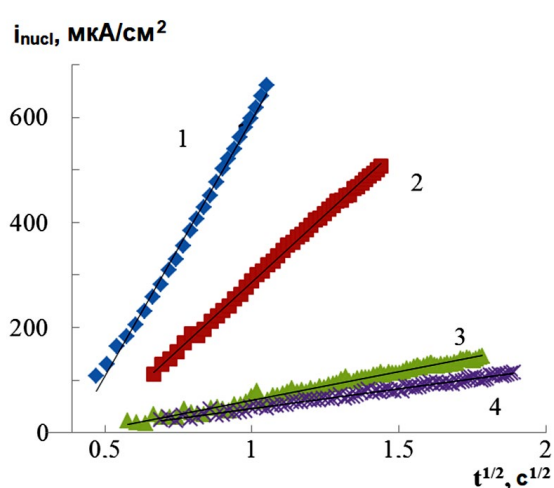


Рис. 6. Линейризация токовых транзистов ФП при СР интерметаллида Cu_5Zn_8 в критериальных для мгновенной 3D-диффузионной нуклеации координатах при анодном растворении в $0.05 \text{ M CH}_3\text{COOH} + 0.05 \text{ M CH}_3\text{COONa}$ при $E = 50$ (1), 0 (2), -50 (3) и -100 мВ (4)

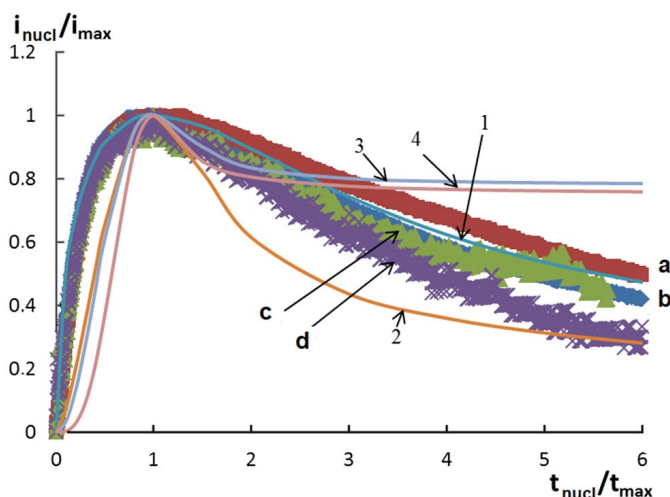


Рис. 7. Зависимость токов фазового превращения при селективном растворении Cu_5Zn_8 в $0.05 \text{ M CH}_3\text{COOH} + 0.05 \text{ M CH}_3\text{COONa}$ при разных потенциалах: а, б, с, д – экспериментальные кривые; 1 – мгновенная активация, диффузионный контроль; 2 – непрерывная активация, диффузионный контроль; 3 – мгновенная активация, кинетический контроль; 4 – непрерывная активация, кинетический контроль

зируя значения эффективной константы скорости $k_{\text{nucl}} = di_{\text{nucl}}/dt^{0.5}$, равной тангенсу угла наклона зависимости силы тока ФП от времени в координатах, критериальных для мгновенной 3D-нуклеации, протекающей в диффузионном режиме. Значения k_{nucl} представлены на рис. 8. Видно, что влияние анодного потенциала является достаточно выраженным – сдвиг в положительную сторону приводит к заметному росту k_{nucl} , который можно объяснить увеличением концентрации и скорости поверхностной диффузии ад-атомов меди, формируемых в ходе СР.

Выводы

1. Установлено, что коррозия медно-цинкового сплава ПМЦ-36, представляющего собой однофазную интерметаллическую систему состава Cu_5Zn_8 , в ацетатном буферном растворе, является селективной, приводит к обесцинкованию и сопровождается морфологическим развитием поверхности и фазовым превращением с образованием собственной фазы меди.

2. Экспериментально определены критический потенциал E_{cr} и критическое перенапряжение η_{cr} , отвечающие началу фазового превращения и морфологического развития в поверхностном слое интерметаллида Cu_5Zn_8 при его анодном селективном растворении в буферном ацетатном растворе. Анализ зависимости E_{cr} и η_{cr} от содержания ионов цинка в растворе с применением теоретической модели возникновения критического состояния поверхности электрода показал, что растворение цинка из Cu_5Zn_8 , скорее всего, лимитируется стадией нестационарной твердофазной диффузии.

3. Найдено, что скорость и эффективная константа скорости фазового превращения при закритическом анодном растворении интерметаллида Cu_5Zn_8 заметно возрастают при увеличении анодного потенциала. Методом регрессионного анализа нуклеационных зависимостей в рамках нескольких детерминированных моделей гетерогенной 3D-нуклеации показано, что процесс фазообразования меди контролируется поверхностной диффузией к трехмерному зародышу новой фазы в условиях мгновенной нуклеации.

Благодарности

Результаты РЭМ-, РСМА- и дифрактометрических исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета (<http://ckp.vsu.ru>).

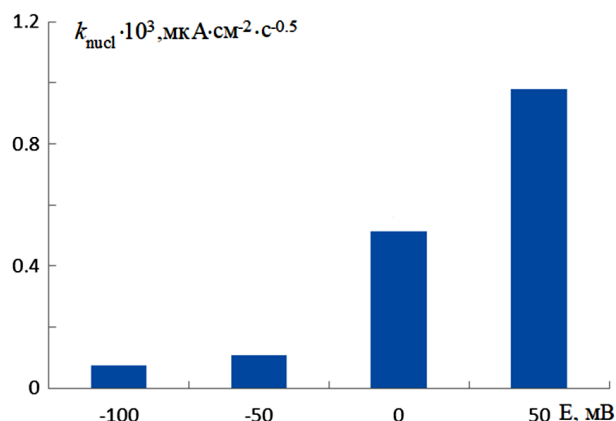


Рис. 8. Зависимость эффективной константы скорости фазового превращения при селективном растворении интерметаллида Cu_5Zn_8 в 0.05 M $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.05$ M CH_3COONa от анодного потенциала

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Francis R. *Corrosion of Copper and its Alloys - A Practical Guide for Engineers*. Houston (USA): NACE International, 2010. 388 p.
- Troiani H. E., Baruj A. In situ optical microscopy study of a phase transformation induced by the dezincification of beta Cu-Zn. *Materials Science and Engineering A*. 2007;454–455: 441–445. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.092>
- Sun Y., Ren Y. New preparation method of porous copper powder through vacuum dealloying. *Vacuum*. 2015;122(A): 215–217. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.09.031>
- Sun Y., Ren Y., Yang K. New preparation method of micron porous copper through physical vacuum dealloying of Cu-Zn alloys. *Materials Letters*. 2016;165: 1–4. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.11.102>
- Мурзин С. П. Разработка способов интенсификации формирования нанопористых структур металлических материалов селективной лазерной сублимацией компонентов сплавов. *Компьютерная оптика*. 2011;35(2): 175–179. Режим доступа: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_16372944_92770669.pdf
- Мурзин С. П. Определение условий образования нанопористых структур металлических материалов лазерным воздействием. *Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета им. академика С. П. Королёва (наци-*

онального исследовательского университета). 2014;5–2(47): 67–74. Режим доступа: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_24041234_92964303.pdf

7. Landolt D. *Corrosion and surface chemistry of metals*. Lausanne (Switzerland): EPFL Press, 2007. 632 p.

8. Маршаков И. К. *Термодинамика и коррозия сплавов*. Воронеж: изд-во Воронеж. ун-та, 1983. 168 с.

9. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю., Боков Г. А. *Анодное растворение и селективная коррозия сплавов*. Воронеж: изд-во Воронеж. ун-та, 1988. 208 с.

10. Selvaraj S., Ponnariappan S., Natesan M., Palaniswamy N. Dezincification of brass and its control: an overview. *Corrosion Reviews*. 2003;21(1): 41–74. DOI: <https://doi.org/10.1515/CORR-REV.2003.21.1.41>

11. Revie R. W. *Uhlig's Corrosion Handbook*. Hoboken (USA): Wiley, 2011. 1296 p. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470872864>

12. Burzyńska L., Maraszewska A., Zembura Z. The corrosion of Cu-47.3 at% Zn brass in aerated 1.0 M HCl. *Corrosion Science*. 1996;38(2): 337–347. DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(96\)00132-1](https://doi.org/10.1016/0010-938X(96)00132-1)

13. Sohn S., Kang T. The effects of tin and nickel on the corrosion behavior of 60Cu-40Zn alloys. *J. Alloys Compounds*. 2002;335(1-2): 281–289. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01839-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01839-4)

14. Assouli B., Srhiri A., Idrissi H. Characterization and control of selective corrosion of α , β' -brass by acoustic emission. *NDT & E International*. 2003;36(2): 117–126. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0963-8695\(02\)00102-0](https://doi.org/10.1016/S0963-8695(02)00102-0)

15. Newman R. C. *Dealloying*. In book: *Shreir's Corrosion*. Oxford: Elsevier, 2010. P. 801–809. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-044452787-5.00031-7>

16. Erlebacher J. *Dealloying of binary alloys evolution of nanoporosity*. In book: *Dekker encyclopedia of nanotechnology (chapter 320)*. N.-Y. (USA): CRC Press, 2004. P. 893–902. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781439834398.ch320>

17. Qiu H.-J., Peng L., Li X., Xu H. T., Wang Y. Using corrosion to fabricate various nanoporous metal structures. *Corrosion Science*. 2015;92: 16–31. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.12.017>

18. Маршаков И. К. Электрохимическое поведение и характер разрушения твердых растворов и интерметаллических соединений. *Коррозия и защита от коррозии (Итоги науки и техники. Т. 1)*. М.: ВИНТИ, 1971. с. 138–155.

19. Маршаков И. К., Богданов В. П. Механизм избирательной коррозии медноцинковых сплавов. *Журн. физ. хим.* 1963;37(12): 2767–2769.

20. Маршаков И. К., Вязовикина Н. В. Избирательное растворение β -латуней с фазовым прев-

ращением в поверхностном слое. *Защита металлов*. 1978;14(4): 410–415.

21. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. О неравновесности поверхностного слоя при анодном растворении гомогенных сплавов. *Электрохимия*. 1994;30(4): 544–565. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23828139>

22. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. О превращениях благородной компоненты при селективном растворении гомогенного сплава в активном состоянии. *Защита металлов*. 1991;27(1): 3–12. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23951443>

23. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. Термодинамика неравновесных фазовых превращений при селективном растворении гомогенных бинарных сплавов. *Защита металлов*. 1991;27(6): 883–891. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12712615>

24. Pickering H. W., Byrne P. J. On preferential anodic dissolution of alloys in the low-current region and the nature of the critical potential. *J. Electrochem. Soc.* 1971;118(2): 209–215. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2407969>

25. Pickering H. W., Byrne P. J. Partial currents during anodic dissolution of Cu–Zn alloys at constant potential. *J. Electrochem. Soc.* 1969;116(11): 1492–1496. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2411582>

26. Pickering H. W. Characteristic features of alloy polarization curves. *Corrosion Sci.* 1983;23(10): 1107–1120. DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(83\)90092-6](https://doi.org/10.1016/0010-938X(83)90092-6)

27. Козадеров О. А., Введенский А. В. *Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов*. Воронеж: Научная книга, 2014. 287 с.

28. Wyckoff R. W. G. *Crystal Structures*. Vol. 1. N.-Y. (USA): Interscience Publishers, 1963. p. 7–83.

29. Галюс З. *Теоретические основы электрохимического анализа*. М.: Мир, 1974. 256 с.

Информация об авторах

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., доцент, заведующий кафедрой физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ok@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>.

Таранов Дмитрий Михайлович, студент кафедры физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: taranovdm@list.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0993-3707>.

Кривошлыков Александр Николаевич, аспирант кафедры физической химии химического

факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alexdwatson@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7646-6841>.

Бородкина Софья Валерьевна, студентка кафедры физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: boro-sonya@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4676-261X>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2966>

ISSN 1606-867X

Поступила в редакцию 31.07.2020

eISSN 2687-0711

Принята к публикации 15.08.2020

Опубликована онлайн 30.09.2020

УДК 546.05

Получение железо-содержащего тройного молибдата $K_3FeZr(MoO_4)_6$ золь-гель технологией

©2020 А. В. Логвинова^{✉,а}, Б. Г. Базаров^{а,б}, Ж. Г. Базарова^а

^аБайкальский институт природопользования СО РАН,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047, Республика Бурятия, Российская Федерация

^бБурятский государственный университет,
ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ 670000, Республика Бурятия, Российская Федерация

Аннотация

Оксидные соединения, как основа перспективных материалов, благодаря своим электрическим и оптическим свойствам находят применение в различных областях современной техники. Некоторые из них, обладая сочетанием сегнетоэлектрических, сцинтилляционных, электрических и оптических свойств, исследуются как перспективные материалы для электроники. При этом важную роль играет их дисперсность.

Традиционно синтез оксидных соединений проводят керамической технологией. Более перспективным для синтеза мелкодисперсных порошков являются методы «мягкой» химии, среди которых нами выделен и применён золь-гель метод. В этом методе «смешение» происходит на молекулярном уровне, что способствует повышению скоростей реакций и снижению температуры синтеза. Метод предполагает использовать в качестве прекурсоров неорганические соли в сочетании с комплексообразующими агентами (лимонная кислота). Применение таких прекурсоров позволяет достичь высокой однородности при сравнительно низких температурах. Особенностью данного подхода является использование меньшего количества органических соединений: в качестве хелатообразующего агента используется водный раствор лимонной кислоты. Целью данной работы являлось получение тройного молибдата на примере железосодержащего молибдата циркония калиевого ряда золь-гель технологией.

Нами методами цитратной золь-гель технологии и твердофазного синтеза получен железосодержащий тройной молибдат циркония калиевого ряда. Тройной молибдат, полученный двумя методами, охарактеризован рентгенофазовым анализом, методами дифференциально-сканирующей калориметрией и импедансной спектроскопии.

Разработанная методика золь-гель синтеза позволила снизить температуру синтеза, получить тройной молибдат с высокими значениями однородности, дисперсности и электропроводности. Данная методика может быть использована для получения двойных и тройных молибдатов циркония (гафния), содержащих трёхвалентный катион.

Ключевые слова: железосодержащий, тройной молибдат, цирконий, калиевого ряда, золь-гель синтез.

Источник финансирования: Исследования выполнены в рамках государственного задания БИП СО РАН, при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 18-03-00557а).

Для цитирования: Логвинова А. В., Базаров Б. Г., Базарова Ж. Г. Получение железо(III)-содержащего тройного молибдата $K_3FeZr(MoO_4)_6$ золь-гель технологией. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(3):353–359. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2966>

✉ Логвинова Александра Владимировна, e-mail: logvinova_alexandra@bk.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Молибдаты разновалентных элементов представляют собой интерес благодаря своим ионопроводящим [1–7] и люминесцентным свойствам [8–15]. Разработанные к настоящему времени методы получения новых перспективных молибдатов весьма разнообразны [16–18]. Наиболее распространённым методом получения тройных молибдатов является твердофазный синтез, который характеризуется простотой эксперимента. Основным недостатком этого метода являются высокая температура и длительность синтеза. Альтернативой являются так называемые методы «мягкой химии» или растворные методы: золь-гель, осаждение из водных растворов и т. д. В случае растворных методов возможно получение наноразмерных объектов, в том числе, возможно значительно уменьшить как температуру, так и продолжительность синтеза.

В настоящее время особое внимание уделяется мелкодисперсным и нанодисперсным материалам. Уменьшение размеров частиц соединений позволяет получать материалы с уникальными свойствами (оптическими, ионопроводящими и др.).

Целью данной работы являлось получение тройного молибдата методами твёрдофазного синтеза (ТС) и золь-гель технологией (ЗГ) на примере железосодержащего молибдата циркония калиевого ряда.

2. Экспериментальная часть

Для синтеза тройного молибдата $K_5FeZr(MoO_4)_6$ нами разработан золь-гель ме-

тод на основе цитратного геля. В качестве исходных компонентов использовались нитраты калия KNO_3 , железа $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ («ч.»), азотно-кислый цирконил $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и парамолибдат аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, а в качестве комплексообразователя – лимонная кислота. Блок-схема золь-гель синтеза представлена на рис. 1. Стехиометрические количества исходных компонентов растворяли в дистиллированной воде.

К раствору лимонной кислоты приливали приготовленные растворы нитратов калия, железа, циркония и парамолибдата аммония с образованием металл-цитратного комплекса. Полученный раствор выпаривали при температуре 70–80 °С до перехода раствора в золь, а затем в гель. Полученный гель, представляющий собой полупрозрачную массу, сначала высушивали в сушильном шкафу при температуре ~100–150 °С до полного удаления воды, а затем в печи при температуре 200 °С для перевода его в ксерогель. Ксерогель представлял собой аморфную массу, которая легко измельчалась в ступке в порошок. Порошки молибдата $K_5FeZr(MoO_4)_6$ (№ 1) получали после отжига в печи при температуре 500–550 °С.

Наряду с синтезом $K_5FeZr(MoO_4)_6$ по золь-гель технологии этот молибдат получали по керамической технологии.

Для твердофазного синтеза в качестве исходных реагентов использовали промышленные реактивы K_2MoO_4 («ч.»), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ («ч»), MoO_3 («ч.д.а.») и $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ марки «ч.д.а.». Средний молибдат $Fe_2(MoO_4)_3$ был получен методом твердофазного синтеза из триоксида молибдена и нитрата железа отжигом при температурах

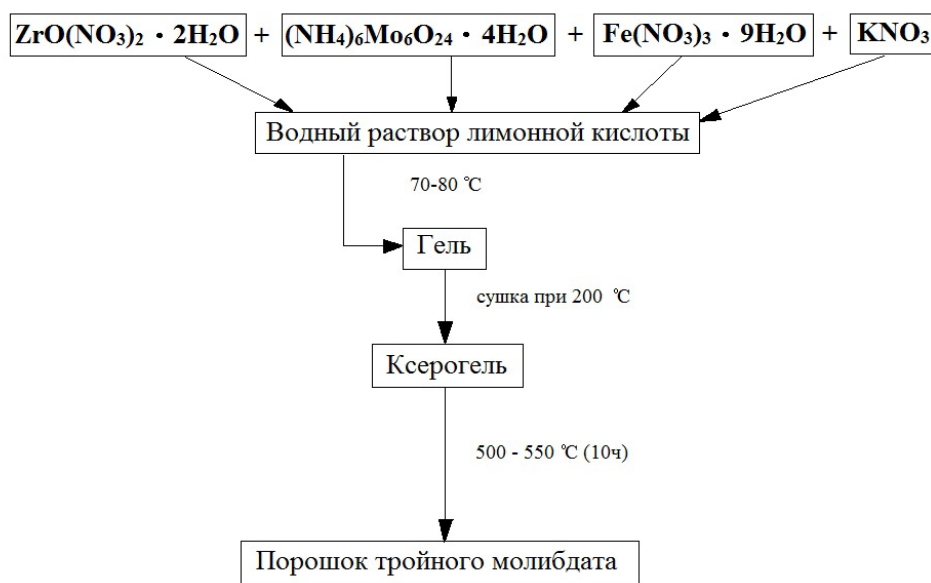


Рис. 1. Схема золь-гель синтеза

400–800 °С с продолжительностью 150 ч. и промежуточной гомогенизацией образцов. Синтез $Zr(MoO_4)_2$ проводили по твердофазной методике ступенчатым отжигом стехиометрической смеси азотнокислого цирконила и триоксида молибдена в интервале температур 450–750 °С в течение 100–150 ч. Тройной молибдат состава $K_5FeZr(MoO_4)_6$ (образец № 2) получали по керамической технологии при отжиге стехиометрических количеств реакционных смесей K_2MoO_4 , $Fe_2(MoO_4)_3$ и $Zr(MoO_4)_2$ в интервале температур 400–550 °С при ступенчатом повышении температуры с шагом 50 °С и гомогенизацией перед каждым изменением режима термической обработки.

Полученные после отжига порошки образцов № 1 и № 2 изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» с использованием CuK_α -излучения.

Дифрактограмма синтезированного молибдата образца № 2 (твёрдофазный синтез) совпадает с дифрактограммой порошка образца № 1 (золь-гель метод).

Термический анализ провели на приборе фирмы NETZSCH STA 449 F1 Jupiter. Съёмка проводилась в атмосфере аргона в платиновых тиглях.

Электронно-микроскопические исследования образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi-3400N». Ускоряющее напряжение – 20 кэВ, рабочее расстояние – 10 мм.

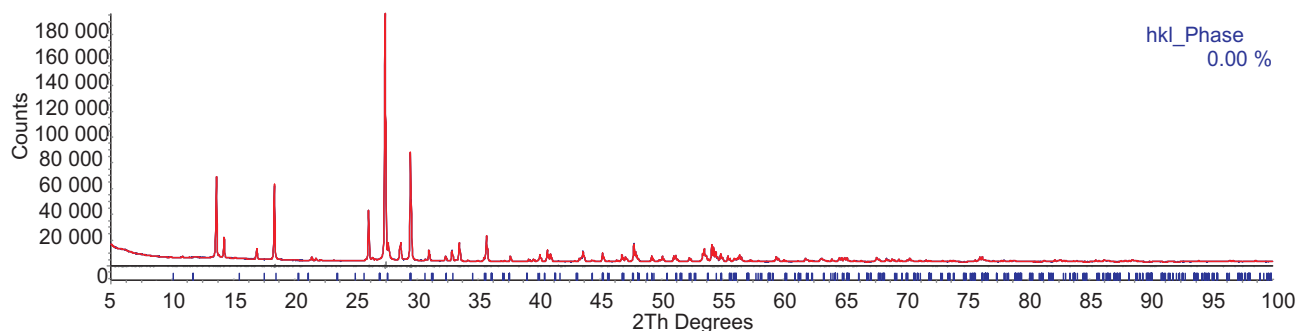


Рис. 2. Результаты обработки рентгенограммы образца № 2 состава $K_5FeZr(MoO_4)_6$ с помощью пакета программ TOPAS 4.2: синяя линия — экспериментальные данные; красная линия — рассчитанный профиль; штрихи соответствуют межплоскостным расстояниям; кривая внизу — разница между экспериментальными и рассчитанными значениями

Таблица. Кристаллографические и термические характеристики $K_5FeZr(MoO_4)_6$ (образец № 2)

Соединение	Параметры элементарной ячейки			Тфп	Тпл
	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³		
$K_5FeZr(MoO_4)_6$	10.088(1)	15.089(1)	1330.0(3)	554	668

3. Результаты и обсуждение

Полученная в ходе рентгенофазового анализа $K_5FeZr(MoO_4)_6$ дифрактограмма (№ 2) представлена на рис. 2.

По данным РФА синтезированный молибдат $K_5FeZr(MoO_4)_6$ (образец № 2) изоструктурен тройному молибдату $Rb_5FeHf(MoO_4)_6$ [19] и кристаллизуется в гексагональной сингонии $R\bar{6}_3$, $Z = 2$. Индексирование параметров элементарных ячеек полученных фаз проводили по монокристалльным данным изоструктурного соединения. Вычисление выполняли по однозначно проиндексированным линиям порошковых рентгенограмм тройного молибдата с помощью пакета программ TOPAS 4.2. Параметры элементарных ячеек представлены в таблице.

Термические характеристики полученных соединений изучены дифференциально-сканирующей калориметрией (ДСК) в интервале температур 25 – 750 °С на приборе фирмы NETZSCH STA 449 F1 Jupiter. На кривых ДСК молибдата (образец № 2) (рис. 3) фиксируются два эндотермических эффекта. Первый эндоэффект следует отнести к наличию полиморфного перехода в образце. Второй эндоэффект на кривых ДСК соответствует температуре плавления. Соединение плавится инконгруэнтно. Такие же эффекты зафиксированы для молибдата (образец № 1).

Морфология продуктов изучалась с помощью сканирующей электронной микроскопии, что позволило оценить размеры частиц.

Электронно-микроскопические исследования образцов $K_5FeZr(MoO_4)_6$, полученных твер-

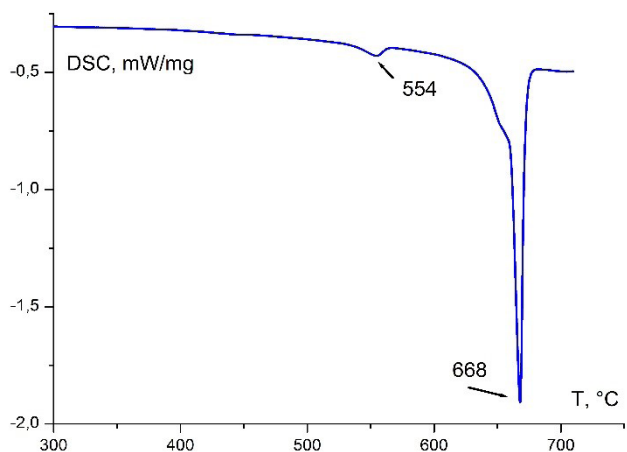
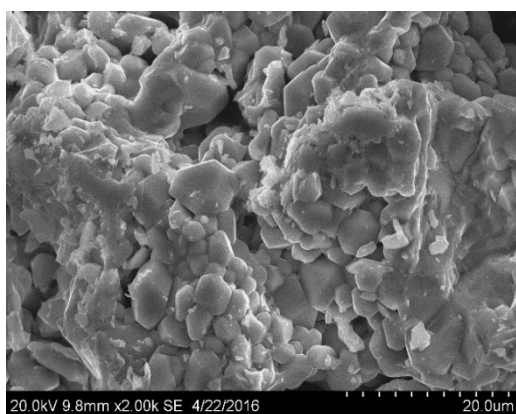


Рис. 3. Кривая ДСК для образца $K_5FeZr(MoO_4)_6$ (№ 2)

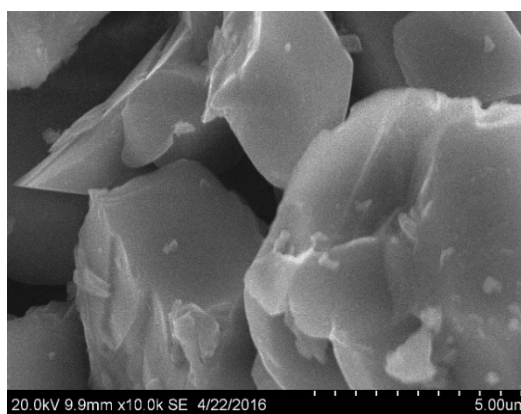
дофазным синтезом, показали, что соединения представляют собой сферические частицы с размерами от ~1 до ~6 мкм. На микрофотографиях видно, что образцы $K_5FeZr(MoO_4)_6$, полученные золь-гель технологией, состоят из сферических частиц с размерами от ~0.2. до ~4 мкм (рис. 4).

Температурные и частотные зависимости проводимости $K_5FeZr(MoO_4)_6$ (образец № 1) исследовали в интервале температур 473–863 К с помощью импедансометра «Z-1500J» в режимах нагрева и охлаждения (2 К/мин) на частоте в диапазоне 1 Гц – 1 МГц.

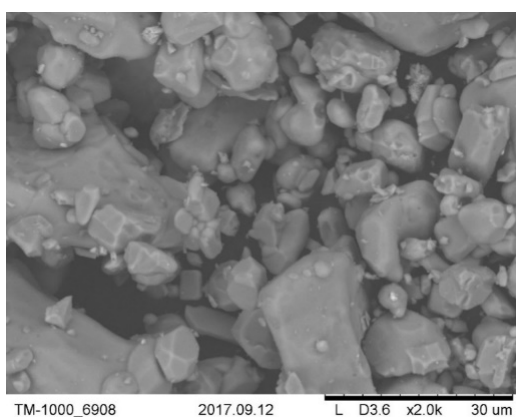
Приготовленный двумя методами молибдат $K_5FeZr(MoO_4)_6$ в виде порошка был спрессован под давлением в таблетки в форме дисков диаметром 10 мм и толщиной 1–2 мм. Эти таблетки были отожжены при 550–600 °С в течение 10 ч. Перед проведением измерений путем вжигания платиновой пасты на поверхности дисков были нанесены электроды. На рис.5 приведена температурная зависимость проводимости $K_5FeZr(MoO_4)_6$ (образец № 1) в координатах Аррениуса. При нагревании образца происходит скачкообразное повышение проводимости в области фазового перехода (880–900 К), достигая величины $10^{-2.5}$ См/см, что на порядок выше проводимости образца $K_5FeZr(MoO_4)_6$ (образец № 2), полученного твердофазным синтезом (рис. 6).



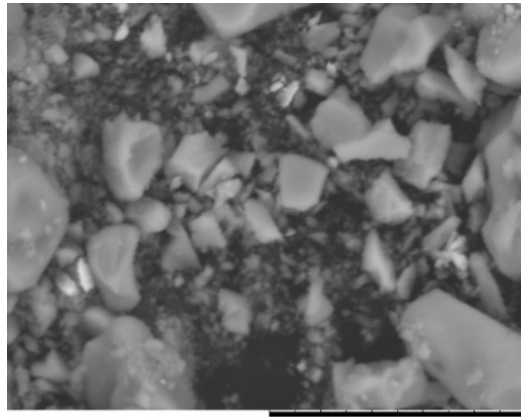
а



б



в



г

Рис. 4. Микрофотографии образцов $K_5FeZr(MoO_4)_6$, полученных твердофазным синтезом (а, б) и золь-гель технологией (в, г)

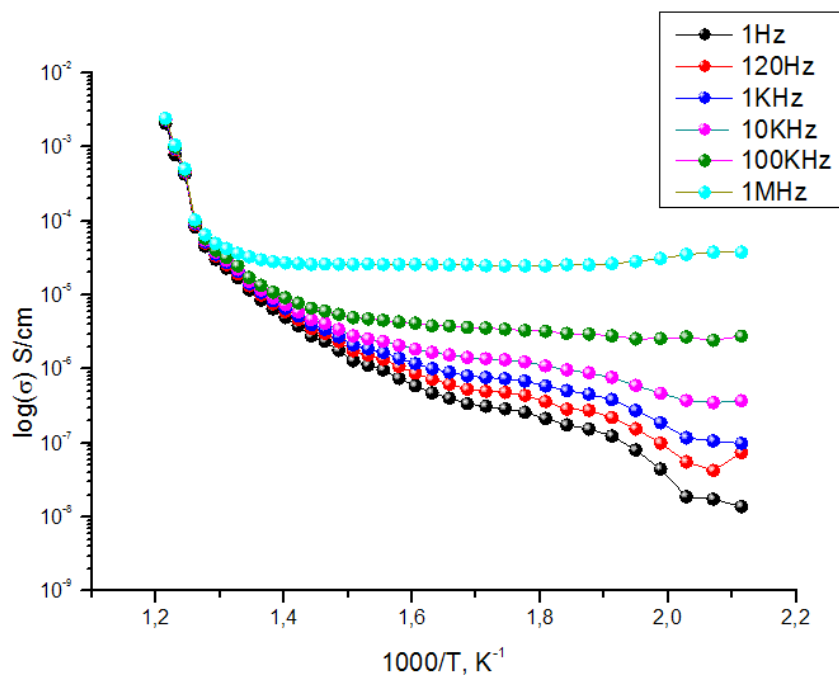


Рис. 5. Температурная зависимость проводимости $K_5FeZr(MoO_4)_6$ (образец № 1), полученного золь-гель технологией

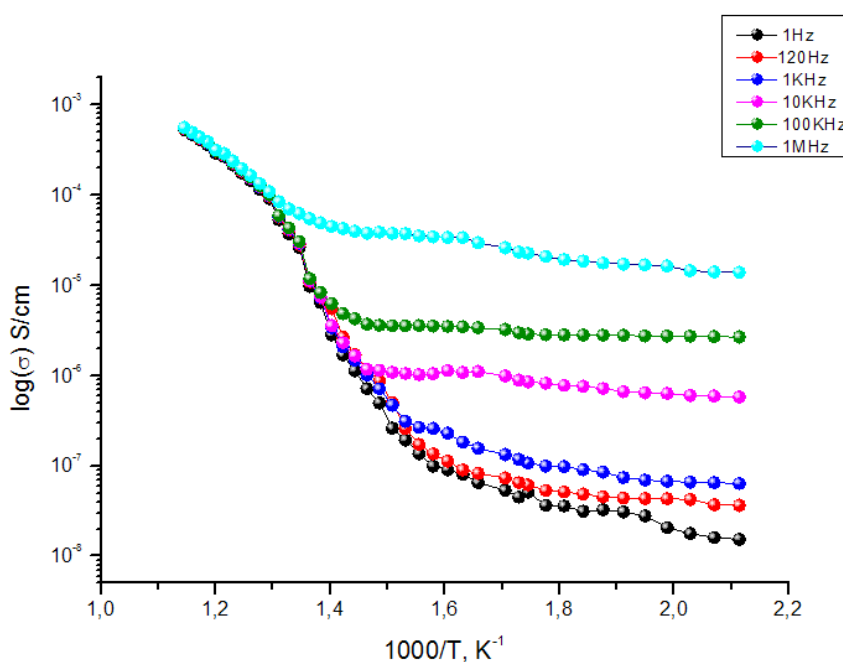


Рис. 6. Фрагмент температурно-частотной зависимости проводимости $K_5FeZr(MoO_4)_6$ (образец № 2), полученного твердофазным синтезом

4. Выводы

Разработан золь-гель метод синтеза тройных молибдатов $M_5RZr(MoO_4)_6$, (R = трёхвалентные металлы) на примере $K_5FeZr(MoO_4)_6$. Железосодержащий тройной молибдат получен двумя методами: керамической и золь-гель технологией.

Исследования полученных молибдатов методами рентгенографии, ДСК, электронной ми-

кроскопии, импедансной спектроскопии показали, что соединения кристаллизуются в гексагональной сингонии, в пространственной группе $P6_3, Z = 2$, претерпевают фазовый переход при $554^\circ C$ и плавятся инконгруэнтно при $668^\circ C$. Молибдат, полученный золь-гель технологией, состоит из частиц с размерами от ~ 0.2 до ~ 4 мкм. Разработанная методика синтеза золь-гель тех-

нологией, по сравнению с керамической, позволяет не только снизить температуру синтеза, но и даёт возможность получать их в нанодисперсном состоянии с высокой электропроводностью. Электропроводность этого молибдата на порядок выше проводимости молибдата, полученного керамической технологией.

Благодарности

Исследования проводились с использованием научного оборудования лаборатории оксидных систем БИП СО РАН и ЦКП БНЦ СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Sorokin N. I. Ionic conductivity of $KMg-Cr(MoO_4)_3$ molybdate. *Crystallography Reports*. 2017;62(3): 416–418. DOI: <https://doi.org/10.1134/s106377451703021x>
2. Павлова Э. Т., Цыренова Г. Д., Лазорьяк Б. И., Солодовников С. Ф. Структура и свойства двойных серебросодержащих молибдатов состава $Ag_2A_2(MoO_4)_3$ ($A = Mg, Mn, Cu$). *Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика*. 2015;3: 3–7. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23233672>
3. Savina A. A., Solodovnikov S. F., Belov D. A., Basovich O. M., Solodovnikova Z. A., Pokholok K. V., Stefanovich S. Yu., Lazoryak B. I., Khaikina E. G. Synthesis, crystal structure and properties of alluaudite-like triple molybdate $Na_{25}Cs_8Fe_5(MoO_4)_{24}$. *Journal of Solid State Chemistry*. 2014;220: 217–220. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.09.004>
4. Jena P., Nallamuthua N., Patro P. K., Venkateswarlu M., Satyanarayana N. Structural characterization and electrical conductivity studies of $BaMoO_4$ nanorods prepared by modified acrylamide assisted sol-gel process. *Advances in Applied Ceramics*. 2014;113(6): 372–379. DOI: <https://doi.org/10.1179/1743676114Y.0000000170>
5. Балсанова Л. В. Синтез кристаллов серебросодержащих оксидных фаз на основе молибдена, изучение их структуры и свойств. *Вестник ВСГУТУ*. 2015;5(56): 63–69. Режим доступа: https://vestnik.esstu.ru/arhives/VestnikVsgutu5_2015.pdf
6. Доржиева С. Г., Базаров Б. Г., Базарова Ж. Г. Новые молибдаты в системах $Rb_2MoO_4-MI_2MoO_4-Zr(MoO_4)_2$ ($MI = Na, K$) как перспективные ионопроводящие материалы. *Письма о материалах*. 2019;9(1): 17–21. DOI: <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-1-17-21>
7. Spiridonova T. S., Solodovnikov S. F., Savina A. A., Kadyrova Y. M., Solodovnikova Z. A., Yudin V. N., Stefanovich S. Y. and Khaikina E. G. New triple molybdate $Rb_2AgIn(MoO_4)_3$: synthesis, framework crystal structure and ion-transport behavior. *Acta Crystallographica C Structural Chemistry*. 2018;74(12): 1603–1609. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229618014717>
8. Lim C. S., Aleksandrovsky A. S., Molokeyev M. S., Oreshonkov A. S., Ikonnikov D. A. and Atuchin V. V. Triple molybdate scheelite-type upconversion phosphor $NaCaLa(MoO_4)_3: Er^{3+}/Yb^{3+}$: structural and spectroscopic properties. *Dalton Transactions*. 2016;45(39): 15541–15551. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6DT02378A>
9. Доржиева С. Г., Тушинова Ю. Л., Базаров Б. Г., Непомнящих А. И., Шендрик Р. Ю., Базарова Ж. Г. Люминесценция Ln-Zr-содержащих молибдатов. *Известия РАН. Серия физическая*. 2015;79(2): 300–303. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0367676515020076>
10. Liao J., Zhou D., Yang B., Liu R., Zhang Q. and Zhou Q. H. Sol-gel preparation and photoluminescence properties of $CaLa_2(MoO_4)_4: Eu^{3+}$ phosphors. *Journal of Luminescence*. 2013;134: 533–538. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.07.033>
11. Кожевникова Н. М. Синтез и люминесцентные свойства люминофора $Li_3Ba_2La_3(MoO_4)_8: Er^{3+}$ с шеелитоподобной структурой. *Неорганические материалы*. 2018;54(1): 616–621. DOI: <https://doi.org/10.7868/s0002337x18060118>
12. Софич Д., Доржиева С. Г., Чимитова О. Д., Базаров Б. Г., Тушинова Ю. Л., Базарова Ж. Г., Шендрик Р. Ю. Люминесценция ионов Pr^{3+} и Nd^{3+} в двойных молибдатах. *Журнал технической физики*. 2019;61(5): 943–945. DOI: <https://doi.org/10.21883/ftt.2019.05.47598.35f>
13. Guo C., Yang H.K., Jeong J.-H. Preparation and luminescent properties of phosphor $MgD_2(MoO_4)_4: Eu^{3+}$ ($M = Ca, Sr, \text{ and } Ba$). *Journal of Luminescence*. 2010;130(8): 1390–1393 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.02.052>
14. Liao C., Cao R., Wang W., Hu W., Zheng G., Luo Z. and Liu P. Photoluminescence properties and energy transfer of $NaY(MoO_4)_2: R$ ($R = Sm^{3+}/Bi^{3+}, Tb^{3+}/Bi^{3+}, Sm^{3+}/Tb^{3+}$) phosphors. *Materials Research Bulletin*. 2018;97: 490–496. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.09.053>
15. Song M., Liu Y., Liu Y., Wang L., Zhang N., Wang X., Huang Z., Ji C. Sol-gel synthesis and luminescent properties of a novel $KBaY(MoO_4)_3: Dy^{3+}$ phosphor for white light emission. *Journal of Luminescence*. 2019; 211: 218–226. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.03.052>
16. Grossman V. G., Bazarova J. G., Molokeyev M. S. and Bazarov B. G. New triple molybdate $K_5ScHf(MoO_4)_6$: Synthesis, properties, structure and phase equilibria

in the M_2MoO_4 - $Sc_2(MoO_4)_5$ - $Hf(MoO_4)_2$ ($M = Li, K$) systems. *Journal of Solid State Chemistry*. 2020;283: 121143. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121143>

17. Bazarova Zh. G., Grossman V. G., Bazarov B. G., Tushinova Yu. L., Chimitova O. D., Bazarova Ts. T. Phase diagrams for the M_2MoO_4 - $Ln_2(MoO_4)_5$ - $Hf(MoO_4)_2$ systems, where $M = Li-Cs, Tl$ and $Ln = La-Lu$. *Chimica Techno Acta*. 2017;4(4): 224–230. DOI: <https://doi.org/10.15826/chimtech/2017.4.4.03>

18. Braziulis G., Janulevicius G., Stankeviciute R., Zalga A. Aqueous sol-gel synthesis and thermoanalytical study of the alkaline earth molybdate precursors. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014;118(2): 613–621. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3579-0>

19. Базаров Б. Г., Клевцова Р. Ф., Цырендоржиева А. Д., Глинкая Л. А., Базарова Ж. Г. Кристаллическая структура тройного молибдата $Rb_5FeHf(MoO_4)_6$ – новой фазы в системе Rb_2MoO_4 – $Fe_2(MoO_4)_3$ – $Hf(MoO_4)_2$. *Журнал структурной химии*. 2004;45(6): 1038–1043. Режим доступа: <https://jsc.niic.nsc.ru/article/14578/>

Информация об авторах

Логвинова Александра Владимировна, аспирант, лаборатория оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН) Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: Logvinova_Alexsandra@bk.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9850-2719>.

Базаров Баир Гармаевич, д. ф-м. н., в. н. с., лаборатория оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), доцент кафедры неорганической и органической химии, Бурятский государственный университет им. Д. Банзарова, Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: bazbg@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1712-6964>.

Базарова Жибзема Гармаевна, д. х. н., г. н. с., лаборатория оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: nafonin@vsru.ac.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1231-0116>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2997>

Поступила в редакцию 07.07.2020

Принята к публикации 15.08.2020

Опубликована онлайн 30.09.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 541.138

Квантово-химическое моделирование эндофуллеренов металлов подгруппы скандия

© 2020 Д. А. Мачнев[✉], И. В. Нечаев, А. В. Введенский, О. А. Козадеров

Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Эндофуллерены, содержащие один или несколько атомов металла внутри углеродного каркаса (металлофуллерены), представляют большой практический интерес в связи с возможностью создания на их основе эффективных контрастирующих агентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ), антиоксидантных и противораковых средств. Данные соединения могут быть также использованы в спинтронике для создания наноразмерных электронных устройств. В настоящей работе в рамках теории функционала плотности произведен расчет структурных, электронных и термодинамических характеристик эндофуллеренов металлов подгруппы скандия с числом инкапсулированных атомов от одного до семи в газовой фазе. Описаны стабильные структуры с симметриями C_3 , C_2 , C_3 и C_3 , соответствующие позициям, занимаемым атомами металла внутри каркаса фуллерена. Установлен теоретический предел числа атомов металла, при котором структура эндофуллерена сохраняет устойчивость – шесть атомов для скандия, четыре для иттрия и три для лантана. Расчет показывает, что наиболее устойчивыми являются структуры с двумя и тремя инкапсулированными атомами. Описана зависимость между числом инкапсулированных атомов металла и характером распределения электронной плотности. Общий заряд на инкапсулированном металлическом кластере положителен для соединений $Me@C_{60}$ – $Me_3@C_{60}$, слабо положителен для $Me_4@C_{60}$ (отдельные атомы имеют отрицательный заряд) и отрицателен для соединений Me_5C_{60} – $Me_6@C_{60}$. Описан эффект спиновой утечки для структур с основным дублетным спиновым состоянием. Для соединений с тремя и более инкапсулированными атомами данный эффект незначителен, что указывает на нецелесообразность создания контрастирующих агентов для МРТ на их основе.

Ключевые слова: эндофуллерены, металлофуллерены, квантовохимические расчеты, теория функционала плотности, молекулярная симметрия, спиновая утечка.

Для цитирования: Мачнев Д. А., Нечаев И. В., Введенский А. В., Козадеров О. А. Квантово-химическое моделирование эндофуллеренов металлов подгруппы скандия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(3): 360–372. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2997>

1. Введение

Обнаруженные в 1985 г. в ходе экспериментов по изучению околозвездного космического пространства [1], фуллерены в значительной степени повлияли на развитие материаловедения, нанотехнологии и приборостроения, а также биологии и медицины. Интерес к этим соединениям сблизил весьма далекие от астрохимии раз-

делы естествознания: фармацевтическую и медицинскую химию, физику твердого тела, органическую химию, геологию. К началу 90-х годов, спустя всего 5 лет после открытия данных наноматериалов, был накоплен богатый материал по структурным, химическим и физико-химическим свойствам фуллеренов, разработаны методы их синтеза, фракционирования и очистки [2].

Уникальные химические свойства фуллеренов открывают широкие возможности для по-

✉ Мачнев Дмитрий Александрович,
e-mail: machnev.dmitry@gmail.com



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

лучения новых соединений и материалов на их основе путем химической модификации углеродного каркаса. Существуют методы получения гетерофуллеренов – продуктов замещения одного или нескольких атомов углерода на гетероатомы, а также экзофуллеренов, формирующихся путем химической функционализации углеродного каркаса. Отдельную группу в большом семействе производных фуллеренов составляют эндофуллерены, содержащие внутри углеродной клетки отдельные атомы или атомные кластеры. Молекулы парамагнитных эндофуллеренов (как правило, структуры, содержащие инкапсулированные атомы металлов) характеризуются преимущественной локализацией неспаренных электронов на атомах углерода в составе каркаса фуллерена. Это явление, впервые теоретически предсказанное А. Л. Бучаченко [3] и впоследствии обнаруженное экспериментально для $\text{La}@C_{82}$ [4], носит название спиновой протечки (утечки). Данный феномен позволяет рассматривать подобные соединения в качестве перспективных кандидатов для создания контрастирующих агентов для ЯМР-томографии, а также для создания наноразмерных электронных устройств.

К настоящему моменту накоплен обширный экспериментальный материал по химии и физике эндоэдральных производных фуллерена C_{82} , в то время как производные с каркасом C_{60} недостаточно изучены, поскольку до недавнего времени не существовало достаточно надежных методов синтеза подобных структур в макроколичествах [5]. По этой причине теоретическое изучение данных соединений методами квантовой химии приобретает особенно большую ценность. Расчеты *ab initio* способны не только дополнить и интерпретировать результаты экспериментальных исследований, но и дать принципиально новую информацию о структурных, спектральных и спиновых характеристиках эндоэдральных каркасных структур.

2. Экспериментальная часть

Моделирование эндофуллеренов металлов подгруппы скандия производилось в рамках теории функционала плотности (*Density Functional Theory, DFT*) с использованием программ *Gaussian 09* [6], *Orca 3.0.3* [7] и *Priroda 10* [8].

Для выбора расчетной схемы, способной адекватно описать структурные и энергетические характеристики рассматриваемых в работе структур, был выполнен предварительный расчет величин стандартной энтальпии атомизации частиц карбидов металлов подгруппы скандия MeC_n ($\text{Me} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$; $n = 2-6$) в рамках следующих расчетных схем (см. табл. 1). Результаты соответствующих расчетов представлены в таблице (табл. 2).

Из представленных в табл. 2 данных видно, что схема 3 позволяет получить наиболее близкие к экспериментальным данным величины стандартной энтальпии атомизации частиц MeC_n , абсолютная погрешность при определении данной величины не превышает 94 кДж/моль.

Также, в рамках каждой из перечисленных схем был произведен расчет следующих структурных, спектральных и термодинамических характеристик фуллерена C_{60} :

- r_{5-6} – длина связи C–C, представляющей общее ребро между пяти- и шестичленным циклами в углеродном каркасе фуллерена;
- r_{6-6} – длина связи C–C, представляющей общее ребро между двумя шестичленным циклами;
- $\nu_1 - \nu_4$ – частоты колебаний, фиксируемых в ИК спектре фуллерена;
- $\Delta_f H^0$ – стандартная энтальпия образования фуллерена в состоянии идеального газа по графиту.

Данные, полученные в ходе тестирования расчетных схем, представлены в таблице (табл. 3).

Для расчета величины $\Delta_f H^0$ была использована следующая схема:

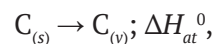


Табл. 1. Расчетные схемы, использованные при тестировании

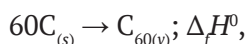
№	Функционал	Базис для атомов углерода	Базис/псевдопотенциал для атомов металла	Программа, в которой производился расчет
1	B3LYP	D95(d, p)	SDD	Gaussian 09
2	mPW3PBE	D95(d, p)	SDD	Gaussian 09
3	mPW3PBE	DZP	DZP	Gaussian 09
4	PBE1PBE	D95(d, p)	SDD	Gaussian 09
5	PBE0	Def2-SVP	SDD	Orca 3.0.3
6	PBE	L1	L1	Priroda 10

Табл. 2. Стандартные энтальпии атомизации частиц MeC_n ($Me = Sc, Y, La; n = 2-6$) в газовой фазе

Схема	ΔH_{at}^0 , кДж/моль						Эксперимент
	1	2	3	4	5	6	
ScC ₂	1121	1170	1183	1160	1178	1284	1182 [9]
ScC ₃	1645	1728	1748	1718	1773	1880	1777 [9]
ScC ₄	2338	2432	2456	2425	2542	2621	2453 [9]
ScC ₅	2896	3030	3057	3025	3173	3256	3131 [9]
ScC ₆	3486	3642	3672	3638	3822	3907	3766 [9]
YC ₂	1165	1210	1239	1206	1197	1310	1229 [10]
YC ₃	1658	1740	1773	1736	1849	1881	1800 [9]
YC ₄	2382	2475	2529	2472	2574	2658	2523 [9]
YC ₅	2913	3044	3112	3044	3213	3270	3073 [9]
YC ₆	3500	3644	3726	3644	3845	3919	3772 [9]
LaC ₂	1217	1263	1286	1259	1287	1334	1259 [9]
LaC ₃	1765	1851	1907	1850	1931	1946	1819 [11]
LaC ₄	2453	2539	2597	2539	2655	2695	2515 [9]
LaC ₅	3016	3151	3203	3153	3301	3315	3121 [11]
LaC ₆	3601	3756	3802	3756	3940	3958	3757 [9]

Табл. 3. Расчетные и экспериментальные характеристики фуллерена C₆₀

Схема	1	2	3	4	5	6	Эксперимент
r_{5-6} , пм	145.6	145.0	145.1	144.9	144.8	145.2	145.2 [12]
r_{6-6} , пм	140.0	139.6	139.7	139.4	139.4	139.7	139.7 [12]
ν_1 , см ⁻¹	521	522	523	527	536	522	527 [13]
ν_2 , см ⁻¹	586	593	595	598	600	577	576 [13]
ν_3 , см ⁻¹	1212	1230	1233	1241	1253	1183	1182 [13]
ν_4 , см ⁻¹	1466	1497	1497	1512	1515	1436	1429 [13]
$\Delta_f H^0$, кДж/моль	4082	2296	2405	2056	167	636	2530 [15]



где ΔH_{at}^0 — стандартная энтальпия атомизации графита (716.682 кДж/моль [14]), ΔH_{calc}^0 — энтальпия образования фуллерена C₆₀ в состоянии идеального газа из газообразного (одноатомный идеальный газ) углерода, полученная в ходе вычислительного эксперимента. Путем комбинации соответствующих термодинамических уравнений было получено выражение для расчета $\Delta_f H^0$:

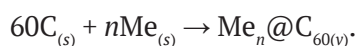
$$\Delta_f H^0 = 60\Delta H_{at}^0 + \Delta H_{calc}^0.$$

Представленные данные указывают на хорошую воспроизводимость геометрических

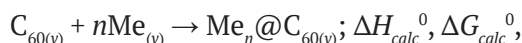
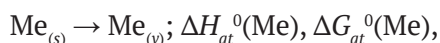
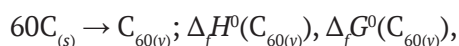
и спектральных характеристик в рамках расчетной схемы № 6 (величины длин связей C–C совпадают с имеющимися в литературе данными, отклонения частот колебаний не превышают 7 см⁻¹). Ни одна из схем, однако, не позволяет получить соответствующих эксперименту данных по величине энтальпии образования фуллерена (в случае схемы № 3 отклонение $\Delta_f H^0$ составляет 125 кДж/моль, т. е. порядка 5 %). Поскольку для оценки устойчивости соединений термодинамические характеристики имеют первостепенное значение, было решено использовать схему № 3 в дальнейших расчетах как наиболее адекватно описывающую моделируемые структуры, хотя величины частот колебаний воспроизводятся в данной схе-

ме хуже (отклонение ν_4 от экспериментального значения составляет 68 см^{-1}).

Для определения возможных изомеров эндодральных производных фуллерена C_{60} было сгенерировано множество структур, различающихся положением атомов металла внутри углеродной клетки фуллерена, которые затем оптимизировались. Отсутствие мнимых частот в ИК спектрах данных соединений свидетельствовало о соответствии полученных структур минимуму на поверхности ППЭ. Для оценки термодинамической устойчивости определялись величины энтальпии $\Delta_f H^0$ и энергии Гиббса образования $\Delta_f G^0$ эндофуллерена $Me_n@C_{60}$ из графита и кристалла соответствующего металла по схеме



Данная характеристика рассчитана на основе имеющихся литературных данных и результатов вычислительного эксперимента следующим образом:

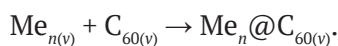


где $\Delta_f H^0(C_{60(v)})$ и $\Delta_f G^0(C_{60(v)})$ – стандартная энтальпия и энергия Гиббса образования газообразного фуллерена C_{60} из графита (2530.0 и 2474.5 кДж/моль [15]), $\Delta H_{at}^0(Me)$ и $\Delta G_{at}^0(Me)$ – атомизации соответствующих металлов (377.8 и 336.03 кДж/моль для скандия, 421.3 и 381.1 кДж/моль для иттрия, 431.0 и 393.56 для лантана [14]), ΔH_{calc}^0 и ΔG_{calc}^0 – соответствующие расчетные характеристики, основанные на результатах квантово-химического моделирования. Путем комбинации данных термодинамических уравнений получены уравнения для расчета $\Delta_f H^0$ и $\Delta_f G^0$:

$$\Delta_f H^0 = \Delta_f H^0(C_{60(v)}) + n\Delta H_{at}^0(Me) + \Delta H_{calc}^0,$$

$$\Delta_f G^0 = \Delta_f G^0(C_{60(v)}) + n\Delta G_{at}^0(Me) + \Delta G_{calc}^0.$$

В качестве другого критерия устойчивости эндофуллеренов использованы энтальпия ΔH_b^0 и энергия Гиббса инкапсуляции ΔG_b^0 , количественно характеризующие энергетические затраты на процесс внедрения исходно сформированного кластера Me_n внутрь углеродного каркаса фуллерена, протекающий по схеме



3. Результаты и обсуждение

3.1. Эндофуллерены с одним инкапсулированным атомом

Результаты оптимизации структур $Me@C_{60}$ указывают на отсутствие у данных соединений изомеров; единственно возможная структура с симметрией C_s характеризуется расположением атома металла вблизи одного из шестичленных циклов в структуре фуллерена (рис. 1). Расстояние от инкапсулированного атома металла до ближайших атомов углерода в структуре фуллерена увеличивается в ряду $Sc < Y < La$ (табл. 4), что коррелирует с соотношением ковалентных радиусов данных металлов (144, 163 и 169 пм соответственно, [14]). Следует отметить, что суммы ковалентных радиусов данных металлов и углерода составляют 221, 239 и 245 пм для скандия, иттрия и лантана [14], что на 9–12 пм больше, чем максимальное из расстояний $r_i(Me-C_i)$, что позволяет сделать вывод о меньших, чем в соответствующих кристаллических решетках, ковалентных радиусах данных металлов внутри углеродного каркаса. Для данных структур характерно основное дублетное спиновое состояние.

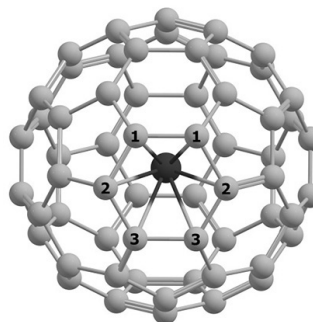


Рис. 1. Структура эндофуллеренов $Me@C_{60} (C_s)$

В ряду $Sc > Y > La$ (табл. 4) наблюдается снижение величин $\Delta_f H^0$ и $\Delta_f G^0$, что указывает на уменьшение энергетических затрат на образование соответствующих эндофуллеренов в данном ряду; на этот факт указывают и отрицательные значения энтальпий и энергий инкапсуляции.

Процесс образования эндофуллерена сопровождается перераспределением электронной плотности между внедряющимся атомом металла и углеродным каркасом фуллерена. Как показывает расчет, в структурах $Me@C_{60}$ атом металла может приобретать внутри клетки фуллерена только положительный заряд (табл. 4), причем корреляция между величиной этого заряда и порядковым номером элемента отсутствует: в эндофуллерене $Y@C_{60}$ атом металла имеет наибольший заряд (1.064 ат. ед.), $Sc@C_{60}$ – наимень-

Табл. 4. Расчетные характеристики эндофуллеренов металлов подгруппы скандия с одним инкапсулированным атомом

	Sc@C ₆₀	Y@C ₆₀	La@C ₆₀
Симметрия	C _s	C _s	C _s
r(Me–C ₁), пм	217	236	251
r(Me–C ₂), пм	224	240	254
r(Me–C ₃), пм	233	248	259
Δ _f H ⁰ , кДж/моль	2592	2540	2387
Δ _f G ⁰ , кДж/моль	2528	2478	2325
ΔH _b ⁰ , кДж/моль	–315	–411	–575
ΔG _b ⁰ , кДж/моль	–282	–378	–543
Q(Me), ат. ед.	0.577	1.064	0.865
S(C ₆₀)	0.881	0.975	0.990

ший (0.577 ат. ед.), для La@C₆₀ характерно среднее значение (0.865 ат. ед.).

Для рассматриваемых в данном разделе структур также характерен перенос спиновой плотности с инкапсулированного атома металла на каркас фуллерена, в данном случае наблюдается прямая зависимость между суммарной спиновой плотностью на углеродном каркасе и порядковым номером элемента — величина S(C₆₀) составляет 0.881, 0.975 и 0.990 для Sc@C₆₀, Y@C₆₀ и La@C₆₀ соответственно.

3.2. Эндофуллерены с двумя инкапсулированными атомами

В отличие от эндофуллеренов с одним инкапсулированным атомом, у соединений Me₂@C₆₀ появляются изомеры, в частности, у Sc₂@C₆₀. Расчет фиксирует наличие у данных соединений двух типов структур (рис. 2):

- структуры с симметрией C_i, в которой кластер Me₂ располагается вдоль линии, соединяющей центры противоположных шестичленных циклов в структуре фуллерена (рис. 2.1), характерной для Y₂@C₆₀ и первого изомера Sc₂@C₆₀;

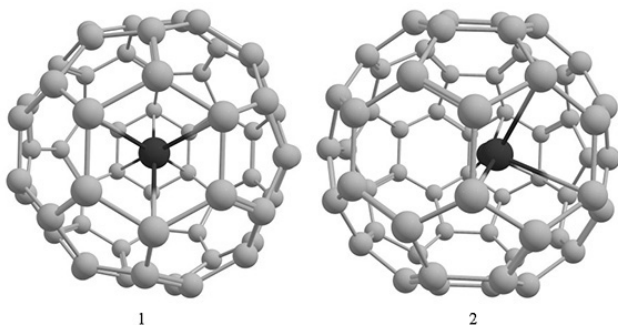


Рис. 2. Структура эндофуллеренов Me₂@C₆₀. Симметрия C_i (1) и C_s (2)

- структуры с симметрией C_s, в которой металлический кластер повернут относительно положения, описанного для структуры с симметрией C_i, в сторону ребра, общего для двух шестичленных циклов (рис. 2.2); данный тип структур характерен для второго изомера Sc₂@C₆₀ и La₂@C₆₀.

Для рассмотренных в данном разделе структур характерно основное синглетное спиновое состояние.

Как показывает расчет, в процессе инкапсуляции длина связи Me–Me увеличивается на 20–65 пм в зависимости от природы металла (табл. 5), причем деформация углеродного каркаса проявляется незначительно (изменение длин связей C–C не превышает 10 пм вблизи внедренных атомов).

Значения величин Δ_fH⁰ и Δ_fG⁰ указывают на немонотонный характер зависимости энтальпии образования эндофуллеренов Me₂@C₆₀ от природы металла: образование Y₂@C₆₀ характеризуется наибольшими энергетическими затратами, чем любого из изомеров Sc₂@C₆₀, в то время как образование La₂@C₆₀ более выгодно. Процесс внедрения двухатомного металлического кластера внутрь клетки фуллерена, напротив, в случае Sc₂@C₆₀ и La₂@C₆₀ менее предпочтителен, чем для Y₂@C₆₀ (табл. 5, ΔH_b⁰, ΔG_b⁰).

Как и для структур, описанных в предыдущем разделе, для Me₂@C₆₀ характерен перенос электронной плотности на углеродный каркас с инкапсулированными атомами металла, последние при этом приобретают положительный заряд, в случае Y₂@C₆₀ достигающий 0.552 ат. ед. на атом. Поскольку для структур, содержащих двухатомные металлические кластеры внутри клетки фуллерена, характерно основное синглетное спиновое

Табл. 5. Расчетные характеристики эндофуллеренов металлов подгруппы скандия с двумя инкапсулированными атомами

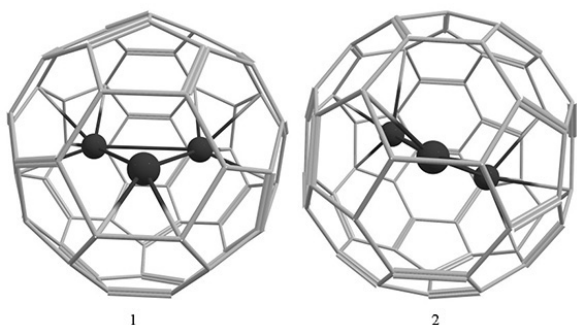
	Sc ₂ @C ₆₀ (1)	Sc ₂ @C ₆₀ (2)	Y ₂ @C ₆₀	La ₂ @C ₆₀
Симметрия	C _i	C _s	C _i	C _s
r ₀ (Me–Me), пм	259	259	290	263
r(Me–Me), пм	324	310	310	290
r–r ₀ , пм	65	51	20	27
Δ _f H ⁰ , кДж/моль	2582	2594	2605	2393
Δ _f G ⁰ , кДж/моль	2517	2529	2547	2338
ΔH _b ⁰ , кДж/моль	–640	–629	–689	–640
ΔG _b ⁰ , кДж/моль	–593	–580	–635	–591
Q(Me), ат. ед.	0.254	0.234	0.552	0.512

вое состояние, перенос спиновой электронной плотности на углеродный каркас не происходит. Таким образом, для всех рассмотренных в данном разделе структур величины суммарной спиновой плотности на атомах углерода в составе фуллерена равны нулю и не приводятся в табл. 5.

3.3. Эндофуллерены с тремя инкапсулированными атомами

Результаты оптимизации геометрии соединений Me₃@C₆₀ указывают на наличие изомеров у Sc₃@C₆₀ и La₃@C₆₀, расчет фиксирует наличие двух типов структур:

- структуры с симметрией C_s, в которой трехатомный металлический кластер располагается вдоль линии, соединяющей центры двух диаметрально расположенных шестичленных циклов (рис. 3.1), характерной для первого изомера Sc₃@C₆₀ и второго изомера La₃@C₆₀;
- структуры с симметрией C₂, в которой кластер Me₃ расположен вдоль линии, соединяющей центры двух диаметрально расположенных бициклических фрагментов C₁₀ (рис. 3.2); данная структура обнаружена у второго изомера Sc₃@C₆₀, Y₃@C₆₀ и первого изомера La₃@C₆₀.

**Рис. 3.** Структура эндофуллеренов Me₃@C₆₀. Симметрия C_s (1) и C₂ (2)

Для данных структур характерно основное дублетное спиновое состояние.

Как показывает расчет, трехатомные кластеры металлов подгруппы скандия как вне клетки фуллерена, так и внутри нее имеют форму равнобедренного треугольника, поэтому для однозначного описания их структур достаточно одного геометрического параметра — длины одной из связей Me–Me. Из представленных данных (табл. 6) видно, что для Sc₃@C₆₀ и Y₃@C₆₀ характерно увеличение (до 17 пм), а для La₃@C₆₀ — незначительное (2 пм) уменьшение длин связей Me–Me в процессе инкапсуляции, т. е. форма и размеры кластера практически не изменяются при его внедрении в клетку фуллерена. При этом длины связей C–C вблизи инкапсулированных атомов увеличиваются в большей степени, чем для структур Me₂@C₆₀ (до 20 пм), наблюдается значительная деформация углеродного каркаса, его форма начинает значительно отличаться от исходной сферической.

При переходе от иттрия к лантану понижаются значения величин Δ_fH⁰ и Δ_fG⁰, что говорит об уменьшении энергетических затрат на образование эндофуллеренов соответствующих металлов из индивидуальных веществ, в то время как возрастание ΔH_b⁰ в данном ряду указывает на меньшую склонность La₃ к внедрению в структуру фуллерена при протекании процесса в газовой фазе (табл. 6).

Различные значения натуральных зарядов на атомах металла (в частности, для первого изомера Sc₃@C₆₀) подтверждают закономерно вытекающий из анализа геометрической структуры эндофуллеренов тезис о неравнозначности данных атомов. Так, наличие у второго изомера Sc₃@C₆₀ двух атомов с практически идентичными заря-

Табл. 6. Расчетные характеристики эндофуллеренов металлов подгруппы скандия с тремя инкапсулированными атомами

	Sc ₃ @C ₆₀ (1)	Sc ₃ @C ₆₀ (2)	Y ₃ @C ₆₀	La ₃ @C ₆₀ (1)	La ₃ @C ₆₀ (2)
Симметрия	C _s	C ₂	C ₂	C ₂	C _s
r ₀ (Me–Me), пм	281	281	281	284	284
r(Me–Me), пм	297	298	296	282	282
r–r ₀ , пм	16	17	15	2	2
ΔH ⁰ , кДж/моль	2635	2637	2913	2834	2847
Δ _f G ⁰ , кДж/моль	2565	2581	2852	2790	2801
ΔH _b ⁰ , кДж/моль	–782	–780	–573	–343	–329
ΔG _b ⁰ , кДж/моль	–727	–710	–507	–270	–258
Q(Me), ат. ед.	0.044	0.024	0.349	0.319	0.327
	0.067	0.025	0.349	0.320	0.328
	0.068	0.025	0.349	0.320	0.330
S(C ₆₀)	0.942	0.721	0.204	0.223	0.356

дами согласовывается с фактом наличия у данной структуры точечной группы C₂. Обратное утверждение, однако, неверно: для Y₃@C₆₀ характерны близкие значения натуральных зарядов на трех атомах в составе инкапсулированного кластера, хотя анализ геометрической структуры данных соединений не выявляет наличия у них осей симметрии третьего порядка. Величины Q(Me) снижаются при переходе от иттрия к лантану и, в целом, имеют меньшие значения, чем у соединений Me@C₆₀ и Me₂@C₆₀, хотя и остаются положительными, что также указывает на меньшую склонность трехатомных металлических кластеров подгруппы скандия к внедрению в клетку фуллерена C₆₀. Об этом свидетельствуют и меньшие значения величин суммарной спиновой плотности на углеродном каркасе у Y₃@C₆₀ и La₃@C₆₀, делающие весьма сомнительной перспективу использования соединений данного типа в качестве контрастирующих агентов для томографии.

3.4. Эндофуллерены с четырьмя инкапсулированными атомами

Расчет фиксирует наличие у эндофуллеренов Me₄@C₆₀ двух типов структур:

- структуры с симметрией C_s, характеризующейся наличием внутри клетки фуллерена квадратного кластера Me₄, расположенного перпендикулярно линии, соединяющей центры двух диаметрально противоположных пятичленных циклов (рис. 4.1); данный тип структуры характерен для первого изомера Sc₄@C₆₀ и первого изомера Y₄@C₆₀;

- структуры с симметрией C_s, в которой кластер Me₄ имеет тетраэдрическую форму, его вершины расположены напротив четырех шестичленных циклов в структуре углеродного каркаса (рис. 4.2); данный тип структуры имеет второй изомер Sc₄@C₆₀, второй изомер Y₄@C₆₀ и La₄@C₆₀.

Изолированные четырехатомные кластеры металлов подгруппы скандия имеют форму двугранных углов, образованных двумя равными равнобедренными треугольниками, их геометрия, в общем случае, может быть описана тремя параметрами — длиной связи *r*, соответствующей боковой стороне одного из треугольников, длиной связи *b*, образующей основание одного из треугольников и углом α, образованным плоскостями треугольников (рис. 5). Соответствующие значения этих параметров для изолированных и инкапсулированных кластеров приведены в табл. 7. Видно, что для эндо-

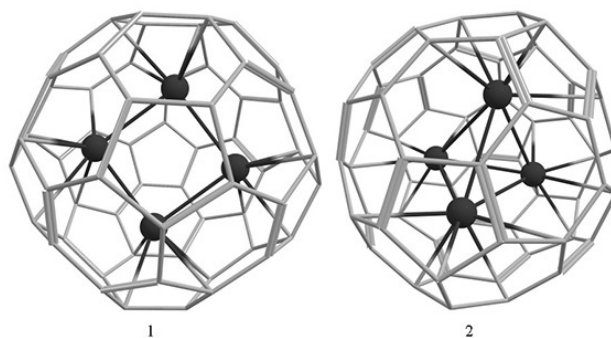
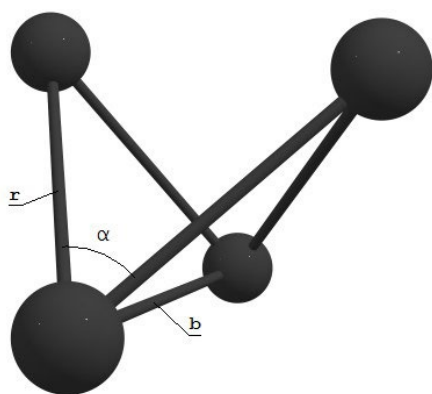


Рис. 4. Структура эндофуллеренов Me₄@C₆₀. Симметрия C_s (первый изомер, 1) и C₂ (второй изомер, 2)

Табл. 7. Расчетные характеристики эндофуллеренов металлов подгруппы скандия с четырьмя инкапсулированными атомами

	Sc ₄ @C ₆₀ (1)	Sc ₄ @C ₆₀ (2)	Y ₄ @C ₆₀ (1)	Y ₄ @C ₆₀ (2)	La ₄ @C ₆₀
Симметрия	C _s	C _s	C _s	C _s	C _s
r ₀ , пм	288	288	288	288	275
r, пм	261	291	259	297	286
r-r ₀ , пм	27	3	29	9	11
b ₀ , пм	291	291	291	291	346
b, пм	366	294	370	293	285
b-b ₀ , пм	75	3	78	2	61
α ₀ , °	74.095	74.095	74.095	74.095	107.277
α, °	179.011	74.548	172.497	70.348	70.585
α-α ₀ , °	104.916	0.453	98.402	3.747	36.692
V ₀ , Å ³	2.882	2.882	2.882	2.882	2.530
V, Å ³	–	2.970	–	3.029	2.766
ΔH ⁰ , кДж/моль	2992	2778	3688	3398	3471
ΔG ⁰ , кДж/моль	2933	2718	3637	3353	3440
ΔH _b ⁰ , кДж/моль	–574	–788	56	–234	297
ΔG _b ⁰ , кДж/моль	–496	–710	138	–146	379
Q(Me), ат. ед.	–0.020	–0.042	0.148	0.200	0.236
	–0.017	–0.077	0.182	0.244	0.237
	–0.085	–0.088	0.219	0.244	0.244
	–0.089	–0.088	0.220	0.244	0.250

фуллеренов с квадратными кластерами характерно значительное уменьшение длин связей r (на 27–29 пм); в случае соединений с тетраэдрическими кластерами заметно изменяется только двугранный угол, для La₄@C₆₀ и второго изомера Y₄@C₆₀ принимая значения, практически совпадающие с величиной двугранного угла тетраэдра (~70.529°), длины связей незначительно увеличиваются (на 3–11 пм). При этом, однако,

**Рис. 5.** Структурные характеристики частиц Me₄

во всех случаях наблюдается увеличение объема V (табл. 7) частицы Me₄ в инкапсулированном состоянии по сравнению с объемом изолированной частицы V_0 на 3–5 %.

Величины энтальпии и энергии образования соединений Me₄@C₆₀ значительно выше, чем производных с трехатомными инкапсулированными кластерами, энтальпии и энергии инкапсуляции становятся менее отрицательными. Впервые появляющиеся у эндофуллеренов с данным числом инкапсулированных атомов положительные значения ΔH_b^0 (у изомера Y₄@C₆₀ с квадратным кластером и La₄@C₆₀) указывают уже на термодинамическую невозможность образования данных соединений. Таким образом, для лантана максимальное число атомов, способных к внедрению внутрь углеродного каркаса, оказывается равным трем.

Для обоих изомеров Sc₄@C₆₀ характерен перенос электронной плотности с углеродного каркаса на инкапсулированный кластер, приводящий к появлению небольшого отрицательного заряда (0.020–0.089 ат. ед. по абсолютной величине) на атомах последнего; для Y₄@C₆₀ с тетра-

эдрическим кластером перенос идет в обратном направлении, при этом атомы металла приобретают заряд 0.200–0.244 ат. ед.

3.5. Эндофуллерены с пятью инкапсулированными атомами

Как отмечалось ранее, для лантана нехарактерно образование эндофуллеренов с четырьмя и более инкапсулированными атомами, поэтому в данном разделе приводятся результаты моделирования только соединений $\text{Sc}_5@C_{60}$ и $\text{Y}_5@C_{60}$. Расчет показывает наличие у данных соединений двух типов структур:

- структуры с симметрией C_s , в которой кластер Me_5 имеет форму тригональной бипирамиды и ориентирован внутри клетки фуллерена таким образом, что его ось симметрии 3-го порядка совпадает с линией, соединяющей центры двух диаметрально противоположных бициклических фрагментов C_{10} (рис. 6.1); данная структура обнаружена как у $\text{Sc}_5@C_{60}$, так и у $\text{Y}_5@C_{60}$;
- структуры с симметрией C_3 , в которой ось симметрии 3-го порядка кластера Me_5 (также имеющего форму тригональной бипирамиды) совпадает с осью симметрии 3-го порядка фуллерена, проходящей через центры двух диаметрально противоположных шестичленных циклов (рис. 6.2); данный тип структуры также формируется как в случае $\text{Sc}_5@C_{60}$, так и $\text{Y}_5@C_{60}$.

Для данных структур характерно основное дублетное спиновое состояние.

Как вне клетки фуллерена, так и внутри нее кластеры Me_5 металлов подгруппы скандия имеют форму искаженной тригональной бипирамиды, поэтому для описания их геометрии достаточно двух параметров: длин связей r и d , соответствующих боковым ребрам и ребрам при основании пирамид, образующих бипирамиду (рис. 7). Соответствующие значения представлены в табл. 8. Видно, что длина свя-

зей r уменьшается на 26–68 пм, d – может как уменьшаться (на 15–48 пм в случае $\text{Sc}_5@C_{60}$), так и незначительно увеличиваться (на 1–10 пм в случае $\text{Y}_5@C_{60}$). Следует отметить, что объем инкапсулированного кластера уменьшается по сравнению с объемом изолированного (V и V_0 соответственно, см. табл. 8) независимо от направления изменения отдельных геометрических параметров, причем, если объемы изолированных частиц значительно разнятся (5.876 \AA^3 и 7.924 \AA^3 для Sc_5 и Y_5 соответственно), то для инкапсулированных весьма близки (5.521–5.693 \AA^3).

Отрицательные значения величин энтальпии и энергии инкапсуляции для эндофуллеренов скандия указывают на потенциальную возможность их формирования путем внедрения частицы Sc_5 в клетку фуллерена в газовой фазе; в случае $\text{Y}_5@C_{60}$ ΔH_b^0 сопоставима с энергией разрыва связей в фуллерене (417 и 507 кДж/моль для r_{6-6} и r_{5-6} соответственно [16]). Таким образом, для эндофуллеренов иттрия образование соединений $\text{Y}_n@C_{60}$ с $n > 4$ нехарактерно.

Атомы скандия внутри углеродного каркаса приобретают небольшой отрицательный заряд (табл. 8), причем, если для первого из изомеров $\text{Sc}_5@C_{60}$ наиболее отрицательные заряды (-0.218 ат. ед.) имеют атомы, расположенные вдоль оси симметрии 3-го порядка инкапсулированного кластера, то для второго изомера наиболее отрицательные заряды локализованы на атомах экваториального сечения частицы Me_5 . Несмотря на направление переноса электронной плотности от углеродного каркаса в сторону металлического кластера, величина суммарной спиновой плотности на углеродном каркасе для данных соединений находится в пределах 0.127–0.363.

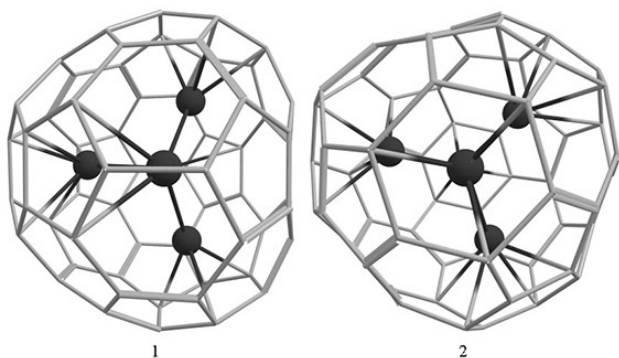


Рис. 6. Структура эндофуллеренов $\text{Me}_5@C_{60}$. Симметрия C_s (1) и C_3 (2)

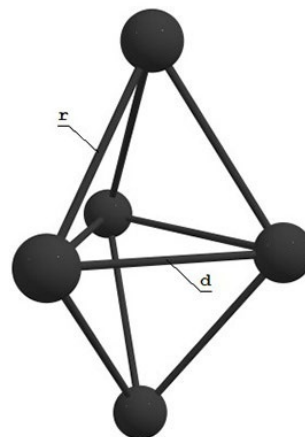


Рис. 7. Структурные характеристики частиц Me_5

Табл. 8. Расчетные характеристики эндофуллеренов металлов подгруппы скандия с пятью инкапсулированными атомами

	Sc ₅ @C ₆₀ (1)	Sc ₅ @C ₆₀ (2)	Y ₅ @C ₆₀ (1)	Y ₅ @C ₆₀ (2)
Симметрия	C _s	C ₃	C _s	C ₃
r ₀ , пм	290–296	290–296	321–327	321–327
r, пм	262–270	265–271	254–273	253–274
r–r ₀ , пм	26–28	25	54–67	53–68
d ₀ , пм	287–298	287–298	317–330	317–330
d, пм	302–346	314–326	307–336	310–331
d–d ₀ , пм	15–48	27–28	6–10	1–7
V ₀ , Å ³	5.876	5.876	7.924	7.924
V, Å ³	5.531	5.693	5.521	5.572
ΔH ⁰ , кДж/моль	3164	3175	4292	4298
ΔG ⁰ , кДж/моль	3109	3119	4251	4256
ΔH _b ⁰ , кДж/моль	–560	–549	504	510
ΔG _b ⁰ , кДж/моль	–471	–461	599	604
Q(Me), ат. ед.	–0.033	–0.079	–0.012	0.025
	–0.033	–0.090	0.059	0.051
	–0.100	–0.107	0.084	0.074
	–0.218	–0.141	0.212	0.224
	–0.218	–0.147	0.212	0.235
S(C ₆₀)	0.127	0.363	0.412	0.391

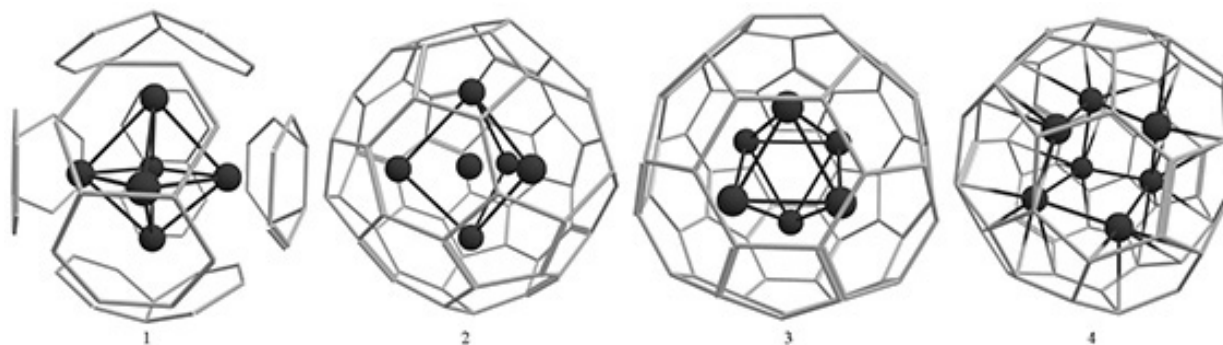
3.6. Эндофуллерены с шестью и семью инкапсулированными атомами

Как было показано ранее, для эндоэдральных производных иттрия и лантана максимальное число инкапсулированных атомов составляет 4 и 5 соответственно, образование эндоэдральных производных типа Me₆@C₆₀ и Me₇@C₆₀ характерно только для скандия. Расчет фиксирует наличие у Sc₆@C₆₀ трех типов структур:

- структуры с симметрией C_s (изомер 1), в которой кластер Me₆ имеет форму тетрагональной

бипирамиды, вершины которой располагаются напротив центров бициклических фрагментов C₁₀ в структуре фуллерена (рис. 8.1);

- структуры с симметрией C_s (изомер 2), в которой металлический кластер имеет форму тригональной бипирамиды с одним атомом металла в центре, ось симметрии 3-го порядка которой ориентирована вдоль линии, соединяющей центры двух диаметрально противоположных фрагментов C₁₂, образованных двумя шести- и одним пятичленным циклом (рис. 8.2);

**Рис. 8.** Структура эндофуллеренов Me₆@C₆₀ и Me₇@C₆₀. Симметрия C_s (1), C_s (2) и C_{3v} (3) для изомеров Me₆@C₆₀. Под (4) обозначена структура Me₇@C₆₀ с неустановленной симметрией

• структуры с симметрией C_{3v} (изомер 3), в которой металлический кластер имеет форму октаэдра, одна из осей симметрии 3-го порядка которого совпадает с осью симметрии 3-го порядка фуллерена, проходящей через центры диаметрально противоположных шестичленных циклов (рис. 8.3).

Кластер Sc_6 в газовой фазе имеет форму пентагональной бипирамиды, лишенной одного из атомов, лежащих в экваториальной плоскости. Ввиду больших различий в геометрии изолированного и инкапсулированных кластеров сопоставление их геометрических параметров не имеет смысла, поэтому в данном разделе ограничимся только сравнением объемов соответствующих частиц. Из данных, представленных в табл. 9, видно, что для всех соединений $Sc_6@C_{60}$ характерна деформация металлического кластера в процессе инкапсуляции, сопровождающаяся уменьшением его объема. Для 1-го и 3-го изомеров $Sc_6@C_{60}$ объем частицы Sc_6 внутри клетки фуллерена меньше исходного на 5–6%, для 2-го изомера этот эффект выражен в значительно большей степени, объем инкапсулированного кластера меньше объема изолированного на 31%. Следует отметить, однако, что в структуре, характерной для данного изомера, центральный атом скандия оказывается сближен с атомами, формирующими тригональную бипирамиду, на расстояние 195–202 пм, что 86–93 пм меньше удвоенного ковалентного радиуса скандия (288

пм), а расстояние между самими этими атомами достигает 371 пм, т. е. превышает удвоенный ковалентный радиус скандия на 83 пм. Ввиду значительных напряжений в структуре образование такого соединения оказывается термодинамически невыгодным, о чем свидетельствует сильно положительное значение энтальпии и энергии инкапсуляции (693 кДж/моль, см. табл. 9). Для 1-го и 3-го изомеров $Sc_6@C_{60}$ эта величина принимает отрицательные значения, что указывает на потенциальную возможность формирования соответствующих структур в результате внедрения частиц Sc_6 в клетку фуллерена в газовой фазе. Атомы металла внутри углеродного каркаса приобретают небольшие отрицательные заряды в пределах -0.261 — -0.053 ат. ед.

Добавление одного атома скандия к частице Sc_6 в газовой фазе приводит к формированию кластера Sc_7 , имеющего форму правильной пентагональной бипирамиды. В инкапсулированном состоянии, однако, симметрия данного кластера нарушается, и он приобретает форму деформированного куба, лишенного одной из вершин (рис. 8.4). Искажения углеродного каркаса при этом оказываются настолько значительными, что структуре $Sc_7@C_{60}$ вообще невозможно приписать ту или иную группу симметрии; анализ элементов симметрии указывает на группу C_2 , в которой ось симметрии второго порядка лежит в одной плоскости с диагональю «куба» и проходит через его ребро, как на наи-

Табл. 9. Расчетные характеристики эндофуллеренов металлов подгруппы скандия с шестью и семью инкапсулированными атомами

	$Sc_6@C_{60}$ (1)	$Sc_6@C_{60}$ (2)	$Sc_6@C_{60}$ (3)	$Sc_7@C_{60}$
Симметрия	C_s	C_s	C_{3v}	-
$V_0, \text{Å}^3$	9.311	9.311	9.311	15.254
$V, \text{Å}^3$	8.818	6.410	8.725	9.184
$\Delta H^0, \text{кДж/моль}$	3723	4591	3752	4578
$\Delta_f G^0, \text{кДж/моль}$	3673	4541	3702	4530
$\Delta H_b^0, \text{кДж/моль}$	-176	693	-146	599
$\Delta G_b^0, \text{кДж/моль}$	-76	792	-47	705
$Q(\text{Me}), \text{ат. ед.}$	-0.261	-0.738	-0.203	-0.328
	-0.156	-0.579	-0.190	-0.206
	-0.130	-0.563	-0.124	-0.152
	-0.114	-0.491	-0.100	-0.056
	-0.114	-0.474	-0.054	-0.019
	-0.084	3.328	-0.053	0.002
				0.014
$S(C_{60})$	-	-	-	0.197

более адекватно описывающую структуру эндофуллерена, однако погрешность в данном случае составляет 16.7 %.

Кластер Sc_7 оказывается сильно сжат внутри углеродного каркаса, его объем в инкапсулированном состоянии на 40 % меньше, чем в изолированном (см. табл. 9); связи между атомами металла имеют длину 230–267 пм, что на 21–58 пм меньше удвоенного ковалентного радиуса скандия. Для данной структуры величины энтальпий и энергий инкапсуляции принимает положительное значение (599 кДж/моль), что указывает на невозможность формирования эндофуллерена $Sc_7@C_{60}$ путем внедрения металлического кластера внутрь углеродного каркаса в газовой фазе. Таким образом, для скандия нехарактерно образование эндоэдральных производных $Me_n@C_{60}$ с $n > 6$.

4. Заключение

Анализ структурных и термодинамических характеристик эндофуллеренов металлов подгруппы скандия позволяет выявить ряд закономерностей, проявляющихся при увеличении числа инкапсулированных атомов. Так, теоретический предел, при котором образование эндоэдральной структуры $Me_n@C_{60}$ путем внедрения частицы Me_n в клетку фуллерена остается возможным с точки зрения термодинамики, составляет $n = 6$ для скандия, 4 для иттрия и 3 для лантана. При этом наиболее стабильными являются производные, в которых внутри углеродного каркаса заключен двухатомный (в случае скандия – трехатомный) кластер металла, в моделях эндофуллеренов с более крупными инкапсулированными кластерами наблюдаются значительные деформации как каркаса фуллерена, так и частицы Me_n .

Для эндофуллеренов металлов подгруппы скандия характерно перераспределение электронной плотности между двумя частями формирующейся структуры, однако направление переноса и степень выраженности данного эффекта зависит от числа инкапсулированных атомов. По мере возрастания числа атомов металла в структуре эндофуллерена происходит уменьшение суммарного заряда на инкапсулированном кластере: в эндофуллеренах $Me@C_{60}$ – $Me_3@C_{60}$ атомы металла имеют положительный заряд, в $Me_4@C_{60}$ отдельные атомы приобретают небольшие по абсолютной величине отрицательные заряды, для структур $Me_5@C_{60}$ – $Me_6@C_{60}$ характерно наличие на атомах металла только отрицательного заряда.

С увеличением числа инкапсулированных атомов в структуре эндофуллерена наблюдается также значительное снижение величины суммарной спиновой плотности на углеродном каркасе для структур в основном дублетном спиновом состоянии, что ограничивает возможность использования эндофуллеренов, содержащих больше одного инкапсулированного атома, в качестве контрастирующих агентов для ЯМР-томографии.

Благодарности

При выполнении данной работы были использованы вычислительные ресурсы Суперкомпьютерного центра Воронежского государственного университета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F., Smalley R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*. 1985;318(6042): 162–163. DOI: <https://doi.org/10.1038/318162a0>
2. Kratschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R. Solid C60: a new form of carbon. *Nature*. 1990;347(6291): 354–358. DOI: <https://doi.org/10.1038/347354a0>
3. Buchachenko A. L. Compressed atoms. *J. Phys. Chem. B*. 2001;105(25): 5839–5846. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp003852u>
4. Koltover V. K., Bubnov V. P., Estrin Y. I., Lodygina V. P., Davydov R. M., Subramoni M., Manoharan P. T. Spin-transfer complexes of endohedral metallofullerenes: ENDOR and NMR evidences. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003;5(13): 2774–2777. DOI: <https://doi.org/10.1039/b302917d>
5. Raebiger J. W., Bolskar R. D. Improved production and separation processes for gadolinium metallofullerenes. *J. Phys. Chem. C*. 2008;112(17): 6605–6612. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp076437b>
6. *Gaussian 09, Revision D.01*. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven,

- K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016. Режим доступа: <http://gaussian.com/g09citation>
7. Neese F. The ORCA program system. *WIREs Computational Molecular Science*. 2012;2(1): 73–78. DOI: <https://doi.org/10.1002/wcms.81>
8. Laikov D. N., Ustyniuk Y. A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing. *Russian Chemical Bulletin*. 2005;54(3): 820–826. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11172-005-0329-x>
9. Chandrasekharaiyah M. S., Gingerich K. A. Chapter 86 Thermodynamic properties of gaseous species. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 1989;12: 409–431. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0168-1273\(89\)12010-8](https://doi.org/10.1016/s0168-1273(89)12010-8)
10. Kohl F. J., Stearns C. A. Vaporization thermodynamics of yttrium dicarbide–carbon system and dissociation energy of yttrium dicarbide and tetracarbide. *J. Chem. Phys.*, 1970;52(12): 6310–6315. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1672942>
11. Gingerich K. A., Nappi B. N., Pelino M., Haque R. Stability of complex dilanthanum carbide molecules. *Inorganica Chimica Acta*. 1981;54: L141–L142. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)95414-8](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)95414-8)
12. Hedberg K., Hedberg L., Bethune D. S., Brown C. A., Dorn H. C., Johnson R. D., de Vries M. S. Bond lengths in free molecules of buckminsterfullerene, C₆₀, from gas-phase electron diffraction. *Science*. 1991;254(5030): 410–412. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.254.5030.410>
13. Bethune D. S., Meijer G., Tang W. C., Rosen H. J., Golden W. G., Seki H., Brown C. F., de Vries M. S. Vibrational Raman and infrared spectra of chromatographically separated C₆₀ and C₇₀ fullerene clusters *Chem. Phys. Lett.*, 1991; 179(1–2): 181–186. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)90312-w](https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)90312-w)
14. Эмсли Дж. *Элементы*. М.: Мир; 1993. 256 с.
15. Раков Э. Г. *Нанотрубки и фуллерены*. Учебн. пособие. М.: Логос; 2006. 376 с.
16. Елецкий А. В., Смирнов В. М. Фуллерены. *Успехи физических наук*. 1993;2: 33–60. Режим доступа: <https://ufn.ru/ru/articles/1993/2/b/>

Информация об авторах

Мачнев Дмитрий Александрович, аспирант кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: machnev.dmitry@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5773-3403>.

Нечаев Игорь Владимирович, к. х. н., ассистент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: nechaev_iv@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1232-8869>.

Введенский Александр Викторович, д. х. н., профессор, профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alvved@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2210-5543>.

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., доцент, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: kozaderov@vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2998>

Поступила в редакцию 09.06.2020

Принята к публикации 15.08.2020

Опубликована онлайн 30.09.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 543.645.9

Гидратация и межмолекулярные взаимодействия в карбоновых кислотах

© 2020 В. Ф. Селеменев^а, О. Б. Рудаков^б, Н. В. Мироненко^а, С. И. Карпов^а, В. Н. Семенов^а, Н. А. Беланова^{✉а}, Л. А. Синяева^а, А. Н. Лукин^а

^аВоронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

^бВоронежский технический университет,
ул. 20-летия Октября, д. 84, Воронеж 394006, Российская Федерация

Аннотация

В настоящее время наиболее точные и надежные результаты по изучению межмолекулярных взаимодействий для низкомолекулярных соединений и их полимерных аналогов можно получить при комбинации УФ-, видимого и ИК-спектров. Однако при интерпретации результатов межмолекулярных взаимодействий в карбоновых кислотах такой комбинированный метод используется не всегда. Поэтому целью работы явилось исследование межмолекулярных процессов в карбоновых кислотах и их гидратационных свойств методами УФ-, видимой и ИК-спектроскопии.

В работе представлены результаты исследований межмолекулярных взаимодействий и гидратации в карбоновых кислотах методами УФ-, видимой и ИК-спектроскопии, микроскопической методики кривых набухания/сжатия гранул сорбентов со слабокислотными –COOH-группами в реакциях обмена $R-COOH+NaOH \leftrightarrow R-COO^-Na^++H_2O$. Установлено, что в димерах воды наблюдается Н-связь, обусловленная кулоновской, обменной, переноса заряда, поляризационной, дисперсионной составляющими для полной энергии водородных связей. Апробированы формулы для расчета энергии Н-связи, энтальпии, силовых постоянных Н-связи и ОН-связи, удлинения ковалентной связи. Предложена формула для расчета расстояния $R_{CH_2...O}$ длины Н-связи между донором и акцептором протона по данным валентных колебаний в ИК-спектрах карбоновых кислот. Уточнены характеристические частоты валентных и деформационных колебаний отдельных Н-связей и функциональных групп в жирных кислотах. Впервые подтверждена возможность образования 5-ти и 6-ти членных циклов, обусловленных образованием Н-связей между CH_2 -группами цепи и –COOH-концевыми группами карбоновых кислот.

Установление электронных и колебательных характеристических частот в УФ- и ИК-спектрах использовано для определения межмолекулярных взаимодействий в ионитах КБ-2 и КБ-4. Микроскопический и микрофотографический способы исследования набухания отдельных гранул карбоксильных катионитов позволили зафиксировать наличие внешней оболочки $R-COO^-...Me^+$ и внутренней оболочки $R-COOH$ при реакциях обмена: $R-COOH+Me^++OH^- \leftrightarrow R-COO^-...Me^++H_2O$.

Ключевые слова: УФ-спектроскопия, ИК-спектроскопия, спектроскопия в видимой области, карбоновые кислоты, межмолекулярные процессы.

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020-2022 годы, проект № FZGU-2020-0044.

Для цитирования: Селеменев В. Ф., Рудаков О. Б., Мироненко Н. В., Карпов С. И., Семенов В. Н., Беланова Н. А., Синяева Л. А., Лукин А. Н. Гидратация и межмолекулярные взаимодействия в карбоновых кислотах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(3): 373–387. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2998>

✉ Беланова Наталья Анатольевна, e-mail: belanovana@mail.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Оценка аналитического метода всегда должна учитывать три важнейших критерия – правильность, чувствительность и стоимость. К сожалению, в современном индустриальном мире далеко не все и не всегда осознают, что без аналитической химии вряд ли удастся совместить важнейшие критерии оценки технологических решений в производстве. Ведь аналитика из разряда первоначально вспомогательной дисциплины вырастает до уровня всесторонне востребованной междисциплинарной отрасли, что говорит о воссоздании аналитической химии как науки.

Большую часть сведений о строении исходных компонентов и физико-химических свойствах целевого продукта можно получить с использованием спектроскопии. Следовательно, спектроскопия есть наука о взаимодействии между материей и светом. Электромагнитный спектр распространяется от обладающего огромной энергией космического излучения до рентгеновского, ультрафиолетового, видимого излучения и далее – до ИК-излучения и маломощных радиоволн [1–4]. Эмиссия γ -лучей, длина которых составляет всего 10^{-11} см, происходит в результате ядерных реакций. Рентгеновские лучи (с длинами волн 10^{-8} см) образуются в результате электронных переходов между внутренними оболочками так называемых ядерных электронов (табл. 1).

Для электронного возбуждения молекул, колебания атомов в молекулах и возбуждения вращения молекул оказывается достаточной только одна (относительно небольшая) спектральная область с длинами

волн от 10^{-1} до 10^{-6} см. Эту область УФ-, видимого и ИК-излучения именуют «оптическим спектром». При длинах волн ниже 800 нм (то есть в УФ- и видимой областях спектра) энергии излучения достаточно, чтобы вступить во взаимодействие с электронами молекул [1–3]. При этом возбуждаются только валентные электроны соединений. Причем, более сильно связанные σ -электроны (табл. 1) простых (одинарных) связей поглощают в области более коротких длин волн, чем более слабо связанные π -электроны кратных связей и n - (несвязывающие) электроны гетероатомов.

Колебания молекул для своего возбуждения требуют более низкой энергии по сравнению с УФ- и видимой областями спектра, то есть осуществляется при более длинных волнах. При этом одновременно возбуждаются вращения молекул и речь должна идти о вращательно-колебательных спектрах [1–4]. Минимальная энергия излучения требуется для вращения молекулы вокруг трех инерциальных осей x , y , z . Следовательно, при длинах волн выше 80 нм речь должна идти о вращательно-колебательно-электронных спектрах.

В настоящее время наиболее точные и надежные результаты по изучению межмолекулярных взаимодействий для низкомолекулярных соединений и их полимерных аналогов можно получить при комбинации УФ-, видимого и ИК-спектров. Однако при интерпретации результатов межмолекулярных взаимодействий в карбоновых кислотах такой комбинированный метод используется не всегда. Кроме того, ими в редких случаях учитывается влияние растворителя (сольватация и гидратация) как одного

Таблица 1. Классификация спектральных областей

Спектр	Взаимодействие	Область спектра	Длина волны
Рентгеновский спектр	Внутренние электроны	Рентгеновские лучи	0.01–1.0 нм
Электронный спектр	Электроны σ -связей (sp^3 -орбитали)	УФ в вакууме	10–190 нм
	Электроны π -связей (sp^2 -орбитали)	УФ	190–380 нм
	n -электроны (sp -орбитали)	Видимая область	380–800 нм
Колебательный спектр	Высшие гармонические колебания	Ближняя ИК	0.8–2.5 мкм
	Колебания молекул	Средняя ИК	2.5–50 мкм
Вращательный спектр	Вращение молекул	Дальняя ИК	50–500 мкм
		Микроволны	0.5–3.0 мм

σ , σ^* связывающие и разрыхляющие орбитали;
 π , π^* связывающие и разрыхляющие орбитали

из факторов, определяющих характер межмолекулярных реакций в растворах и полимерах. Поэтому целью работы явилось исследование межмолекулярных процессов в карбоновых кислотах и их гидратационных свойств методами УФ-, видимой и ИК-спектроскопии.

2. Экспериментальная часть

Исходя из задач исследования, в работе были использованы методы, широко применяемые для обнаружения тех или иных структурных образований в растворах целевых веществ с применением спектроскопии. УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV 2401. Простейшую интерпретацию спектра проводили на основе одной длины волны, при этом оптическую плотность измеряли в максимуме спектра с последующим вычислением концентрации [3–7].

Характер кинетических кривых набухания $f = V_\tau / V_n$ (V_τ, V_n – объем гранулы в момент времени τ и в исходном объеме в Н-форме) сорбентов со слабокислотными –СООН-группами служил критерием происходящих в фазе ионообменника изменений. Поэтому для изучения взаимодействия сорбента с –СООН-группами использована микроскопическая методика [8–9]. Характер кинетических кривых набухания – концентрации отдельных гранул сорбента изучался в специальных кюветах из плексигласа под микроскопом МИР-12 и МБИ-6. Размеры гранул фиксировались с точностью до ± 0.002 мм.

Инфракрасные спектры жидкостей получали непосредственно при анализе вещества либо в неразбавленном виде, либо в виде смесей с растворителями. Твердые образцы для исследований готовили в виде суспензий с маслами; в виде тонких пленок на поверхности пластинок из NaCl, KBr, CaF₂ в виде прессованных таблеток с галогенидами щелочного металла. Образцы измельчали в агатовой ступке до размеров частиц менее 0.5 мкм. Подготовку образцов для анализа проводили по методике [5] и снимали спектры на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Bruker Vertex 70 на одноходовой приставке НПВО «Platina». Наиболее распространенным способом подготовки образцов в ИК-спектроскопии считается прессование их с KBr [6–9]. Для изготовления таблеток применяли пресс-форму [6] до тех пор, пока кристаллы KBr не образуют прозрачную матрицу, в которой равномерно распределен порошок исследуемого вещества.

Зависимость энергии Н-связи ($E_{вз}$) и отдельных ее составляющих от расстояния R(O...O) представлена на рис. 1. Кривые вычислены для димера воды [10] и показывают, что на больших расстояниях доминирует кулоновская энергия ($E_{кул}$) двух соседних молекул с недеформированными электронными оболочками [2, 4].

Вблизи равновесия энергия Н-связи складывается из кулоновского ($E_{кул}$) и обменного ($E_{обм}$) вкладов [2, 4, 10], где $E_{обм}$ связана с учетом тождественности электронов взаимодействующих молекул в случае перекрывания их волновых функций.

Следует заметить, что наряду с кулоновской $E_{кул}$ и обменной $E_{обм}$, в энергию Н-связи ($E_{вз}$) вносят вклад энергия поляризационного взаимодействия ($E_{инд}$); энергия переноса заряда ($E_{пз}$), определяющая понижение энергии Н-связи в результате перераспределения электронной плотности внутри подсистемы (поляризация) и между подсистемами (перенос заряда) [2, 4, 10]; дисперсионная энергия ($E_{дисп}$), учитывающая корреляцию в трансляции электронов различных молекул. Таким образом,

$$E_{вз} = E_{кул} + E_{обм} + E_{инд} + E_{пз} + E_{дисп} + E^{(n \geq 3)}. \quad (1)$$

В зависимости от значения энергии Н-связи делятся на слабые, средние и сильные [1–7]. Образование водородной связи значительно изменяет

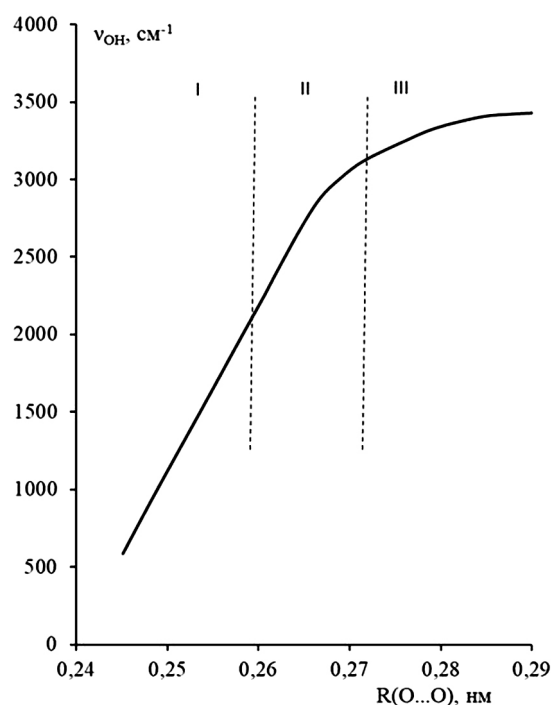


Рис. 1. Зависимость полной энергии Н-связи $E_{вз}$ и отдельных ее составляющих в димере H₂O от R(O...O) [7, 8]

свойства молекул ассоциатов $R_1A-H...BR_2$ (прежде всего группы $A...H$). Экспериментально (рис. 2, табл. 2) установлено уменьшение частоты валентного колебания связи $A-H$ ($R_1O...OR_2$) на 10–2600 cm^{-1} в зависимости от силы водородной связи.

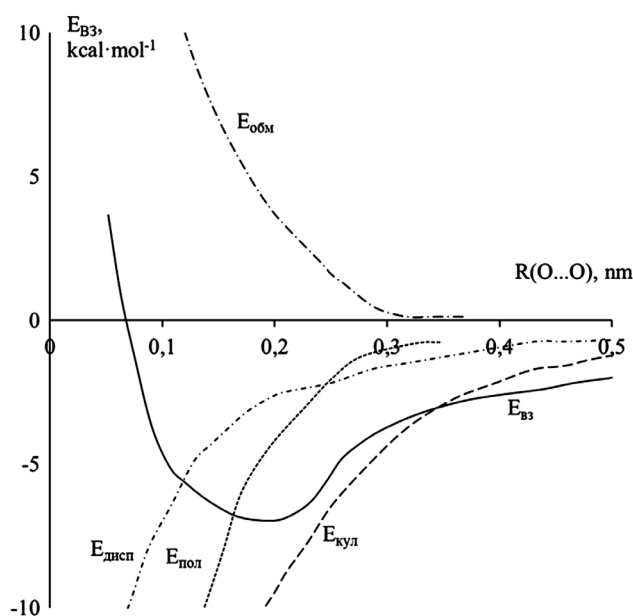


Рис. 2. Корреляция между частотой колебания связи $O-H$ и равновесным расстоянием $R_0(O...O)$ в кристаллах [8]

Необходимо отметить, что характеристические частоты поглощения групп атомов в карбоновых кислотах, полученных в [11] (табл. 3), в целом не отличаются от данных, представленных нами (табл. 4 и рис. 3, 4).

Однако результаты, приведенные в табл. 4 и рис. 3, 4, позволили обосновать отнесение валентных и деформационных колебаний к конкретным функциональным группировкам, а также предложить новые механизмы образования циклических структур с H -связями в карбоновых кислотах.

Определенные трудности в интерпретации ИК-спектров карбоновых кислот возникают в том случае, когда полосы поглощения $-COOH$ и $-CH_2$ -групп накладываются друг на друга (табл. 5). Поэтому является обоснованным предварительное сравнение УФ-спектров (рис. 3а и 4в), в которых наблюдаются электронные переходы (схема 1) с характеристическими колебаниями групп в ИК-спектрах (рис. 3а, 3б, 4б).

Из схемы 1 следует, что максимумы 2962 и 2834 cm^{-1} являются характеристическими и для $-OH$ -связей в ассоциатах с карбоксильными группами и для $-CH_2$ - в «гидрофобных» цепочках карбоновых кислот [2–6]. Кроме этого «совмещенными» полосами поглощения для $-CH_2$; $C-O$; $-OH$ в $COOH$ -группировках оказались максимумы при 1525, 1379, 1300, 1245, 960–944, 737 cm^{-1} .

Таблица 2. Формулы для расчета параметров водородного мостика по величинам смещения в ИК-спектрах

№	Параметр	Символ	Единица измерения	Формула для расчета	Источник
1	Энергия H -связи	E_H	кДж/моль	$-\Delta\nu / \nu_{OH}^0 = E_H \cdot 1.6 \cdot 10^{-2}$	[1]*
2	Энтальпия	ΔH	кДж/моль	$-\Delta H = 2.9 \cdot \Delta A^{1/2}$; $\Delta\nu = [\Delta A^{1/2}]^2 \cdot 80$	[2]
3	Силовая постоянная H -связи	K_H	cm^{-2}	$K_H = (5.5 \pm 1.2) \cdot 10^4 \cdot E_H$	
4	Силовая постоянная OH -связи	K_{OH}	cm^{-2}	$-K_{OH} = 8.63(5.5 \pm 1.2) \cdot 10^4 \cdot E_H - 12.879 \cdot 10^6$	[3, 4]
5	Длина водородного мостика	$R_{OH...O}$	Å	$\Delta\nu = 4.4 \cdot 10^5 (2.84 - R_{O...O})$	
		$R_{OH...N}$	Å	$\Delta\nu = 6.92 \cdot 10^2 (3.04 - R_{O...N})$	
		$R_{NH...O}$	Å	$\Delta\nu = 5.48 \cdot 10^2 (3.21 - R_{N...O})$	
		$R_{NH...H}$	Å	$\Delta\nu = 1.05 \cdot 10^5 (3.38 - R_{N...N})$	
		$R_{CH_2...O}$	Å	$\Delta\nu = 0.89 \cdot 10^2 (3.42 - R_{CH_2...O})$	
6	Удлинение ковалентной связи	Δr_{OH}	Å	$\Delta r_{OH} = 5.3 \cdot 10^2 \cdot \Delta\nu$	

* ν^0 для $R_{OH...O} = 3700 cm^{-1}$; ν^0 для $R_{OH...N} = 3400 cm^{-1}$ [2, 6]; ν^0 для $R_{NH...O} = 3750 cm^{-1}$; ν^0 для $R_{NH...H} = 3300 cm^{-1}$ [1, 2, 5, 6]; ν^0 для $R_{CH_2...O} = 3200 cm^{-1}$ [1, 2, 5, 6].

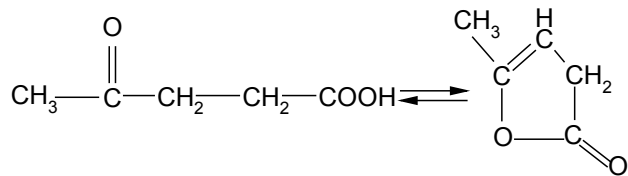
Таблица 3. Характеристические частоты поглощения групп атомов жирных кислот [2–8]

Частота колебаний ν , см^{-1}			$\Delta\nu^*$, см^{-1}	Отнесение колебаний
[7, 9, 13]	Стеариновая кислота	Олеиновая кислота		
3010 2962	– 2956	3008 –	–2; –6	$\nu =\text{CH}$ – в $\text{RCH}=\text{CHR}'$ (транс); $\text{CH}_3(\nu_{\text{as}})$
2925	– 2911	2918 –	–7; –14	$\nu_{\text{as}}^* \text{CH}_2$
2853	– 2843	2844 –	–9; –10	$\nu_s^{**} \text{CH}_3$; $\nu_s \text{CH}_2$
2726	2686	2883	–40; –43	–ОН в COOH (связанная)
1720	1698	1705	–22; –12	$\nu \text{C}=\text{O}$ в COOH
1467 1421 1400	1471 1431 1413	1472 1433 1413	4; 5; 10; 12; 13	$\delta_{\text{as}}^* \text{CH}_3$; ножн. CH_2 в цепоч. $\delta_{\text{as}} \text{CH}_2$ (ножничное); δ_{as} , если CH_2 наход. с $\text{C}=\text{O}$; CH в $-\text{C}=\text{CH}$
1375	1379	1382	4; 7	$\delta_s \text{CH}_3$; $\delta -\text{O}-\text{H}$
1300	1312	1316	12; 16	CH_2 веерные; $-\text{COOH}$ в димерах
1245–1180	1252–1182	1266–1192	Группа полос	CH_3 ; CH_2 маятниковые с неразветвленной цепью; имеющие на конце COOH -группы
1125–1120	1104	1104	–21; –21	νOH в $\text{C}-\text{O}$ группах с пяти или шестичленными циклами
935	944; 886	953; 895	9; 18	Широкие полосы неплоских δ колебаний OH в COOH
750; 720	817; 737	817; 744	67; 67	$(\text{CH}_2)_n$ -маятниковые
–	608	612		δCH в циклах

* ν , δ – валентные и деформационные колебания соответственно;

** as , s – ассиметричные и симметричные колебания соответственно.

Это затрудняет расшифровку спектров, но в то же время и несет определенный положительный эффект. Одним из примеров может служить установление формы существования левулиновой кислоты (открытой или лактонной), если в спектре найдены полосы 3260, 2970, 2930, 2870, 2850, 1720, 1705, 900 см^{-1} [7].



Для открытой структуры характеристическими являются максимумы $\text{C}=\text{O}$ в кетонной (1720 см^{-1}) и карбоксильной (1705 см^{-1}); 3260 см^{-1} (νOH) и 900 см^{-1} (δOH кислоты). Частоты 2970, 2930 см^{-1} и 2870, 2850 см^{-1} относятся к валентным колебаниям метильной CH_3 и метиленовой

CH_2 групп. Для циклической структуры должны были проявиться полосы $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ лактонная (1800–1785 см^{-1} и 1735 см^{-1} соответственно) [2–5].

Обращает на себя внимание четкое проявление группы полос поглощения 1433–1104 см^{-1} (табл. 4, схема 1), что характеризует переход от плоской конформации (ножничные δ и маятниковые γ_{r} колебания) в гидрофобных «хвостах» к неплоской конформации (веерные γ_{w} и торсионные γ_{t}) из-за «смешения» валентных колебаний ν_{s} и ν_{as} OH -полярных групп с γ_{r} и γ_{t} деформационных колебаний CH_2 -групп метиленовой цепи [3, 5, 8]. Каждый такой переход сопровождается поглощением кванта света определенного значения. Осуществление $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходов требует наибольшей энергии (схема 1), и соответствующие полосы поглощения наблюдаются в вакуумной УФ-области ($\lambda < 200 \text{ нм}$).

Таблица 4. Характеристические частоты поглощения групп атомов карбоновых кислот [2–8]

[2–8]	Частота колебаний ν , см^{-1}						Отнесение колебаний
	Уксусная кислота	$\Delta\nu$, см^{-1}	Стеариновая кислота	$\Delta\nu$, см^{-1}	Олеиновая кислота	$\Delta\nu$, см^{-1}	
3550			3583	-33			Свободная OH-группа; Связан. 2-мя H-связями (νCH_2); Связан. 3-мя H-связями (νCH_3); Связан. OH в димерах (νCH_2); OH-связанные в димерах
3005	3028	-23	3125	-120	3052	-47	
2925	2925	0	2927	-2	2918	+7	
2853	2857	+4	2843	-10	2844	-9	
2726	2686	-40	2726	0	2683	-43	
1720	1700	-20	1680	-40	1692	-28	$\nu \text{C}=\text{O}$ в COOH ; $\nu_{as} \text{COO}^-$; $\nu_{as} \text{COO}^-$
–	–	–	1600	–	1606	–	
1525	–	–	1525	0	1551	+26	
1430	1466	+33	1480	+50	1472	+42	$\nu_s \text{COO}^-$, ΔCH_2 ножничн. в цепочках, если CH_2 соседствует с $\text{C}=\text{O}$ или $\text{C}=\text{CH}=\text{CH}_2$
	1438	+8	1400	-30	1435	+5	
1375*	1350	+25	1379	-4	1380	-5	δCH_3 в димерном кольце; γ_w веерные; $-\text{COOH}$ в димерах; $Q = \nu \text{C}-\text{O}$; δCH_2 крутильное в димерном кольце $\gamma_r \text{CH}_2$ с неразветвл. цепью с COOH концевыми
1300	1300	0	1320	-20	1305	-5	
1245	1266	-21	1263	-18	1238	+7	
1192	1192	0	1195	-3	1192	0	
1125	1104	-21	1104	-21	1104	-21	νOH в C-OH-группах с 5-ти или 6-ти членными циклами
940	940	0	926	+14	953	-13	Любая OH-группа; γ_t крутильные в димерном кольце; плоские валентные колебания $Q(\text{C}-\text{C}) = \nu_s$ маятник; $\gamma_r \text{CH}_2$ метилен. цепи
750	744	+6	728	+22	756	-6	γOCO ; γCCC ; γOCC в димерн. кольцах карбоновых кислот
646	642	+4	636	+10	638	+8	

Обозначения колебаний:

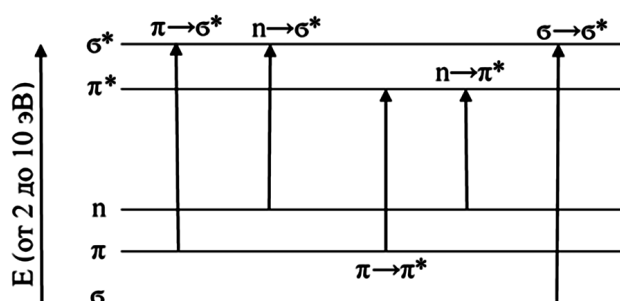
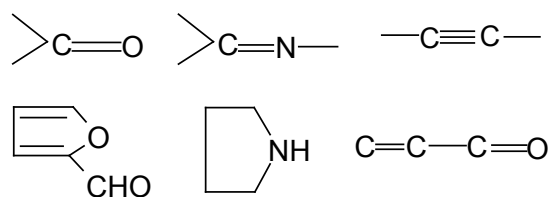
 $Q = \nu_s; \nu_{as}$ – валентные симметричные и антисимметричные; $\delta_s; \delta_{as}$ – деформационные ножничные симметричные и антисимметричные; $\gamma_w; \gamma_t; \gamma_r$ – веерное, крутильное и маятниковое; Δ – деформационные колебания скелета цепи; $\nu \text{C}=\text{O}=\nu \text{C}-\text{O}=\nu \text{OCO}$; νOCC ; νCCC – колебания в димерном кольце; γOCC ; γCCC – неплоские колебания в вытянутой цепи*переход от плоской к неплоской конформации из-за смещения νOH полярного колебания с γ_t и γ_r в метиленовой цепи групп $-\text{CH}_2-$.

Схема 1

Поглощение света в видимой и поглощение УФ-света в ближней ультрафиолетовой об-

ласти является доказательством π - и n -электронного состояния. Такие функциональные группы как:

называются хромоформными и являются причиной поглощения в УФ-области [2–6].

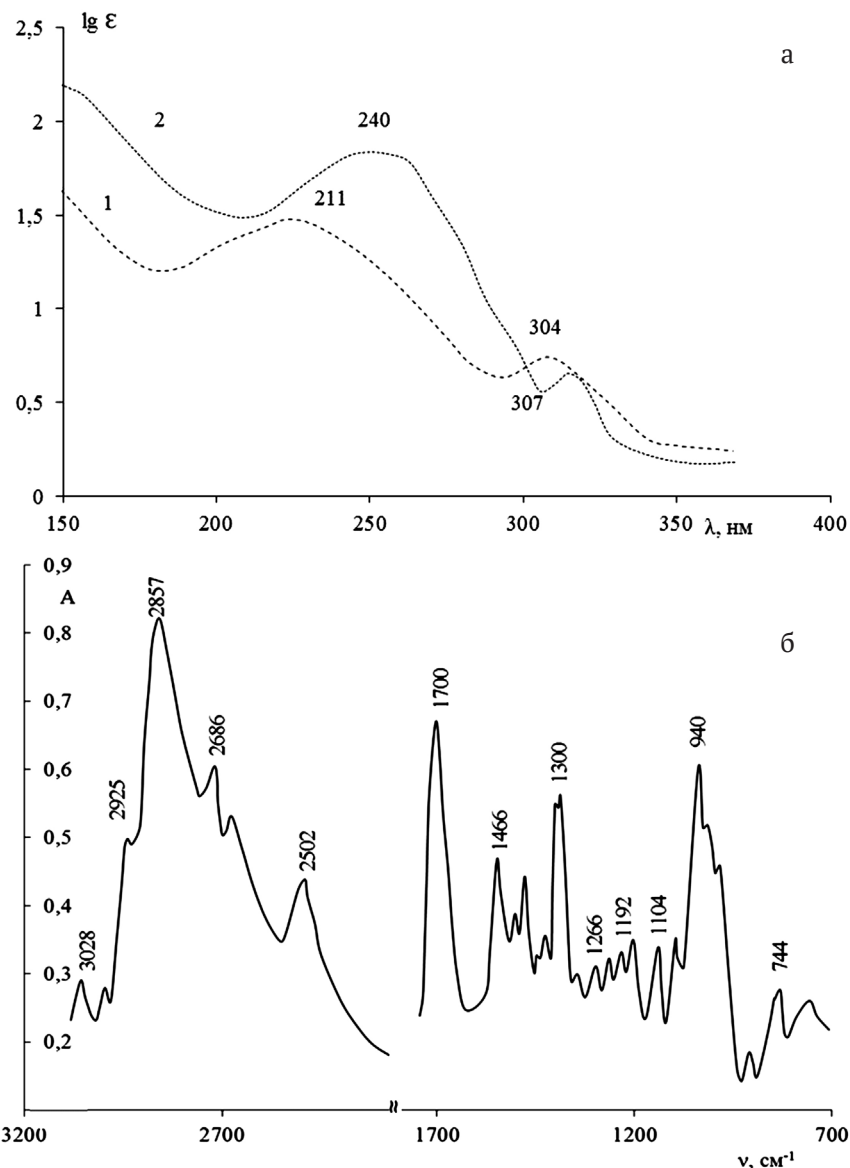


Рис. 3. УФ- (а) и ИК-спектры (б) уксусной (1) и олеиновой кислот (2)

Следует отметить, что подобные переходы являются одной из причин образования димеров не только концевыми группами –COOH (схема 2):

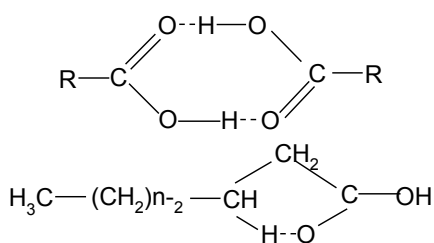


Схема 2

но и появлением 5-ти членных циклов за счет возникновения водородных связей между метильными CH₂-группами гидрофобных цепочек и кислородом карбоксильных групп [2, 3, 11]:

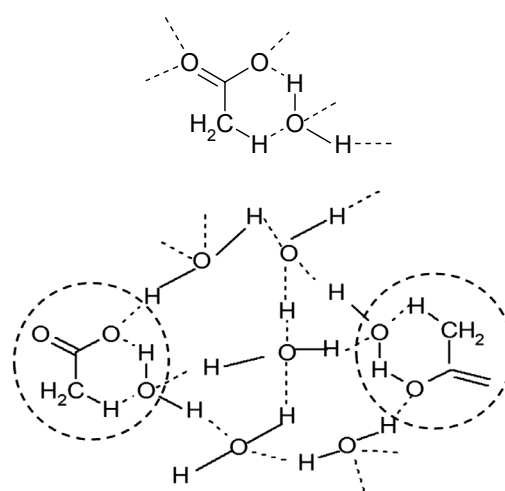


Схема 3

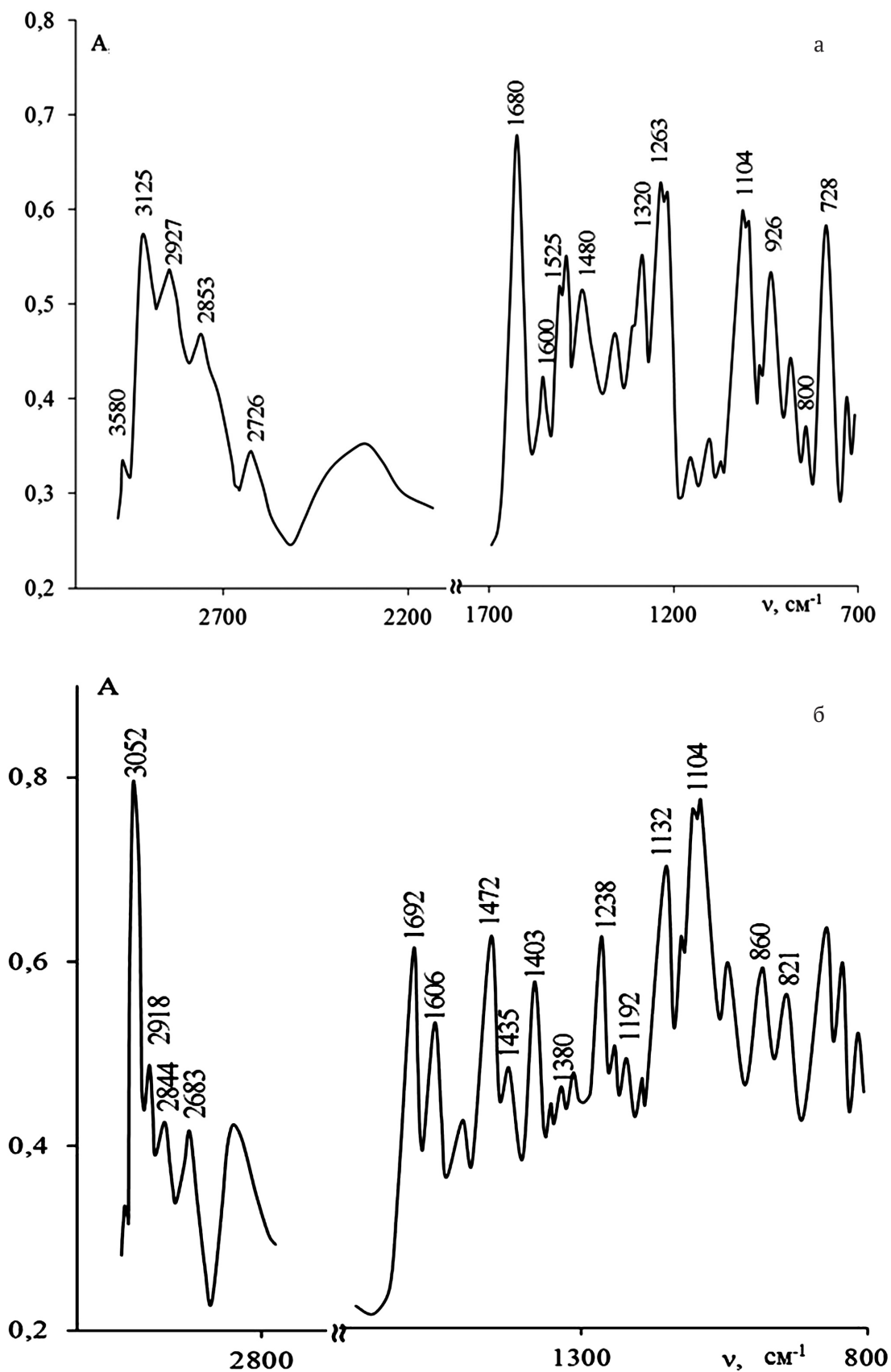


Рис. 4. УФ- и ИК-спектры стеариновой (а) и олеиновой (б) кислот. УФ-спектры стеариновой (1) и олеиновой (2) кислот (в)

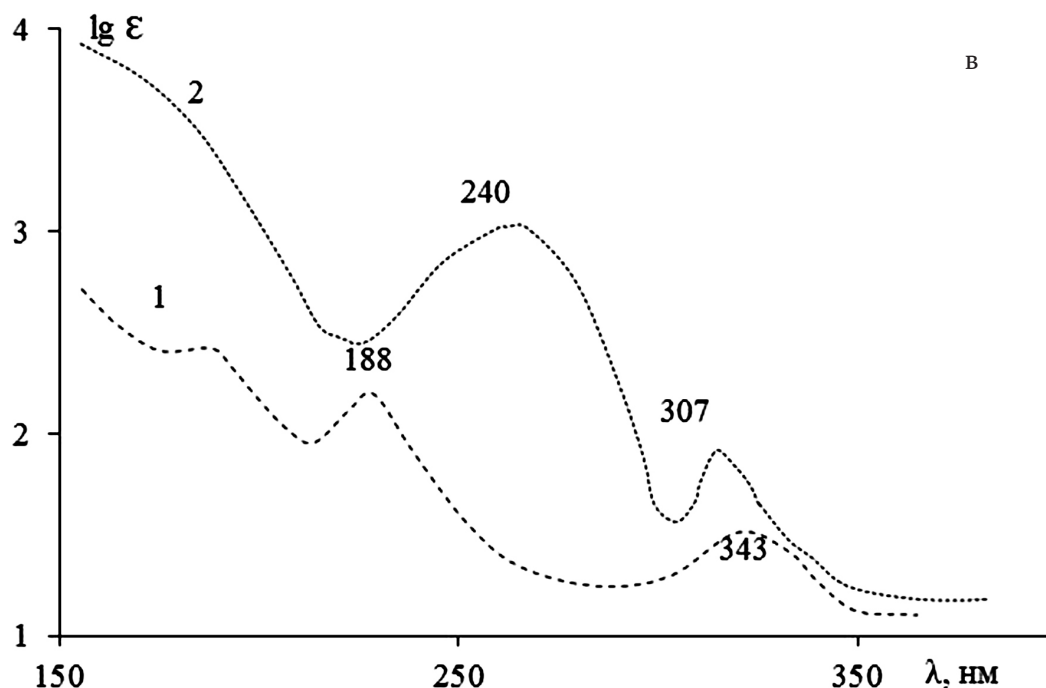
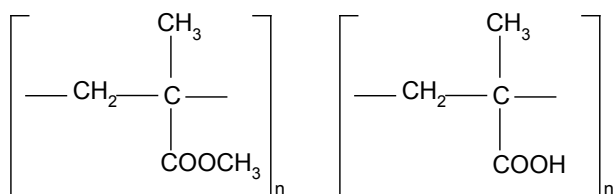


Рис. 4. Окончание

о чем свидетельствуют пики 1192, 1104, 940, 744, 638 см^{-1} . Интенсивные полосы 182 нм ($n \rightarrow \sigma^*$ переходы), 240 нм ($\pi \rightarrow \pi^*$ переходы), 305–343 нм ($n \rightarrow \pi$ переходы). УФ-спектры карбоновых кислот (рис. 3а, 4б) свидетельствуют о возможном образовании циклических структур в растворах и подтверждают правильность их структуры (схема 2 и 3), предложенной по данным ИК-спектроскопии. Таким образом, одновременное использование данных УФ- и ИК-спектроскопии по межмолекулярным взаимодействиям карбоновых кислот в растворах весьма эффективно.

УФ- и ИК- спектроскопия могут быть широко использованы в экспериментах не только с мономерами, но и с полимерами, содержащими в структуре карбоксильные группы [3–6]. Наиболее интересным примером этого класса полимеров является полиметилметакрилат и полиметакриловая кислота:



В ИК-спектрах полиметакриловой кислоты полосы при 1750 и 1700 см^{-1} относят к колебаниям карбонила в мономерных и димерных груп-

пах, а полосы при 3540 и 2650 см^{-1} к колебаниям свободных и связанных гидроксильных групп [3, 5, 6]. Максимумы 1490 и 1460 см^{-1} свидетельствуют о наличии σ_s и σ_{as} (деформационных колебаний) метильной группы $=\text{CH}_2$. В спектрах сополимеров метакриловой кислоты с акрилонитрилом наблюдается изменение в положении полос при 1263 и 1167 см^{-1} , вызванных колебаниями С–О-связи [4, 5, 11].

В ИК-спектрах синдиотактического полиметилметакрилата выделяется группа полос в области 3460–2835 см^{-1} , вызванная колебаниями свободных и связанных гидроксильных групп [3, 5, 6, 9]. Следует заметить, что максимумы 2948–2835 см^{-1} характеризуют также колебания метильных и метиленовых групп [3, 6, 7] (табл. 6). Многообразие полос 1270, 1240, 1190, 1172, 1163 см^{-1} объясняется внутримолекулярными взаимодействиями, так как мультиплет наблюдается и в спектре разбавленных растворов, то есть при отсутствии межмолекулярного взаимодействия.

Как и в случае с мономерами карбоновых кислот для полиметилметакрилата четко проявляются максимумы 1430–910 см^{-1} , свидетельствующие о переходе плоской конформации (ножничные ρ_s - и маятниковые γ_r -колебания) в гидрофобных «хвостах» к неплоской конформации (веерные γ_w и крутильные γ_t -колебания) из-за «смещения» валентных колебаний ν_s и ν_{as} полярных групп с γ_r - и γ_t -деформационных ко-

Таблица 5. Отнесение близких полос поглощения –COOH– и –CH₂– групп в ИК-спектрах карбоновых кислот

Колебания COOH-групп ν , см ⁻¹	Колебания CH ₂ -групп ν , см ⁻¹
3580 – OH свободная	
3028 – OH с двумя Н-связями	3008 =CH в RCH=CHR' (транс)*
2962 – OH с тремя Н-связями	2962 ν_{as} CH ₂
2843 – OH в димерах	2843 ν_s CH ₂
1700 – C=O в COOH-группах	
1525 – C=O в COO ⁻ -группах	1480 Δ CH ₂ рядом с C=O
1379 – C-O в димерах	1375 σ C ⁺ H ₃ в димерном кольце
1300 – COOH в димерах	1300 γ_w CH ₂ веерные в кольце
1245 – C-OH в димерном кольце	1245 γ_t крутильные в кольце
1104 – C-OH в 5-ти членных циклах	1122 γ_r – маятниковые рядом с COOH
944 – OH групп в COOH	960 $\gamma_w, \gamma_t, \gamma_r$ в димерном кольце
737 – OCC в димерном кольце	638 $\gamma_{OCO}; \gamma_{CCO}$ в димерах с COOH

Отнесение колебаний:

$Q = \nu_s; \nu_{as}$ – валентные симметричные и антисимметричные;

$\phi = \rho = \sigma_s; \sigma_{as}$ – деформационные ножничные симметричные и антисимметричные;

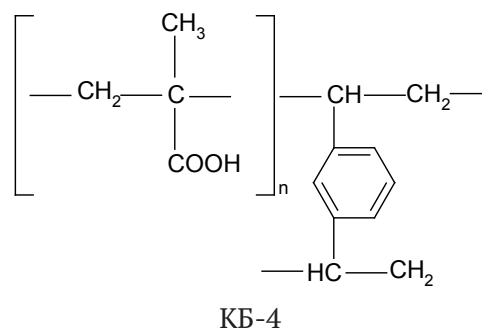
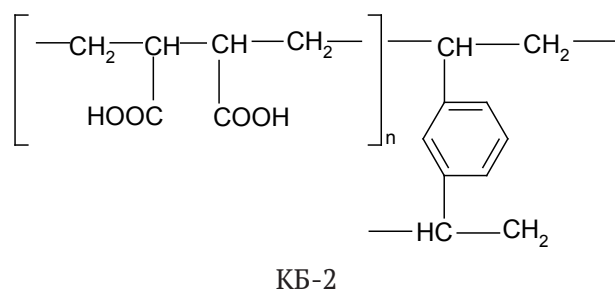
$\gamma_w; \gamma_t; \gamma_r$ – веерное, крутильное и маятниковое;

Δ – деформационные колебания «скелета» цепи;

$\nu C=O=q=QC=O; \gamma_{OCO}; \gamma_{OCC}; \gamma_{CCC}$ – колебания димерного кольца; неплоских колебаний с полностью вытянутой цепью.

колебаний CH₂-групп метиленовой цепи (рис. 5, табл. 6) [3, 5, 8, 9]. Таким образом, в полиакрилатах и полиметилметакрилатах образуются димерные кольца за счет внутримолекулярных взаимодействий, и наблюдаются переходы в цепи полимеров от плоской конформации к неплоским структурам.

Микроскопический и микрофотографический методы изучения полимеров с карбоксильными функциональными группами являются дополнительными способами визуализации процессов набухания и сжатия (контракции) карбоксильных сорбентов в процессах их контакта с водными растворами [13, 14]. Объектами исследования явились карбоксильные катиониты КБ-2×2 и КБ-4:



Как следует из рис. 5б ИК-спектры этих сорбентов близки (в области колебаний карбоксильных групп, образования димеров, внутримолекулярных Н-связей) ИК-спектрам полиметилметакрилатов (рис. 5а). Отличия наблюдаются в области колебаний, характеризующих наличие дивинилбензола: 1310, 1053, 922, 896, 700 см⁻¹.

Микроскопический метод исследования набухания отдельных гранул карбоксильных катионитов позволил установить по виду кинетических кривых изменения объема и диаграммам набухания, что слабокислотные ионообменники имеют минимальный объем в Н-форме по сравнению с солевыми формами (рис. 6). Этот эффект объясняется возникновением ассоциатов

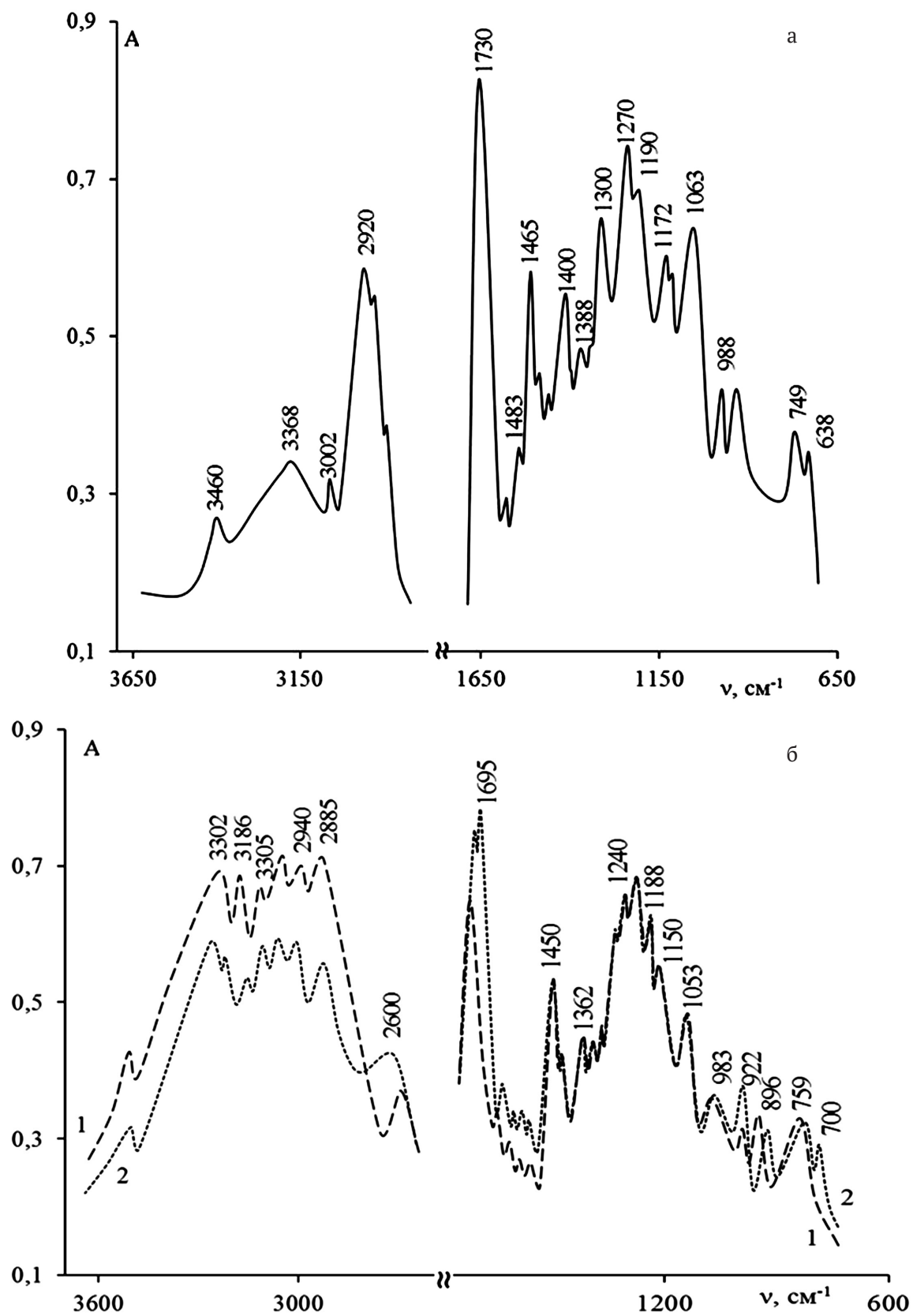


Рис. 5. ИК-спектры полиметилметакрилата (5а) КБ-2 и КБ-4 (5б); (1 – КБ-2; 2 – КБ-4)

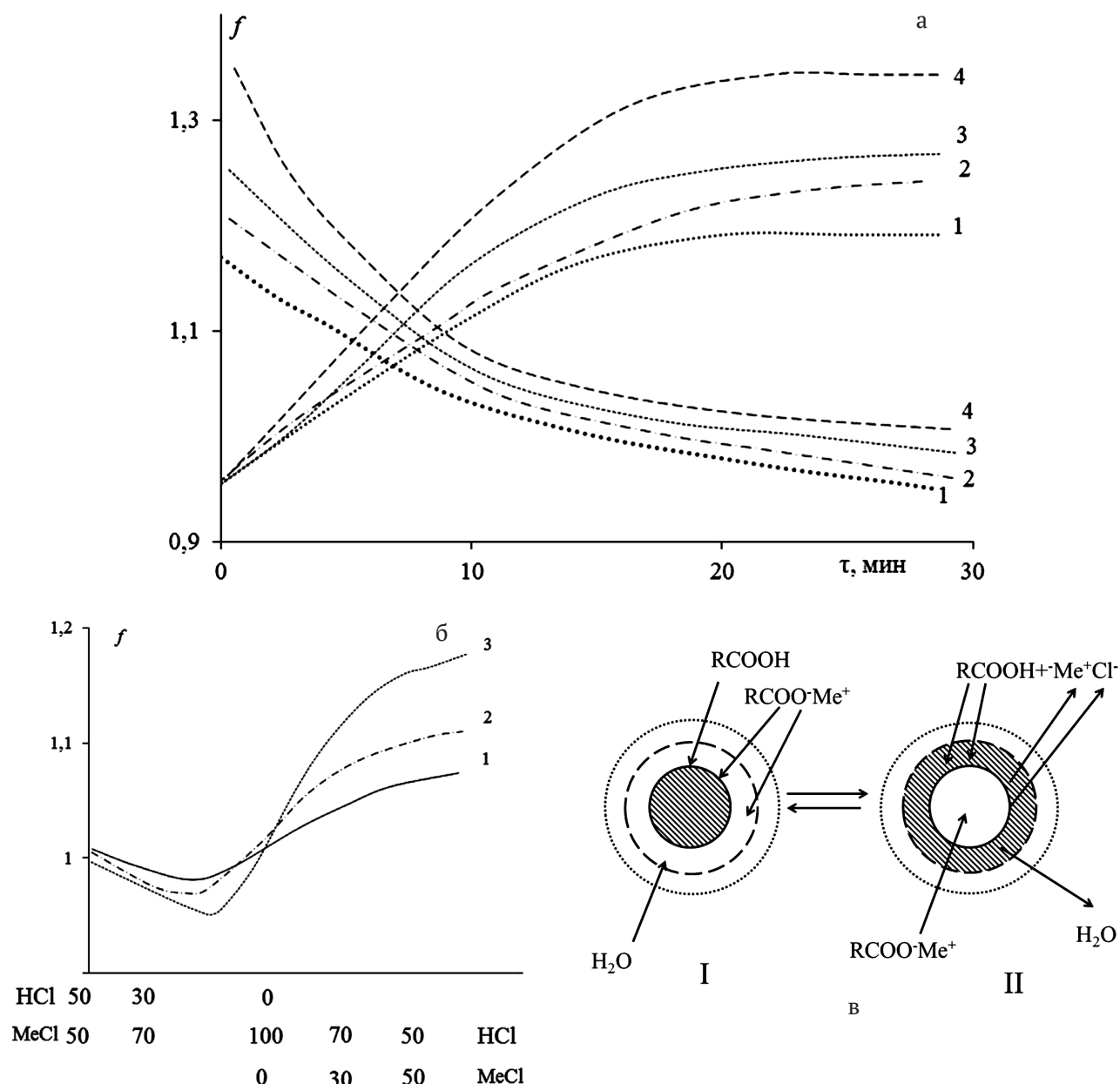
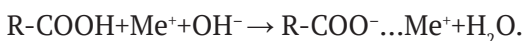


Рис. 6. Кривые набухания катионита КВ-2 (а), изменение объема гранул катионита КВ-4 (б) и схема процессов обмена RCOOH+MeOH (I) и RCOOMe+HCl (II) (в): 1 – R-COOH; 2 – R-COOLi; 3 R-COONa; 4 R-COOK $f = V_{\tau} / V_n$, где V_{τ} , V_n – объем гранулы в момент времени τ и исходном объеме в H-форме соответственно

в виде димерных циклов с участием метильных -CH₂-групп и за счет $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в бензольных циклах в образовании внутримолекулярных H-связей [1–6, 15–21].

При реакции в поверхностных слоях зерна катионита карбоксильные группы ионизируются за счет реакции:



По данной реакции ионы металла нейтрализуют образовавшийся отрицательный заряд R-COO⁻. В результате в зерне карбоксильного

катионита образуются две оболочки: внешняя R-COO⁻...Me⁺ и внутренняя R-COOH (рис. 6в). Реакция обмена сопровождается набуханием гранулы. Количество воды, переносимое ионами в реакции, недостаточно для гидратации катионита в солевой форме, что приводит к дополнительному внедрению воды в сорбент из внешнего раствора (рис. 6в) [15–19].

При переходе R-COO⁻ + Me⁺ + H⁺ + Cl⁻ → R-COOH...Me⁺ + Cl⁻ на первых стадиях обмена группы -COO⁻, расположенные на поверхности

Таблица 6. ИК-спектр полиметилметакрилата

Волновое число, см ⁻¹	Колебания
3460	Свободные ОН-группы; 2 (ν C=O)
3368	Связанные ОН-группы; ν _{ас} CH ₂ + ν _с (CH ₃ -O)
3002	ν _с (CH ₃ -O) + ν _{ас} (L-CH ₃) + ν _с (L-CH ₃) + ν _{ас} (CH ₂)
2920	Комбинационный тон, связанный с CH ₃ в сложноэфирной группе
2835	То же
1730	ν C=O в COO ⁻ -группах
1483	δ _{ас} (CH ₃ -O); Δ CH ₂ рядом с C=O
1465*	σ _{ас} (CH ₃ -O); Δ CH ₂ ножничные рядом с C-CH=CH ₂
1452 1438	δ (CH ₂); σ _с (CH ₃ -O);
1388	σ _с (CH ₃ -O); σ ⁺ (CH ₃) в димерном кольце
1300	γ _в веерные; -COOH в димерах
1270 1260	ν _{ас} (C-C-O); Q = ν(C-O); σCH ₂ = γ _т (CH ₂) в дим. кольце
1190	γ _р (CH ₂) маятниковые; νC-C) + σ(CH) групп
1172	σ _с в сложных эфирах (внутримолекулярное)
1150	ν(C-C) смешаны с деформ. колебаниями σCH
1063	То же
988 967	ν _с (C-O-C) = γ _р (CH ₃ -O) + γ _р (L-CH ₃) + γ _т в кольце; γ _р (L-CH ₃) смешаны с γ _т в димерн. кольце;
749 638	γ _р (CH ₂) смешаны с ν(C-C) + σ (OCO) + ν(OCC) в димерных кольцах с COOH-группами

* ρ, γ_в; γ_т; γ_р – ножничное, веерное, крутильное и маятниковое колебание;
Δ – деформационные колебания «скелета» цепи.

гранулы, поглощают ионы H⁺ из раствора и переходят в недиссоциированную форму RCOOH. Гранула, таким образом, опять разделяется на две зоны (рис. 6в). В дальнейшем ионы H⁺ диффундируют через внешнюю оболочку к границе раздела, замещают ионы металла, которые в свою очередь удаляются из гранулы катионита. Фактически этот процесс является взаимодиффузионным ионов гидроксония и металла через слой катионита в H-форме. Процессы (II) и (I) сопровождаются сжатием и набуханием соответственно (рис. 6в) и миграцией растворителя из фазы или в фазу сорбента. Оба эти процесса сопровождаются четкой границей, которая визуализируется под микроскопом. Косвенное подтверждение процессов I и II получило вычисление удлинения ковалентных связей $r(A-H)$ как функции $R(A...B)$ для связей $R(O...O)$ $R(O...N)$; $R(N...O)$; $R(N...N)$ и $R(CH_2...O)$ по данным ИК-спектроскопии (рис. 7). Каждая из кривых получена путем смещения кривой 1 (рис. 7) в гори-

зонтальном направлении в соответствии с поправкой на Ван-дер-Ваальсовы радиуса $[R_{\text{экрб}}(O...O) = R_{\text{экрп}}(A...B) + 2r_{\nu}(O) - r_{\nu}(A) - r_{\nu}(B)]$; (2)
 $[r_{\text{выч}}(A-H) = r_{\text{экрб}}(O-H) + r_c(A) - r_c(O)]$,
где r_{ν} Ван-дер-Ваальсов радиус, r_c – ковалентный радиус.

В вертикальном направлении это смещение учитывает поправку на ковалентные радиусы. С учетом процессов (2) получено уравнение для расчета $R(CH_2...O)$, исходя из значений смещения полосы Δν:

$$\Delta\nu^\circ \text{ для } R(CH_2...O) = 3200 \text{ см}^{-1};$$

$$\Delta\nu = 0.89 \cdot 10^5 (3.42 - R_{CH_2...O}).$$

Подобные взаимодействия с образованием H-связи между гидрофобными СН-группами и гидрофильными C=O; N-H; C≡N (в ацетиле); S-H были отмечены ранее [2, 4], что требует пояснения самого термина «гидрофобные взаимодействия – боящиеся воды». Термин «гидрофобные взаимодействия» был введен для описа-

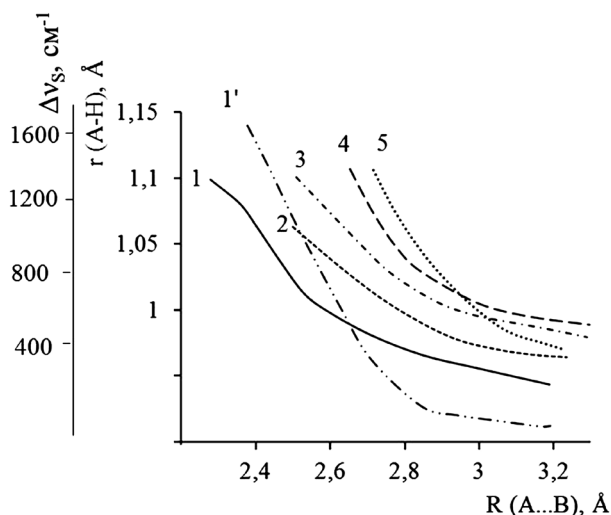


Рис. 7. Вычисленные значения ковалентных связей r (A-H) как функции R (A...B) для ассоциатов: 1 – $R(O...O)$; 2 – $R(O...N)$; 3 – $R(N...O)$; 4 – $R(N...N)$; 5 – $R(CH_2...O)$. Кривые 1' отражают зависимость между $R(O...O)$ и $\Delta\nu_s$.

ния совместного влияния взаимодействий Лондона (дисперсионные силы за счет мгновенных дипольных моментов в атомах); сил Ван-дер-Ваальса (ориентационный, индукционный эффекты и стерическое отталкивание); а также водородных связей на процессы, происходящие в водных растворах [1, 2, 8]. По своей природе эти взаимодействия не отличаются от остальных межмолекулярных (нековалентных) реакций, хотя в ряде случаев и характеризуются низкими изменениями энтальпии [1, 2, 4], рассчитываемой из значений $\Delta\nu$ (кривая 1' на рис. 7). Символично, что ход кривых, отражающих зависимости для $[R(O...O)-r(A-H)]$ и для $[R(O...O)-\Delta\nu_s]$, симбатен. Это отражает правильность подходов и расчетов, представленных выше.

3. Заключение

В данной статье представлены обзор и результаты по комплексному применению УФ-, ИК- и видимой спектроскопии, а также микроскопическому и микрофотографическому способам для исследования межмолекулярных взаимодействий и гидратационных свойств уксусной, стеариновой, олеиновой кислот и карбоксилсодержащих катионитов КБ-2 и КБ-4 в реакциях обмена $R-COOH+NaOH \leftrightarrow R-COO^-Na^++H_2O$. Рассчитаны энергия водородной связи (E_H), энтальпии (ΔH), силовых постоянных Н-связи (K_H) и ОН-связи (K_{OH}), удлинение ковалентной связи (Δr_{OH}) по данным ИК-спектроскопии для межмолекулярных взаимодействий карбоновых кислот в растворах. Предложен способ расчета длины

Н-связи и $R_{CH_2...O}$ между донором (CH_2 -группы) неполярных цепей жирных кислот и акцептором (О- в $COOH$ -группах кислот) при образовании циклических структур в карбоновых кислотах.

Получены кривые набухания/сжатия гранул катионитов КБ-2 и КБ-4 с использованием микроскопического метода. Впервые описан механизм возникновения двух границ (оболочек) в гранулах карбоксильных катионитов при проведении реакции ионного обмена $R-COOH+NaOH \leftrightarrow R-COO^-Na^++H_2O$.

Установлено, что совместное применение УФ-, ИК-спектроскопии, спектроскопии в видимой области, микроскопического способа при исследовании межмолекулярных связей и гидратационных характеристик в растворах и полимерах наиболее эффективно.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Тиноко И., Зауэр К., Вэнг Дж., Паглиси Дж. *Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках*. М.: Техносфера; 2005. 743 с.
2. Пиментел Д. К., Мак-Клеллан О. Л., Мак-Клеллан О. *Водородная связь*. М.: Мир; 1964. 462 с.
3. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. *Инфракрасная спектроскопия полимеров*. М.: Химия; 1976. 472 с.
4. Беккер Ю. *Спектроскопия*. М.: Техносфера; 2009. 526 с.
5. Цундель Г. *Гидратация и межмолекулярное взаимодействие*. М.: Мир; 1972. 404 с.
6. Углянская В. А., Чикин Г. А., Селеменев В. Ф., Завьялова Т. А. *Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов*. Воронеж: ВГУ; 1989. 208 с.
7. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. *Применение ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии в органической химии*. Учеб. пособие для вузов. М.: Высш. Школа; 1971. 248 с.
8. Селеменев В. Ф., Котова Д. Л., Орос Г. Ю., Хохлов В. Ю. Процессы пересыщения и способы выделения аминокислот на ионообменниках. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013;13(5): 623–633. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/sorpchrom/article/view/1684/1740>
9. Селеменев В. Ф., Хохлов В. Ю., Бобрешова О. В., Аристов И. В., Котова Д. Л. *Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот*. Воронеж. ВГУ; 2002. 300 с.

10. Бабков Л. М., Пучковская Г. А., Макаренко С. П., Гаврилко Т. А. *ИК-спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями*. Киев: Наукова думка; 1989. 160 с.

11. Селеменев В. Ф., Назарова А. А., Синяева Л. А., Зяблов А. Н., Попов В. Н. Процессы взаимодействия с участием высших карбоновых кислот. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013;13(3): 307–312. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/sorpchrom/article/view/1647/1702>

12. Мур Р., Флик Дж. Влияние концентрации воды на механические и реостатические свойства полиметилметакрилата. В кн.: *Вода в полимерах*. М.: Мир; 1984. с. 513–527.

13. Шамрицкая И. П., Матвеева М. В. Микрофотографический метод изучения кинетики набухания ионообменных смол. *Теория и практика сорбционных процессов*. Изд.: ВГУ; Воронеж. 1971. Т. 5. с. 61–64.

14. Броейр М., Бюра Е., Фуксон А. Изменение объема при связывании воды фибриллами волос. В кн.: *Вода в полимерах*. М.: Мир; 1984. с. 304–314.

15. Штыков С. Н. Люминесцентный анализ в организованных средах. В кн.: *Проблемы аналитической химии*. М.: Наука, 2015. Т. 19. с. 121–155.

16. Erdey-Grúz T. *Grundlagen der Struktur der Materie*. Leipzig: Teubner; 1967. 498 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-663-02531-3>

17. Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. *Справочник биохимика*. М.: Мир; 1991. 543 с.

18. Морис П. *Поверхность и межфазные границы в окружающей среде. От наноуровня к глобальному масштабу*. М.: Бином. Лаборатория знаний; 2015. 540 с.

19. Беккер Ю. *Хроматография. Инструментальная аналитика: методы хроматографии и капиллярного электрофореза*. М.: Техносфера; 2009. 472 с.

20. Джатдоева А. А., Полимова А. М., Проскурнина Е. В., Проскурнин М. А., Владимиров Ю. А. Определение липидов и продуктов их окисления методом ИК-спектроскопии. *Журнал аналитической химии*. 2016, 71(6): 570–576. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0044450216060050>

21. Max J.-J., Chapados C. Infrared spectroscopy of aqueous carboxylic acids: Comparison between different acids and their salts. *J. Phys. Chem. A*. 2004;108: 3324–3337. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp036401t>

Информация об авторах

Селеменев Владимир Федорович, д. х. н., профессор, профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: common@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5061-2588>.

Рудаков Олег Борисович, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой химии и химической технологии материалов, Воронежский технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: rudakov@vgasu.vrn.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-2527-2857>.

Миرونенко Наталья Владимировна, к. х. н., ассистент кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: natashamir@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3049-6647>.

Карпов Сергей Иванович, к. х. н., доцент кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: karsiv@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8469-7236>.

Семенов Виктор Николаевич, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет, Российская Федерация; e-mail: semenov@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4247-5667>.

Беланова Наталья Анатольевна, к. х. н., ассистент кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: belanovana@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-3869-7160>.

Синяева Лилия Александровна, к. х. н., ведущий инженер кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: liliya.sinyaevavsu@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7378-346X>.

Лукин Анатолий Николаевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Российская Федерация; e-mail: ckp_49@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6521-8009>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2999>

Поступила в редакцию 05.06.2020

Принята к публикации 15.08.2020

Опубликована онлайн 30.09.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 615.453.4.014.6

Твердые лекарственные формы ноотропного действия на основе пантогама и янтарной кислоты

© 2020 Д. А. Сливкин^а, Ю. А. Полковникова^{а, б}, А. И. Сливкин^б, А. С. Беленова^б, С. Н. Суслина^а, А. А. Кащавцева^б

^аРоссийский университет дружбы народов,
ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва 117198, Российская Федерация

^бВоронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

В последние годы высокими темпами проводятся исследования, связанные с поиском и изучением механизма действия новых и применяющихся в медицине ноотропных средств. Представляют интерес исследования, связанные с поиском новых комбинированных лекарственных средств ноотропного действия на основе субстанций D-гамма-пантотената кальция и янтарной кислоты, обладающих нейрометаболическими, атигипоксическими и адаптогенными свойствами. Целью настоящего исследования являлись разработка и обоснование оптимальных составов и технологий изготовления таблеток, обладающих ноотропным действием, и стандартизация предложенных лекарственных форм, содержащих пантогам и янтарную кислоту.

Способ приготовления таблеточной смеси: все компоненты отвешивали в необходимом количестве, в ступку вносили пантогам, затем янтарную кислоту и растирали до однородного белого порошка. Прессование таблеток проводили на ручном прессе при давлении 120 мн/м². Нанесение покрытия осуществлялось на лабораторной установке псевдооживленного слоя с одной форсункой в перфорированном барабане объемом 1000 мл. Полученные таблетки оценивали согласно требованиям по Государственной Фармакопее XIII, XIV. Сравнение таблеток пантогама с янтарной кислотой, полученных методом прямого прессования и влажного гранулирования, показало, что метод прямого прессования позволяет получать таблетки с хорошими физико-механическими показателями и биодоступностью. Для количественного определения пантогама в таблетках разработаны методики, основанные на кислотно-основном титровании, спектрофотометрическом определении. Проведена валидация методики количественного определения янтарной кислоты в лекарственных формах.

На основании изучения физико-химических, технологических свойств субстанций и вспомогательных веществ обоснованы и разработаны составы и технология получения таблеток, содержащих пантогам и янтарную кислоту. Установлено, что при совместном присутствии пантогама и янтарной кислоты в таблетках происходят твердофазные взаимодействия. Разработаны методы качественного и количественного анализа лекарственных форм, содержащих пантогам, янтарную кислоту, основанные на комплексонометрическом титровании и высокоэффективной жидкостной хроматографии. Процедура валидации определения янтарной кислоты методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в разработанных лекарственных формах показала обоснованность предложенной методики.

Ключевые слова: пантогам, янтарная кислота, таблетки, комплексонометрия, высокоэффективная жидкостная хроматография, валидация.

Для цитирования: Сливкин Д. А., Полковникова Ю. А., Сливкин А. И., Беленова А. С., Суслина С. Н., Кащавцева А. А. Твердые лекарственные формы ноотропного действия на основе пантогама и янтарной кислоты. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(3): 388–396. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2999>

✉ Полковникова Юлия Александровна, e-mail: juli-polk@mail.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Сосудистые заболевания головного мозга продолжают оставаться острой медико-социальной проблемой современного общества [1–3]. Фармакологическая коррекция мозгового кровообращения является актуальной проблемой современной медицины, так как в основе значительного числа церебральных заболеваний лежат факторы сосудистого генеза, а сами заболевания сопровождаются утратой работоспособности, инвалидизацией и смертностью [4–7]. В настоящее время большое внимание фармацевтической науки и в частности фармацевтической технологии уделяется поиску и созданию лекарственных средств, повышающих устойчивость мозга и нервной системы к воздействию повреждающих факторов, улучшающих умственную деятельность, активизирующих память и процессы обучения, защищающих нейроны мозга от преждевременной нейродеградации, отодвигающих старческий склероз [8–11]. В ряду нейротропных средств очень важное место занимают ноотропные лекарственные препараты (ЛП), успешно применяющиеся при лечении психоневрологических расстройств у взрослых и детей [12–15].

К числу препаратов, применяющихся в психоневрологии, относится пантогам – кальциевая соль D-гомпантотеновой кислоты, который успешно используется как ноотропное средство в педиатрии при задержке развития, осложнённых формах олигофрении, гиперкинетических расстройствах, эпилепсии, неврозоподобных нарушениях, для лечения посттравматического синдрома и др. [16]. Нейрометаболическое действие пантогама заключается в нормализации энергетических процессов метаболизма гамма-аминомасляной кислоты в центральной нервной системе, улучшении кровообращения мозга [17]. Нейротрофическая активность связана с улучшением утилизации глюкозы, стимуляции синтеза РНК, белка, АТФ в нейронах. Нейропротекция обусловлена повышением устойчивости нервных клеток к гипоксии и ишемии, а также снижением уровня холестерина в крови [18].

К числу ноотропных лекарственных средств (ЛС) можно отнести янтарную кислоту (ЯК). Антигипоксическое действие ЯК сопряжено с её способностью интенсифицировать утилизацию кислорода тканями и восстановление НАД – зависимого клеточного дыхания. Антистрессорный и ноотропный эффект ЯК обусловлены её влиянием на транспорт медиаторных аминокислот и увеличением содержания в мозге

гамма-аминомасляной кислоты путём активации шунта Робертса. За счёт быстрого окисления ЯК сукцинатдегидрогеназой ускоряется ресинтез АТФ клетками, увеличивается концентрация восстанавливаемого глутатиона, усиливается устойчивость митохондрий к пероксидной деградации. ЯК способна существенно интенсифицировать диффузию кислорода в различные ткани, органы, стимулируя клеточное дыхание в условиях стресса и гипоксии [19]. Данное соединение проявляет также кардиотропное, антиоксидантное, детоксикационное и адаптогенное действие [20].

Уникальность фармакологических свойств пантогама и янтарной кислоты обуславливают целесообразность и перспективность разработки новых эффективных и более удобных для педиатрии лекарственных форм на их основе. Потенцирование по основным направлениям действие пантогама и ЯК на организм должно усилить фармакотерапевтический ноотропный эффект.

Целью настоящего исследования являлись экспериментальная разработка и научное обоснование оптимальных составов и технологий изготовления таблеток, обладающих ноотропным действием, и стандартизация предложенных лекарственных форм (ЛФ), содержащих пантогам и ЯК.

2. Экспериментальная часть

При создании таблеток в эксперименте использовали субстанции пантогам (производитель ФГУП «СКТБ «технолог» Минобразования России-ФСП 42-0348395903), субстанции янтарной кислоты (производитель ООО «Полисинтез», Россия-ФСП 42-0009-00), а также вспомогательные вещества, которые зарегистрированы в РФ и соответствовали по качественным показателям и количественному содержанию требованиям нормативной документации Российских и зарубежных производителей.

Способ приготовления таблеточной смеси: все компоненты отвешивали в необходимом количестве, в ступку вносили пантогам, затем ЯК и растирали до однородного белого порошка.

Нанесение покрытия осуществлялось на лабораторной установке псевдооживленного слоя с одной форсункой в перфорированном барабане объёмом 1000 мл. В качестве плёнкообразователя использовался товарный сонометр этилакрилата с метакриловой кислотой: колликут МАЕ 100 (Kollicoat МАЕ 100). После проведенных экспериментов оптимальным найден следую-

ший состав плёночного покрытия: сополимера колликут МАЕ 100 – 5 %, пропиленгликоль (пластификатор) 0.9 %, титана диоксид (фотопротектор) – 2.30 % и спирт этиловый до 100 %, вязкость $\eta_{\text{отн}} = 1.98$. В ходе эксперимента подобраны оптимальные параметры установки и процесса: величина загрузки барабана – 30 %, скорость вращения барабана – 77 об/мин, скорость подачи суспензии – 20 мл/мин, периодичность напыления раствора – суспензии – 2.0 мл через 2.5 мин, давление подачи раствора 2 кгс/см², температура вдуваемого воздуха – 75–80 °С.

Для идентификации ЛВ использована ИК-спектроскопия [21, 22]. Спектры сняты на приборе Vertex 70 фирмы Bruker. Количественное определение ЯК в таблетках проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на жидкостном хроматографе Agilent 1100, снабженном многоволновым детектором с диодной матрицей. Колонка с обращённой фазой (Zerbach Extend-c18), размер колонки 2×150 мм, сорбент с размером частиц 5 мкм [23]. Детектирование в диапазоне длин волн 190–950 нм. Температура термостатирования колонки 35±0.3 °С, объём вводимой пробы 20 мкл. Содержание ЯК рассчитывали, исходя из площадей пиков на хроматограммах рабочего стандартного образца и испытуемых ЛФ.

Технологические и биофармацевтические исследования субстанций, смесей со вспомогательными веществами проводили на базе ЦКП РУДН с использованием тестеров для определения плотности порошков (прибор Erweka «SVM 102»), тестера для определения характеристик гранулята (прибор Erweka «GT»), аналитической просеивающей машины (Retsch «AS 200»), системы распадаемости (прибор Sotax «DT-2»), прибора для контроля растворения твёрдых ЛФ (Distek «Evolution 6100»). Микробиологические исследования проводили на базе микробиологической лаборатории государственного унитарного предприятия «Воронежфармация».

3. Результаты и обсуждение

3.1. Разработка состава таблеток, содержащих композицию пантогам – янтарная кислота

Таблеточная смесь пантогама с ЯК имеют белый цвет, кисловатый вкус. Экспериментально установленные технологические свойства смеси представлены в табл. 1.

С целью разработки технологии получения таблеток-ядер пантогама с ЯК были созданы шесть модельных смесей с использованием различных комбинаций вспомогательных веществ (табл. 2).

Гранулят оценивался по оптимальным технологическим характеристикам (табл. 3). Из таблицы видно, что составы с применением 5 % крахмального клейстера, дают недостаточно прочные гранулы (отсев 27–30 %, прессуемость 42.1–50.0). Гранулят состава № 6 даёт наименьшее количество отсева, обладает лучшей сыпучестью (11.2 г/с), достаточно высокой прессуемостью (84 %).

Прессование таблеток проводили на ручном прессе при давлении 120 мн/м². Технологические характеристики полученных гранулятов и таблеток, свидетельствуют, что состав № 6 даст более прочные таблетки, обладающие оптимальной распадаемостью (10.5 мин). Средняя масса таблеток 0.20 г.

Оценивалась динамика высвобождения пантогама и ЯК из полученных таблеток состава № 6 на приборе Erweka «SVM 102». Данные по тесту «растворение» представлены в табл. 4.

Полученные таблетки соответствуют фармакопейным требованиям по ГФ XIII, ГФ XIV.

С целью сравнения качественных характеристик твёрдых лекарственных форм новой композиции, содержащей пантогам и ЯК, оптимизации составов и условий изготовления таблетированной лекарственной формы проведены исследования по разработке таблеток прямым прессованием смеси.

Таблица 1. Технологические характеристики субстанций и их смеси

Наименование измеряемого показателя	Характеристики компонентов		
	Янтарная кислота	Пантогам	Смесь пантогама и янтарной кислоты
Сыпучесть, г/см	12.2	7.8	11.58
Насыпная масса, г/см ³	0.65	0.91	0.6
Прессуемость, Н	52	Не прессуется	46
Угол естественного откоса, °	32	50	39
Остаточная влажность, %	3.1	2.2	3.7

Таблица 2. Состав модельных смесей таблеток пантогама с янтарной кислотой

Название компонента	Количество компонентов в составах на одну таблетку, г					
	1	2	3	4	5	6
Субстанции						
Пантогам	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Янтарная кислота	0.05	0.07	0.04	0.05	0.05	0.05
Наполнители						
Картофельный крахмал	0.088					0.044
Лактоза		0.068				
Маннит			0.099		0.086	0.04
Магния карбонат основной				0.088		
Связующие вещества						
*Крахмал (5 % клейстер)	0.002	0.002	0.001			
*Поливинилпирролидон (10 % водный)				0.002	0.004	0.006
Лубриканты						
Стеариновая кислота	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
Аэросил	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
Масса таблетки	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

Таблица 3. Технологические характеристики гранулятов и полученных таблеток ($x_1 n = 6$)

№ п/п	Наименование показателя	№ состава смеси					
		1	2	3	4	5	6
Грануляты							
1	Сыпучесть, г/с	8.7	8.0	9.1	10.2	10.8	11.2
2	Насыпная масса, г/см ³	0.67	0.62	0.70	0.60	0.58	0.60
3	Прессуемость, Н	58	62	53	63	78	84
4	Пористость	47.4	42.1	50.0	51.0	47.4	49.2
5	Угол естественного откоса, °	34	31	35	36	33	32
Таблетки							
6	Давление выталкивания, МН/м ²	3.2	4.0	3.1	3.8	4.1	3.5
7	Истинная плотность, г/см ³	1.67	1.52	1.48	1.40	1.42	1.40
8	Распадаемость, мин	5.5	5.0	6.5	7.0	8.5	10.5
9	Прочность на истирание, %	93.2	94.3	97.0	96.8	96.8	98.9
10	Степень сжатия	3.82	2.85	4.04	3.20	4.60	4.10

Изучение технологических свойств фармацевтических смесей, что лучшими характеристиками обладает состав № 5.

Хорошая прессуемость и сыпучесть дают возможность получения таблеток методом прямого прессования. Качество полученных таблеток

оценивалось по внешнему виду, распадаемости, прочности в соответствии с требованиями ГФ XIII, ГФ XIV (табл. 5). Полученные таблетки белого цвета плоскоцилиндрические с фаской и риской имеют массу 0.50 ± 0.05 г, по внешнему виду соответствуют требованиям ГФ XIV. По рас-

Таблица 4. Динамика высвобождения пантогама и ЯК из таблеток, покрытых оболочкой

Время, мин	Содержание пантогама, %	Содержание кислоты янтарной, %
15	30.8	28.9
22	42.8	46.2
30	60.5	65.3
37	79.0	75.4
45	99.0	98.7

Таблица 5. Технологические характеристики таблеток на основе пантогама и янтарной кислоты

№ п/п	Наименование показателя	Номер состава					
		1	2	3	4	5	6
1	Прочность на истирание, %	97.8	98.0	98.3	97.9	98.5	97.7
2	Распадаемость, мин	6.5	7.5	9.0	10.0	11.0	8.0

падаемости и прочности на истирание (табл. 6) состав № 5 обеспечивает получение таблеток с хорошими показателями. Динамика высвобождения пантогама и ЯК из таблеток состава № 5 оценивалась на приборе «вращающаяся корзина» модели РС-1. Сравнение полученных результатов (табл. 7) с данными по высвобождению действующих веществ из таблеток, покрытых оболочкой, даёт основание сделать заключение о нецелесообразности использования сложной и дорогой технологии получения таблеток пан-

тогама с ЯК с использованием метода гранулирования и последующего нанесения защитного полимерного покрытия. Метод прямого прессования позволяет получать таблетки с хорошими физико-механическими показателями и биодоступностью, но не защищёнными от агрессивного воздействия желудочного сока.

Таблетки с пантогамом и ЯК, покрытые полимерной оболочкой, были подвергнуты испытаниям в искусственном желудочном соке и в искусственном кишечном соке (табл. 8). Ре-

Таблица 6. Динамика высвобождения пантогама и янтарной кислоты из таблеток

Время, мин	Содержание пантогама, %	Содержание кислоты янтарной, %
15	31.4	27.6
22	45.2	48.3
30	59.6	63.3
37	78.0	82.7
45	98.7	98.9

Таблица 7. Результаты испытаний таблеток, покрытых кишечнорастворимой полимерной оболочкой

Наименование показателя		Требования НД	Результаты испытаний
Устойчивость к искусственному желудочному соку		Не менее 1 часа	Соответствует: 1.8 часа
Растворение в искусственном кишечном соке, %		Не менее 70	Соответствует: 89±2
Количественное содержание	Пантогам, г	0.047–0.053	0.049±0.002
	Янтарная кислота, г	0.047–0.053	0.0048±0.002
Распадаемость в искусственном кишечном соке, мин		Не более 60	28±0.5

Таблица 8. Результаты количественного определения янтарной кислоты в таблетках

Образец	Площадь S пика (S)	Содержание ЯК	
		г	%
Образец № 1	2996	0.197	98.6
Образец №2	1625	0.049	98.3

зультаты позволяют сделать вывод, что данные таблетки соответствуют требованиям ГФ XIII, ГФ XIV.

3.2. Разработка методик стандартизации таблеток

Анализ ИК-спектров показывает, что в области $1700-400\text{ см}^{-1}$ характерные максимумы лекарственной формы по интенсивности и положению на оси волновых чисел, в основном, совпадают с таковыми пантогама и ЯК, что может свидетельствовать о возможных твердофазных взаимодействиях и позволяет использовать ИК-спектроскопию для идентификации ЛВ в разработанных таблетках. Для количественного определения пантогама новой ЛФ разрабатывались несколько вариантов методик, основанных: 1) на кислотно-основном титровании раствора, полученного после высвобождения на льду жировой основы. Титрант – 0.05 М раствор трило-

на Б (ЭДТА). Полученные результаты соответствуют требованиям НД. 2) спектрофотометрическое определение, основанное на взаимодействии раствора, полученного после высаживания на льду жировой основы, с гидроксиламином и с последующим взаимодействием полученного гидроксамата с FeCl_3 .

Приготовление раствора рабочего стандартного образца пантогама, буферного раствора гидроксиламина осуществляли по ФС 42-2480-00 (таблетки пантогама 0.25 и 0.5 г).

В таблетках подлинность пантогама определялась по характерной реакции на ион кальция (из водного экстракта порошка растёртой таблетки) при его взаимодействии с оксалатом аммония).

Содержание ЯК рассчитывали, исходя из площадей пиков на стандарта РСО и испытуемых ЛФ (рис. 1–3).

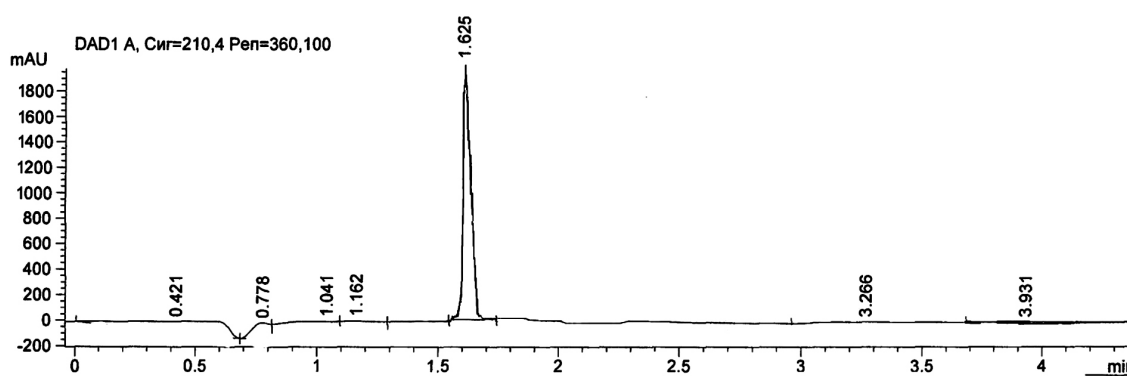


Рис. 1. Хроматограмма рабочего стандартного образца янтарной кислоты

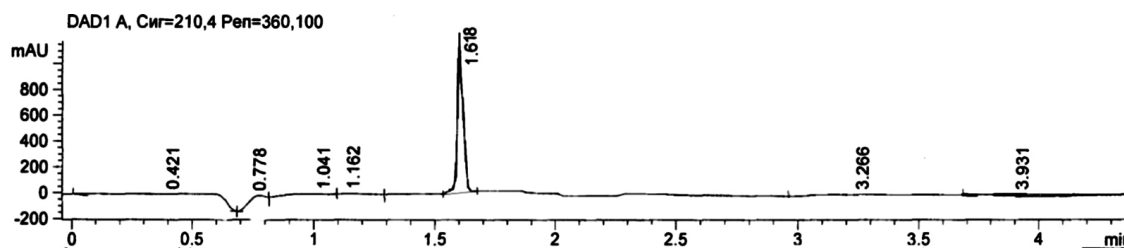


Рис. 2. Хроматограмма янтарной кислоты в таблетках образца № 1

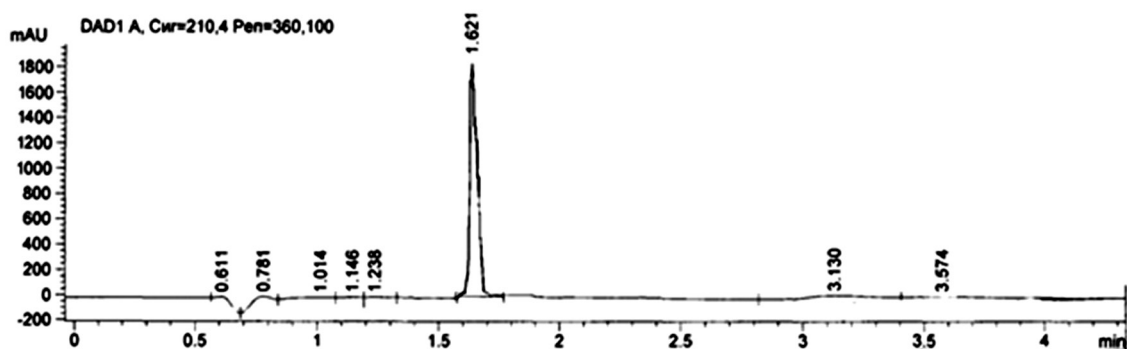


Рис. 3. Хроматограмма янтарной кислоты в таблетках образца № 2

Количественное определение пантогама в таблетках проводили комплексонометрическим титрованием раствора порошка растёртых образцов трилоном Б с индикаторной смесью эрихрома чёрного Т до ярко-голубой окраски. В результате применения данного метода содержание пантогама в таблетках найдено 0.198 и 0.050 г, что соответствует требованиям ГФ XIV. Данная методика даёт чёткие воспроизводимые результаты с относительной ошибкой 1.14–1.20 %.

Полученные результаты количественного определения ЯК в таблетках методом ВЭЖХ (табл. 8) свидетельствуют о том, что исследуемые таблетки образцов № 1 и № 2 соответствуют требованиям ГФ XIII, ГФ XIV.

С целью доказательства жизнеспособности и признания ВЭЖХ – методики определения ЯК в лекарственных формах, она подвергалась валидационной оценке согласно требованиям ГОСТ Р ИСО 5725 и рекомендациям конференции по гармонизации ICH Q2(R1). По таким характеристикам как линейность, аналитическая область, правильность, прецизионность.

Результаты валидационной оценки методики представлены в табл. 9.

Данные табл. 9 позволяют сделать заключение, что методика воспроизводима и свободна от систематической ошибки.

По результатам валидации методики определения ЯК в лекарственных формах установлено, что предложенная методика характеризуется корректной точностью и воспроизводимостью, линейной зависимостью (коэффициент корреляции для ЯК $R = 0.999$) в аналитической области 50 % по отношению к заявленному содержанию ЯК в препарате, что позволяет использовать её для достоверной оценки качества препаратов.

Стабильность разработанных ЛФ в процессе хранения определялась для исследуемых образцов на 5 сериях каждого с использованием стандартных показателей в соответствии с ГФ XIII, ГФ XIV.

Определение сроков годности разработанных таблетированных ЛФ на основе пантогама и ЯК, проведенное в стандартных условиях, соответствующих требованиям ГФ XIV (табл. 10), даёт основание рекомендовать хранение данных лекарственных форм при комнатной температуре до двух лет. В течение 24 месяцев качественный и количественный состав разработанных таблеток оставался неизменным.

4. Выводы

1. На основании изучения физико-химических, технологических свойств субстанций и вспомогательных веществ обоснованы и разработаны составы, технология получения табле-

Таблица 9. Метрологические характеристики методики определения янтарной кислоты $p = 99$, $t = 2.4$

x , %	S^2	S	Δx	E , %	$t_{\text{выч.}}$	$F_{\text{выч.}}$
99.97	0.713	0.850	3.016	2.80	-0.85	1.6

Таблица 10. Показатели качества таблеток с пантогамом и янтарной кислотой в процессе естественного хранения при 18–22 °С

Срок хранения, месяц	Требования НД на таблетки (показатели качества)						Категория № 3 Микробиологическая чистота
	содержание, %		внешний вид	средняя масса таблетки,	прочность на истирание	распадаемость, мин	
	пантогам	янтарная кислота					
таблетки массой 0.20 г							ГФ XIV
0	99.1	99.9	соотв.	204	98.6	10.8	соотв.
6	99.8	101.2	соотв.	201	98.0	10.2	соотв.
12	97.8	100.3	соотв.	198	97.2	10.5	соотв.
18	101.0	98.8	соотв.	199	97.8	9.8	соотв.
24	99.0	99.8	соотв.	202	97.9	10.0	соотв.
таблетки массой 0.50 г							ГФ XIV
0	99.2	99.7	соотв.	501	98.4	9.0	соотв.
6	98.7	99.8	соотв.	498	97.4	8.6	соотв.
12	99.0	100.0	соотв.	499	97.6	8.8	соотв.
18	98.0	100.9	соотв.	507	98	8.2	соотв.
24	100.5	99.4	соотв.	501	98.1	8.4	соотв.

ток, содержащих пантогам и янтарную кислоту. Состав таблеток: пантогама – 0.050 г; янтарной кислоты – 0.050 г; маннита – 0.086 г; поливинилпирролидона 10 % водного – 0.004 г; стеариновой кислоты – 0.004 г; аэросила – 0.006 г; общая масса таблетки – 0.200 г.

2. Разработаны методы качественного и количественного анализа лекарственных форм, содержащих пантогам, янтарную кислоту, основанные на комплексонометрическом титровании, высокоэффективной жидкостной хроматографии. Установлено, что при совместном присутствии пантогама и янтарной кислоты в таблетках происходят твердофазные взаимодействия.

3. Проведена валидация методики количественного определения янтарной кислоты методом ВЭЖХ в разработанных лекарственных формах по показателям: правильность, линейность, точность, воспроизводимость.

4. Изучена стабильность таблеток в процессе хранения в соответствии с ГФ XIII, ГФ XIV. Результаты исследований дают основание рекомендовать срок хранения на разработанные таблетки в течение двух лет.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Воронков А. В., Поздняков Д. И., Нигарян С. А. Церебропротективное действие некоторых фенолоксилов в условиях экспериментальной ишемии головного мозга. *Фармация и фармакология*. 2019;7(6): 332–339. DOI: <https://doi.org/10.19163/2307-9266-2019-7-6-332-338>

2. Cornelis E., Gorus E., Beyer I., Bautmans I., De Vriendt P. Early diagnosis of mild cognitive impairment and mild dementia through basic and instrumental activities of daily living: development of a new evaluation tool. *PLoS Med*. 2017;14(3): e1002250. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pmed.1002250>

3. Wang P., Wang W., Hu Y., Li Y. Prolonged soluble epoxide hydrolase reactivity in brain endothelial cells is associated with long cognitive deficits in sepsis. *Molecular Neurobiology*. 2020;57(6): 2846–2855. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12035-020-01925-2>

4. Sun M. K. Potential therapeutics for vascular cognitive impairment and dementia. *Current Neuropharmacology*. 2018;16(7): 1036–1044. DOI: <https://doi.org/10.2174/1570159X15666171016164734>

5. Lowry E., Puthusserypady V., Coughlan G., Jeffs S., Hornberger M. Path integration changes as a

cognitive marker for vascular cognitive impairment? – A pilot study. *Frontiers in Human Neuroscience*. 2020;21(14): 131. DOI: <https://doi.org/10.3389/fnhum.2020.00131>

6. Beggiato S., Borelli A. C., Ferraro L., Tanganeli S., Antonelli T., Tomasini M. C. Palmitoylethanolamide blunts amyloid-β42-induced astrocyte activation and improves neuronal survival in primary mouse cortical astrocyte-neuron co-cultures. *J. Alzheimer's Disease*. 2018;61(1): 389–399. DOI: <https://doi.org/10.3233/jad-170699>

7. Moretti R., Caruso P., Storti B., Saro R., Kassabian B., Sala A., Giannini A., Gazzin S. Behavior in subcortical vascular dementia with sight pathologies: visual hallucinations as a consequence of precocious gait imbalance and institutionalization. *Neurological Sciences*. 2020;14: 131. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10072-020-04445-y>

8. Chen N., Yang M., Guo J., Zhou M., Zhu C., He L. Cerebrolysin for vascular dementia. *Cochrane Database of Systematic Reviews*. 2019;11. DOI: <https://doi.org/10.1002/14651858.CD008900>

9. Solleiro-Villavicencio H., Rivas-Arancibia S. Effect of chronic oxidative stress on neuroinflammatory response mediated by CD4+T cells in neurodegenerative diseases. *Frontiers in Cellular Neuroscience*. 2018;12: 114. DOI: <https://doi.org/10.3389/fncel.2018.00114>

10. Воронков А. В., Шабанова Н. Б., Воронкова М. П., Лысенко Т. А. Изучение дозозависимого церебротропного эффекта производного пиримидина под шифром PIR-9 на фоне экспериментальной ишемии головного мозга крыс. *Фармация и фармакология*. 2018;6(6): 548–567. DOI: <https://doi.org/10.19163/2307-9266-2018-6-6-548-567>

11. Muzyko E. A., Tkacheva G. A., Perfilova V. N., Matvienko L. S., Naumenko L. V., Vasil'eva O. S., Tyurenkov I. N. Bulletin of experiment effects of gaba derivatives on anxious and compulsive behavior in offspring of rats with experimental preeclampsia. *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*. 2020;168(4): 457–464. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10517-020-04731-x>

12. Wilms W., Woźniak-Karczewska M., Corvini P. F., Chrzanowski Ł. Nootropic drugs: Methylphenidate, modafinil and piracetam – Population use trends, occurrence in the environment, ecotoxicity and removal methods. *Chemosphere*. 2019;233: 771–785. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.016>

13. Fekete S., Hiemke C., Gerlach M. Dose-related concentrations of neuro-/psychoactive drugs expected in blood of children and adolescents. *Therapeutic Drug Monitoring*. 2019;42(2): 315–324. DOI: <https://doi.org/10.1097/FTD.0000000000000685>

14. Saad C. Y., Fogel J., Rubinstein S. Awareness and knowledge among internal medicine resident

trainees for dose adjustment of analgesics and neuro-psychotropic medications in CKD. *South Med J.* 2018;111(3): 155–162. DOI: <https://doi.org/10.14423/smj.0000000000000781>

15. Woźniak-Karczewska M., Čvančarová M., Chrzanowski Ł., Kolvenbach B., Corvini P. F., Cichocka D. N. Isolation of two ochrobactrum sp. strains capable of degrading the nootropic drug – Piracetam. *New Biotechnology.* 2018;43: 37–43. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2017.07.006>

16. Заваденко Н. Н., Суворинова Н. Ю., Заваденко А. Н. Синдром дефицита внимания с гиперактивностью у детей: эффективность фармакотерапии гопантеновой кислотой. *Вопросы практической педиатрии.* 2018;13(2): 11–18. DOI: <https://doi.org/10.20953/1817-7646-2018-2-11-18>

17. Воронина Т. А., Литвинова С. А. Фармакологические эффекты и клиническое применение препаратов пантогам и пантогам актив. *Журн. неврологии и психиатрии им. С. С. Корсакова.* 2017;117(8): 132–139. DOI: <https://doi.org/10.17116/jnevro201711781132-139>

18. Заваденко Н. Н., Гузева В. И., Гайнетдинова Д. Д., Давыдова Л. А., Заваденко А. Н., Романова Т. А. Фармакотерапия задержки психомоторного развития у детей 6–12 мес, рожденных недоношенными и перенесших гипоксически-ишемическое поражение головного мозга (двойное слепое сравнительное многоцентровое плацебо-контролируемое исследование). *Журн. неврологии и психиатрии им. С. С. Корсакова.* 2019;119(10): 30–39. DOI: <https://doi.org/10.17116/jnevro201911910130>

19. Stylianou E., Pateraki C., Ladakis D., Cruz-Fernández M., Latorre-Sánchez M., Coll C., Koutinas A. Evaluation of organic fractions of municipal solid waste as renewable feedstock for succinic acid production. *Biotechnology for Biofuels.* 2020;13(1): 13:72. DOI: <https://doi.org/10.1186/s13068-020-01708-w>

20. Jiang M., Ma J., Wu M., Liu R., Liang L., Xin F., Zhang W., Jia H., Dong W. Progress of succinic acid production from renewable resources: Metabolic and fermentative strategies. *Bioresource Technology.* 2017;245: 1710–1717. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.209>

21. Четверикова А. Г., Каныгина О. Н., Алпысбаева Г. Ж., Юдин А. А., Сокабаева С. С. Инфракрасная спектроскопия как метод определения структурных откликов природных глин на СВЧ-воздействие. *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2019;21(3): 446–454. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/1155>

22. Середин П. В., Голощапов Д. Л., Кашкаров В. М., Никитков К. А., Бартенев В. Н., Ипполитов Ю. А., Vongsvivut J. P. Применение синхротронной ИК-микроспектроскопии для анализа интег-

рации биомиметических композитов с нативной твердой тканью зуба человека. *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2019;21(2): 262–277. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/764>

23. Ельцова Н. О., Будко Е. В. Применение ВЭЖХ совместно с оптическими и термическими методами в комплексном анализе межкомпонентных взаимодействий фармацевтических композиций. *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2019;19(4): 474–480. DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/786>

Информация об авторах

Сливкин Денис Алексеевич, соискатель кафедры общей фармацевтической и биомедицинской технологии медицинского института, Российский университет дружбы народов, Москва, Российская Федерация; e-mail: slivkin@pharm.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1933-2123>.

Полковникова Юлия Александровна, к. фарм. н., доцент кафедры фармацевтической технологии и фармацевтической химии фармацевтического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: juli-polk@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0123-9526>.

Беленова Алёна Сергеевна, к. б. н., ассистент кафедры фармацевтической технологии и фармацевтической химии фармацевтического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alenca198322@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-9036-7302>.

Сливкин Алексей Иванович, д. фарм., профессор, заведующий кафедрой фармацевтической химии и фармацевтической технологии фармацевтического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: slivkin@pharm.vsu.ru. ORCID iD: 0000-0001-6934-0837.

Суслина Светлана Николаевна, к. фарм. н., заведующая кафедрой общей фармацевтической и биомедицинской технологии медицинского института, Российский университет дружбы народов, Москва, Российская Федерация; ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7333-2263>.

Кацавцева Анастасия Андреевна, инженер кафедры фармацевтической технологии и фармацевтической химии фармацевтического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: farmnasya92@gmail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-3592-2497>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Original articles

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3001>

Поступила в редакцию 29.05.2020

Принята к публикации 15.07.2020

Опубликована онлайн 30.09.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК: 544.015.4/.5 +541(64+77)+66.095.262.2

Возможности и особенности спрей технологии в органическом синтезе

© 2020 Е. Н. Федосеева^a, В. Б. Федосеев^{✉,b}

^aНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского» (ННГУ), пр. Гагарина, 23, 603950 Нижний Новгород, Российская Федерация

^bИнститут металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук, ул. Тropicина, 49, 603137. Нижний Новгород, Российская Федерация

Аннотация

Размерные эффекты существенно меняют состояние и физико-химические свойства дисперсных систем. Особенности химических процессов, протекающих в малых (нано-, пико-, фемтолитровых) объемах, важны для технологий получения уникальных материалов. Целью работы явилось экспериментальное подтверждение размерных эффектов при химических процессах в малых объемах и их интерпретация на основе представлений химической термодинамики.

Объектом исследования были реакции органического синтеза, проводимые в ансамблях сидячих капель водных растворов органических соединений, с участием газовой среды. Для наблюдения использовались методы оптической микроскопии с цифровой обработкой изображений. Эксперименты однозначно демонстрируют влияние геометрических параметров (радиус, краевой угол) на кинетику фазовых и химических превращений в полидисперсных ансамблях сидячих капель органических и водно-органических смесей, взаимодействующих с летучими реагентами в газовой среде. Эти особенности проявляются в кинетике изменения размеров капель и морфологии продуктов, полученных при их испарении.

Интерпретация размерных эффектов в рамках равновесной химической термодинамики объясняет смещение химического равновесия и изменение скорости реакции. Описаны равновесные условия, возникающие в каплях разного объема при массообмене с газовой фазой. Утверждается, что важнейшим фактором в процессах органического синтеза с использованием спрей технологий является высокая поверхностная активность органических веществ. Понимание и практическое применение этих особенностей позволяет регулировать скорость реакций, улучшать взаимную растворимость ограниченно смешивающихся реагентов, влиять на состав и свойства конечного продукта.

Ключевые слова: органический синтез в спрее, размерные эффекты, константы химического равновесия, равновесие жидкость-пар, нанореактор.

Источник финансирования: Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИМХ РАН.

Для цитирования: Федосеева Е. Н., Федосеев В. Б. Возможности и особенности спрей технологии в органическом синтезе. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(3): 397–405. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3001>

✉ Федосеев Виктор Борисович, e-mail: vbfedoseev@yandex.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Химические процессы с использованием нанореакторов – это интенсивно развивающееся направление нанотехнологии [1]. Нанореактором можно назвать любую систему, в которой реакционная зона имеет размеры сопоставимые с коллоидными. Чаще всего рассматриваются нанореакторы в мицеллах, образованных ПАВ, липосомах, нанокапсулах, порах наноструктурированных материалов, микроэмульсиях [2–5]. Капли в спрей технологиях в некоторых случаях также рассматриваются в качестве нанореакторов [6, 7]. Причем спрей пиролиз уже применяется как энергоэффективный метод получения наночастиц металлов, оксидов и других соединений [8, 9], используемых при создании функциональных и конструкционных материалов, обладающих особыми свойствами [10, 11]. Пустоты пористых материалов, в объеме которых проводится синтез [12, 13], например, для модификации свойств поверхности пор [14], также следует рассматривать как нанореакторы.

Суммарный объем произведённых с использованием спрей технологии неорганических материалов пока существенно выше, чем органических. При этом в органическом синтезе подобные технологии успешно внедряются в производстве фармацевтических препаратов [15] и полимеров [16, 17], в частности путём фотополимеризации [18, 19], при синтезе частиц с особой морфологией [20]. Эффективность спрей процессов позволяет создавать на их основе зелёные технологии для органического синтеза [21].

На стадии спрея в синтез могут быть оперативно внесены любые летучие реагенты или мономеры. Но перспективность применения микро- и нанореакторов обусловлена, прежде всего, особенностями химического и фазового состава дисперсных фаз, которые в процессе эволюции дисперсных частиц формируются иным путем, не так, как в макроскопических системах. Понимание и практическое применение этих особенностей позволяет повысить скорость реакций, улучшить взаимную растворимость ограниченно смешивающихся реагентов, влиять на состав и свойства конечного продукта [20, 22] и др. Процессы в каплях спрея с органическими компонентами более сложны, чем для неорганических веществ [23]. В этом случае знание закономерностей, взаимосвязи физико-химических свойств компонентов с размерными эффектами, позволяет задействовать большее число управляющих параметров, а значит, и возможностей для получения более широкого круга материалов.

В работах [24–27] показано, что уменьшение размера капель способствует росту растворимости ограничено растворимых компонентов вплоть до термодинамической неустойчивости гетерогенного состояния несмешивающихся компонентов, а высокое пересыщение в мелких каплях более термодинамически устойчиво, чем в крупных. При обратимых химических реакциях ожидаемым следствием является дополнительное влияние объема подобного гетерогенного «реактора» на химическое равновесие. В тривиальном варианте рост растворимости или концентрации раствора одного из реагентов при испарении растворителя смещает равновесие в сторону образования продуктов.

Если компоненты реакции обладают поверхностной активностью, возникают ещё более сложные закономерности. Для таких реагентов энергии Гиббса образования в приповерхностном слое и в объеме различны. Соответственно должны отличаться и константы химического равновесия реакции в объёме и приповерхностном слое, а эффективная константа равновесия становится зависящей от объёмной доли поверхностного слоя. Тогда, согласно уравнению Вант Гоффа, связывающему энергию Гиббса реакции с константами равновесия, поверхностная активность продуктов способствует смещению равновесия в сторону продуктов, а поверхностная активность реагентов равновесную концентрацию продуктов понизит [23]. В общем случае объём, удельная поверхность и радиусы кривизны поверхности капель становятся факторами, регулирующими условия протекания и кинетику химических процессов в капле или ансамбле капель, обменивающихся компонентами через дисперсионную среду.

Как правило, контролировать протекание химических процессов в быстро летящей капле спрея, отдельных каплях концентрированной эмульсии или порах материала практически невозможно. Но описание особенностей химических процессов, протекающих в малых объемах, несомненно, представляет интерес для многих отраслей современной технологии. Поэтому одной из задач данных исследований явилось экспериментальное воспроизведение размерных эффектов для химических превращений в малом объёме на основе визуального наблюдения, и интерпретация этих эффектов на основе представлений химической термодинамики. Ансамбли сидячих капель отчасти позволяют моделировать подобные процессы [23–27].

2. Экспериментальная часть

Реакции проводили как в открытых, так и в частично или полностью закрытых системах. При проведении реакции условия, соответствующие открытой системе, реализовывались наиболее простым способом. Прозрачная подложка с ансамблем капель раствора одного из реагентов, полученным при распылении, помещалась на предметный столик микроскопа. В непосредственной близости от ансамбля капель располагался резервуар с летучими реагентами (или их раствором) либо пропитанная соответствующим раствором фильтровальная бумага. Закрытые и частично закрытые условия были реализованы более сложным способом. Использованная в этих опытах установка показана на схеме (рис. 1). Ансамбль капель находился на нижней поверхности предметного стекла 2, лежащего на опорах 3. Под ним на подвижном предметном стекле 5 размещался раствор летучего реагента 4. Выбор формы опор 3 позволяет частично или полностью ограничивать массообмен с окружающей средой. Такая конструкция позволяла регулировать присутствие в системе летучих реагентов и растворителя, а также контролировать скорость их испарения во внешнюю среду или переконденсации между каплями и резервуаром.

Раствор субстрата на подложку наносили с помощью кнопочного распылителя. В качестве подложек использовали стекло, обработанное хромовой смесью и промытое дистиллированной водой, или лавсан. Часть предметных стекол была обработана хлорсиланом для повышения гидрофобности.

Описанные микроскопические наблюдения можно выполнить с использованием любого микроскопа, имеющего цифровой интерфейс. В этой работе применялись микроскопы МБС-10 с камерой окуляром DEM-200, Dino-Lite AM451 и Levenhuk D670T. Для устранения теплового влияния подсветки использовали светодиодный осветитель и зеркала. Эволюцию ансамбля капель в ходе реакции фиксировали в формате видеофайлов либо в виде серии изображений. Использовали два способа наблюдения: 1) проводили непрерывную съемку под микроскопом двух непосредственно взаимодействующих растворов; 2) проводили реакцию в камере в течение определенного времени, после чего подложку с каплями помещали на предметный столик микроскопа и фиксировали процесс их испарения с открытой подложки. В этом случае в качестве холостого опыта подложку с реаген-

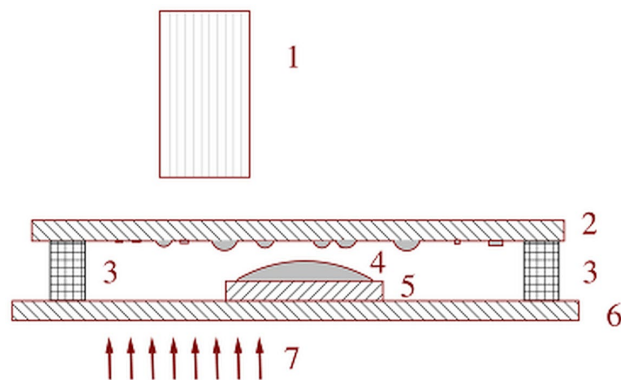


Рис. 1. Схема установки. 1 – объектив микроскопа, 2 – предметное стекло с нанесенными методом распыления каплями, 3 – опора, 4 – растворитель, 5 – стеклянный резервуар для летучих реагентов, 6 – прозрачное основание, перемещаемое объектоводителем микроскопа, 7 – нижняя подсветка

том выдерживали такое же время над дистиллированной водой.

Эксперименты проводили при комнатных условиях (влажность 25–45 %, температура 20–24 °С). Для удобства наблюдений использовали средне- или слабokonцентрированные растворы, что позволяло увеличить время созревания ансамбля капель до начала кристаллизации.

Все использованные реактивы имели квалификацию х.ч.

3. Результаты и обсуждение

В [24] при описании фазовых превращений в малом объеме было показано, что микроскопия является удобным инструментом для экспериментальной проверки результатов термодинамического моделирования. Разработанная методика позволила обнаружить и впервые наблюдать в испаряющихся каплях растворов два необычных эффекта: осциллирующие фазовые превращения кристалл – раствор, а также неоствальдовское поведение ансамбля капель раствора, при котором время жизни крупных капель в гомогенном состоянии оказывается меньше, чем мелких [24, 25].

Доказать предсказанное в рамках формальной кинетики и химической термодинамики влияние размерных эффектов на динамику протекания реакции также возможно, используя ансамбли капель разного размера. Поиск этих закономерностей стал одной из основных задач экспериментальных наблюдений.

Для наблюдений были выбраны простые известные реакции с участием летучих компонентов. Это позволяет разделить взаимодействующую

шие компоненты в пространстве так, что один или оба реагента могут поглощаться каплей раствора из паровой фазы. В этом случае скорость растворения реагента и его концентрация в каплях разного объема, а значит и скорость реакции, должны зависеть от кривизны поверхности капли. В большинстве случаев наиболее чувствительными к размерным эффектам критериями протекания процесса оказались морфология образующейся фазы и скорости испарения капель.

Рассмотрим некоторые варианты.

Примером взаимодействия двух летучих реагентов является реакция образования гексаметилентетрамина (уротропина) при взаимодействии формальдегида с аммиаком $6\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. При распылении растворов любого из реагентов капли с открытой поверхности испаряются достаточно быстро и полностью. Если же подложку с распыленным на неё раствором формальдегида кратковременно (до минуты или более) выдержать над резервуаром с раствором аммиака, то при испарении капель происходит выпадение кристаллов (рис. 2), что однозначно свидетельствует об образовании уротропина. Причем в эксперименте воспроизводился размерный эффект, описанный в [23]: на свободной от испаряющихся капель поверхности наблюдалось возникновение множества вторичных капель. Из рис. 2в видно, что реакция протекает как в исходных, так и во вновь образовавшихся каплях. Рис. 2б демонстрирует, что кристаллизация происходит сначала в крупных каплях. Так проявляет себя другой размерный эффект, описанный нами ранее [24, 28], – неоствальдовское поведение, связанное с тем, что в мелких каплях может достигаться существенно большее пересыщение раствора.

Похожим примером является образование кристаллов при взаимодействии ансамбля ка-

пель раствора пероксида водорода с парами ацетона.

Взаимодействие капель водного раствора уротропина с йодом является примером реакции малолетучего субстрата с парами летучего реагента. В реакции уротропина с йодом образуются комплексные соединения (клатраты). Ансамбль капель водного раствора уротропина на стеклянной подложке выдерживали над спиртовым раствором йода, после чего фиксировали структуры, образовавшиеся при испарении капель. В этом случае были видны существенные различия морфологии и цвета кристаллов уротропина, растущих из раствора, до и после взаимодействия с парами йода. Следует отметить, что существенно отличается и морфология кристаллов уротропина, растущих из капель водного и спиртового раствора, что было учтено при наблюдениях.

Пример взаимодействия раствора нелетучего реагента с летучим представлен также реакцией глицина с формальдегидом. В этом случае взаимодействие капель раствора глицина с парами формальдегида проявляется в существенном снижении скорости испарения. Капли водного раствора глицина на открытой стеклянной подложке после распыления испаряются и кристаллизуются (при $t = 22 \pm 1$ °С, влажность 40–53 %) в течение нескольких минут (рис. 3а) в последовательности, воспроизводящей неоствальдовское поведение. При тех же условиях после контакта с парами формальдегида кристаллизация не происходит, а на поверхности самых крупных капель появляется пленка (рис. 3б). Можно предположить, что результатом взаимодействия стала тримеризация или полимеризация N-метиленглицина [29, с. 334].

Эксперименты с водными растворами резорцина, взаимодействующими с формальдегидом, оказались наиболее наглядными, а ин-

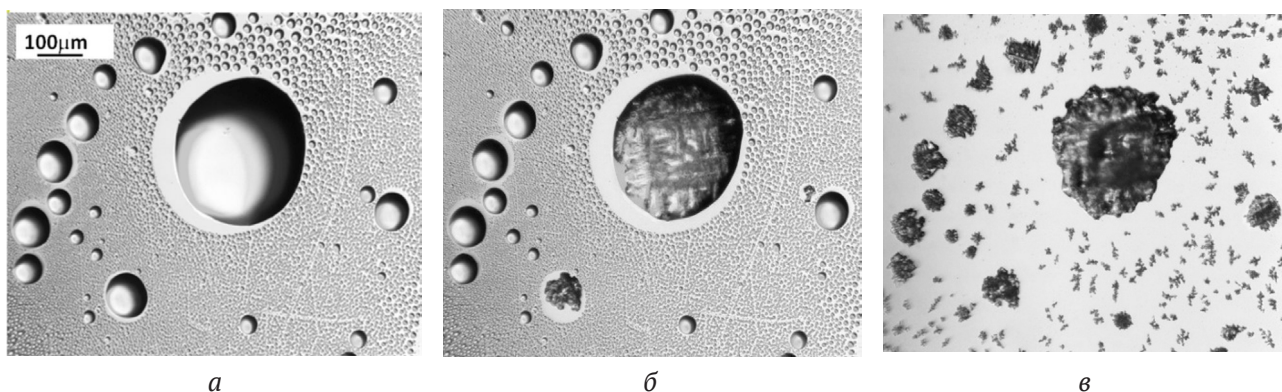


Рис. 2. Последовательность состояний капель раствора формальдегида, выдержанного в парах аммиака, при их испарении (гидрофобизированная подложка)

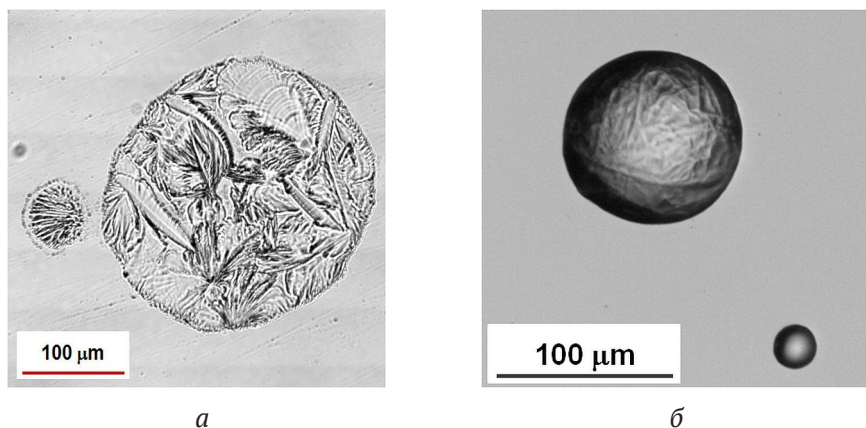


Рис. 3. Кристаллы глицина (а), поверхность капли после реакции с формальдегидом (б)

терпретация полученных изображений однозначна (рис. 4). Критерием протекания процесса была морфология структур, образующихся на подложке после испарения капель, и скорость испарения. В каплях исходного раствора резорцина на подложке кристаллизация с образованием сростков игольчатых склонных к выветриванию кристаллов происходит только при принудительной сушке потоком теплого воздуха (рис. 4а). Продуктом реакции является аморфный полимер – резорцинформальдегидная смола.

В серии опытов распылённый на предметное стекло водный раствор резорцина контактировал с парами формальдегида от 15 секунд до 30 минут. Для малых времен взаимодействия самые мелкие капли при испарении дают аморфную пленку (рис. 4б), а в каплях среднего и крупного размера формируются характерные игольчатые кристаллы. При увеличении времени реакции пленочные структуры остаются и при

высыхании более крупных капель. После десятиминутного воздействия игольчатые кристаллы не обнаруживаются. Отметим, что кристаллы резорцина полностью возгонялись со стекла через несколько суток, тогда как структуры, образовавшиеся в результате реакции, при длительном наблюдении оставались неизменными.

Актуальным примером обратимой реакции является реакция поликонденсации молочной кислоты. Удаление из реакционной смеси одного из продуктов реакции смещает равновесие в сторону образования полимера, поэтому в технологии производства полилактида из молочной кислоты процесс удаления воды является ключевым. Задача осложнена возрастанием вязкости реакционной смеси, затрудняющим тепло и массообмен, что вызывает локальные перегревы, приводящие к реакциям осмоления и другим нежелательным превращениям. Условия тепло- и массообмена в спрее позволяют весьма эффективно поддерживать концентрацию и темпе-

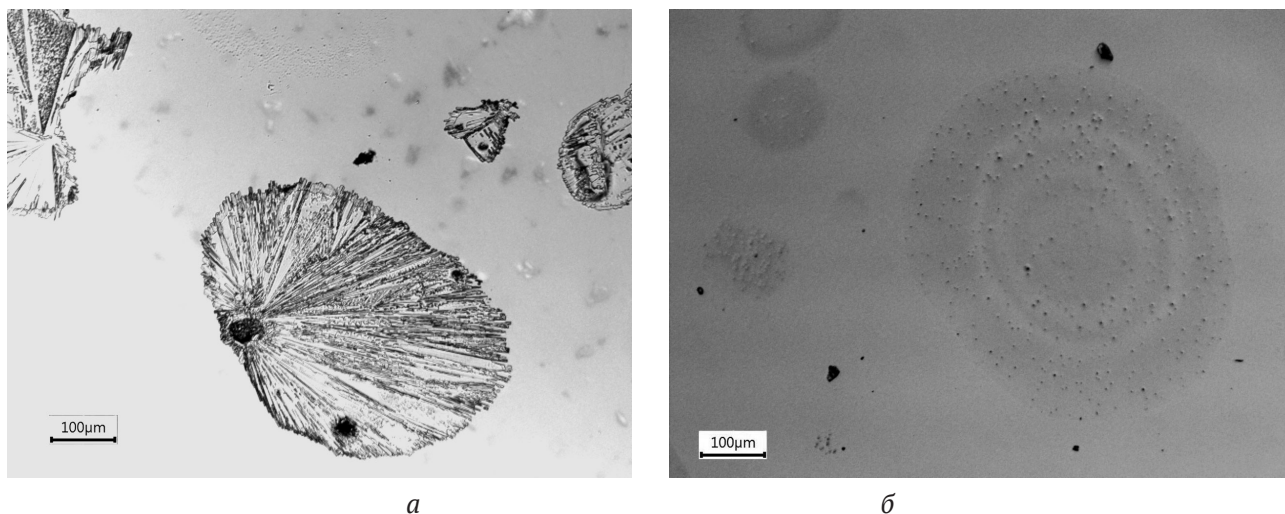


Рис. 4. Кристаллы, образовавшиеся из капель водного раствора резорцина при принудительном высушивании (а); плёнка, полученная из этого раствора после обработки парами формальдегида (10 % CH_2O) (б)

ратуру реакционной смеси на протяжении всего процесса. Наблюдения показали, что в полученных распылением каплях водного раствора молочной кислоты при комнатной температуре образуется твёрдый нерастворимый при нанесении на предметное стекло воды продукт. Это позволяет утверждать, что лактид или олиголактид в спрее образуется без дополнительных воздействий (нагрев, вакуумирование) и вспомогательных реагентов (растворителей, катализаторов), которые используются в существующих технологиях.

Приведённые эксперименты позволяют наблюдать различия при протекании реакции в «микрореакторах» разного объема. Предлагаемая ниже интерпретация объясняет термодинамическую природу этих размерных эффектов.

3.1. Термодинамическая интерпретация

Термодинамический подход к рассмотрению особенностей протекания химических процессов в наноразмерных системах достаточно распространён и эффективен [30].

В случае спрея существование капель многокомпонентного раствора в парах летучих компонентов определяется равенством химических потенциалов компонентов в газовой и конденсированных фазах. Для идеальных растворов это условие преобразуется в уравнения Кельвина, Оствальда–Фрейндлиха и закон Рауля. В обобщённом виде их можно представить как

$$P_k(r, x_k) = P_{0,k} x_k \exp\left(\frac{2\sigma V_k}{rRT}\right) = P_{ex,k}, \quad (1)$$

$$P_k(r, L_k) = P_{0,k} x_{k,sat} \exp\left(\frac{4\sigma_{SL} V_1}{L RT}\right) \exp\left(\frac{2\sigma V_k}{rRT}\right) = P_{ex,k}, \quad (2)$$

где σ – поверхностное натяжение, V_k – мольный объём компонента, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, $P_{0,k}$ – давление насыщенного пара над плоской поверхностью чистого компонента k , $x_{k,sat}$ – концентрация насыщенного раствора компонента, образующего кристалл, L – размер кристалла, σ_{SL} – поверхностная энергия границы раствор – кристалл. Неидеальность раствора можно учесть дополнением соотношений (1) и (2) коэффициентами активности $\gamma_k(x_i)$ с использованием соответствующих моделей реального раствора и зависимостью поверхностного натяжения от состава $\sigma(x_i)$ [25].

Уравнение (1) описывает равновесное парциальное давление не входящих в состав кристалла компонентов. Уравнение (2) описывает

равновесное парциальное давление компонента, образующего кристалл. Если все входящие в состав капли компоненты являются летучими, выполняется тождество

$$\sum x_k = \sum \frac{P_{ex,k}}{P_{0,k}} \exp\left(-\frac{2\sigma V_k}{r RT}\right) = 1, \quad (3)$$

однозначно [27] определяющее радиус капли. Присутствие нелетучих компонентов (помечены индексом c) меняет его вид

$$\sum \frac{P_{ex,k}}{P_{0,k}} \exp\left(-\frac{2\sigma V_k}{r RT}\right) + \sum x_c(r) = 1. \quad (4)$$

При обратимых химических превращениях соотношения (1)–(4) дополняются константами химического равновесия и описывают связь между равновесным составом, парциальными давлениями компонентов во внешней среде, радиусом капли, размером кристалла. В случае необратимых реакций радиус капли меняется во времени, становясь функцией степени превращения.

Рассмотрим размерный эффект на примере реакции



протекающей в летучем растворителе.

Опишем некоторые варианты равновесного состояния для этой реакции:

1. Все компоненты летучи, их давление во внешней среде $P_{ex,k}$ определено внешними источниками. Константа равновесия K_x реакции (5) для капли описывается выражением

$$K_x = \frac{x_c}{x_A x_B} = \frac{P_{0,A} P_{0,B}}{P_{0,C}} \frac{P_{ex,C}}{P_{ex,A} P_{ex,B}} \exp\left(-\frac{2\sigma(V_C - V_B - V_A)}{rRT}\right). \quad (6)$$

Эта оценка пренебрегает зависимостью поверхностного натяжения от состава $\sigma(x_i)$. Условие $\frac{4}{3}\pi r^3 = n_0 V_0 + n_A V_A + n_B V_B + n_C V_C$ связывает радиус капли с количеством растворителя n_0 , реагентов n_A , n_B и продукта n_C в капле. Радиус капли и константа равновесия однозначно определяются тождеством (3), а парциальное давление растворителя влияет на равновесный состав. Согласно (6) при малом объеме равновесие смещается в сторону образования продукта, если реакция идёт с уменьшением объёма ($V_C - V_B - V_A < 0$).

2. Все компоненты кроме растворителя нелетучи, давление растворителя $P_{ex,0}$ в системе постоянно. Константа равновесия имеет вид

$$K_x = \frac{x_C}{x_A x_B} = \frac{n_C (n_{0A} + n_{0B} - 2n_C + n_0)}{(n_{0A} - n_C)(n_{0B} - n_C)}, \quad (7)$$

здесь n_k – число молей компонентов. Для нелетучих компонентов при реакции (5) используются условия сохранения вещества $n_A + n_C = n_{0A}$, $n_B + n_C = n_{0B}$, n_{0A} и n_{0B} – исходное число молей реагентов А и В в капле.

Подстановка (1) даёт

$$K(r) = \frac{n_C n_0}{(n_{0A} - n_C)(n_{0B} - n_C)} \frac{P_{ex,0}}{P_0} \exp\left(\frac{2\sigma V_0}{rRT}\right). \quad (8)$$

Условие связывает радиус капли и количество растворителя, с учетом тождества (4) константа равновесия и радиус являются функцией давления растворителя и исходного состава капли. В этом случае радиус капли в процессе достижения химического равновесия будет уменьшаться (снижение числа молей нелетучих компонентов сопровождается испарением растворителя и летучих компонентов). Другой кинетический эффект связан с тем, что при распылении сильно разбавленных реакционных смесей происходит быстрое испарение растворителя, повышающее концентрацию реагентов и ускоряющее реакцию. При этом для обратимых реакций рост концентрации реагентов смещает равновесие в сторону выхода продукта.

Варьируя летучесть и нелетучесть продуктов, реагентов или растворителя можно проанализировать различные варианты реакции (5). При этом в общем случае равновесный состав и радиус капель определяются парциальными давлениями летучих компонентов.

Термодинамическая модель (1)–(8) объясняет размерные эффекты при химических превращениях в дисперсных системах с газовой дисперсионной средой. Она использует ряд существенных приближений, отказ от которых позволяет рассматривать более сложные закономерности поведения реакционных смесей в малом объёме. Включение в (1)–(4) коэффициентов активности позволяет использовать различные уравнения состояния реальных растворов. Сопоставление результатов, полученных с использованием представлений идеального и реального растворов, описано в работе [23]. Зависимость поверхностного натяжения от состава раствора ($\sigma = \sigma(x)$) дополнительно влияет на состояние дисперсной фазы. Взаимодействие с межфазной поверхностью меняет химические потенциалы компонентов и, соответственно, энергию Гиббса реакции в приповерхностном слое. При этом

эффективная константа равновесия становится функцией объёмной доли приповерхностного слоя и удельной поверхности, усложняя взаимосвязь (8) между составом пара, радиусом капель спрея и содержанием продукта. Характерная для большинства органических соединений высокая поверхностная активность позволяет весьма заметно влиять на степени превращения в дисперсной фазе [23], что позволяет ожидать высокой эффективности спрей технологий при органическом синтезе.

Не менее актуальны для химических процессов размерные эффекты при фазовых превращениях [26]. Это влияние смоделировано в работе [31]. В этом случае протекание химических процессов определяется перераспределением компонентов между сосуществующими конденсированными фазами. Рост растворимости и увеличение области гомогенности создают условия синтеза веществ, которые практически нереализуемы в макроскопических системах с малорастворимыми реагентами и могут влиять на кинетику химических реакций, существенно повышая скорость процессов.

4. Выводы

Эксперименты, демонстрирующие химические взаимодействия в дисперсных системах с газовой дисперсионной средой, подтверждают существование размерных эффектов, которые наиболее отчётливо проявляются при наблюдении кинетики испарения полидисперсных ансамблей капель и морфологии образующихся в результате твёрдых продуктов. Термодинамическая интерпретация этих эффектов для обратимых химических процессов описывает взаимосвязь между равновесным химическим составом дисперсной фазы и составом газовой среды. Размерная зависимость констант химического равновесия (6)–(8) показывает, что переход к микро- и наноразмерным реакторам позволяет существенно менять выход продукта и кинетику его образования. Большая удельная поверхность при малом реакционном объёме обеспечивает быстрый межфазный массо- и теплообмен, стабилизирующие концентрации реагентов и температуру процессов. Существенно дополнить размерные закономерности при химических процессах может учёт эффекта формы [32, 33], имеющий те же термодинамические основы. Описанные закономерности позволяют использовать дополнительные факторы, расширяющие возможности спрей- и золь-гель технологий в химическом синтезе новых материалов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Третьяков Ю. Д., Лукашин А. В., Елисеев А. А. Синтез функциональных нанокмозитов на основе твердофазных нанореакторов. *Успехи химии*. 2004;73(9): 974–98. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9083418>
2. *Nanoreactor Engineering for Life Sciences and Medicine*. Ostafin A., Landfester K. (eds.). AR Tech house; 2009. 283 p.
3. Chen C., Chen Z., Zeng X., Fang X., Zhang Z. Fabrication and characterization of nanocapsules containing n-dodecanol by miniemulsion polymerization using interfacial redox initiation. *Colloid Polym Sci*. 2012;290(4): 307–314. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-011-2545-2>
4. Vriezema D. M., Garcia P. M. L., Sancho Oltra N., Hatzakis N. S., Kuiper S. M., Nolte R. J. M., et al. Positional assembly of enzymes in polymersome nanoreactors for cascade reactions. *Angew Chemie Int Ed*. 2007;46(39): 7378–7382. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200701125>
5. Wheeler A. Reaction rates and selectivity in catalyst pores. *Advances in Catalysis*. 1951;3: 249–327. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60109-1](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60109-1)
6. Жукалин Д. А. Капельный реактор в нанотехнологиях. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(1): 66–74. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/478>
7. Jambovane S. R., Nune S. K., Kelly R. T., McGrail B. P., Wang Z., Nandasiri M. I., et al. Continuous, one-pot synthesis and post-synthetic modification of nanoMOFs using droplet nanoreactors. *Sci. Rep*. 2016;6: 36657–9. DOI: <https://doi.org/10.1038/srep36657>
8. Пенязьков О. Г., Саверченко В. И., Фисенко С. П. Особенности низкотемпературного синтеза наночастиц при испарении фемтолитровых капель раствора при пониженном давлении. *Инженерно-физический журнал*. 2014;87(4): 772–777. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21730929>
9. Jaworski R., Pawlowski L., Pierlot C., Roudet F., Kozerski S., Petit F. Recent developments in suspension plasma sprayed titanium oxide and hydroxyapatite coatings. *J. Therm. Spray. Technol*. 2010;19(1–2): 240–247. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11666-009-9425-z>
10. Al-Hamdani K. S., Murray J. W., Hussain T., Clare A. T. Heat-treatment and mechanical properties of cold-sprayed high strength Al alloys from satellited feedstocks. *Surf. Coatings. Technol*. 2019;374: 21–31. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surcoat.2019.05.043>
11. Mesquita R. A., Barbosa C. A. High-speed steels produced by conventional casting, spray forming and powder metallurgy. *Mater. Sci. Forum*. 2005;498–499: 244–50. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.498-499.244>
12. Бронштейн Л. М., Сидоров С. Н., Валецкий П. М. Наноструктурированные полимерные системы как нанореакторы для формирования наночастиц. *Успехи химии*. 2004;73(5): 542–558. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9083399>
13. Zheng X., Lv Y., Kuang Q., Zhu Z., Long X., Yang S. Close-packed colloidal SiO₂ as a nanoreactor: Generalized synthesis of metal oxide mesoporous single crystals and mesocrystals. *Chem. Mater*. 2014;26(19): 5700–5709. DOI: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm5025475>
14. Леньшина Н. А., Арсеньев М. В., Шурыгина М. П., Чесноков С. А., Абакумов Г. А. Фотовосстановление о-бензохинонового фрагмента в моно- и полихинонметакрилате и на поверхности пор полимерной матрицы. *Химия высоких энергий*. 2017;(3): 224–229. DOI: <https://doi.org/10.7868/s0023119317030093>
15. Wanning S., Süverkrüp R., Lamprecht A. Pharmaceutical spray freeze drying. *Int. J. Pharm*. 2015;488(1–2): 136–153. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2015.04.053>
16. Hergeth W., Jaeckle C., Krell M. Industrial process monitoring of polymerization and spray drying processes. *Polym. React. Eng*. 2003;11(4): 663–714. DOI: <https://doi.org/10.1081/PRE-120026369>
17. Sinha-Ray S. Spray in Polymer Processing. In: Basu S., Agarwal A., Mukhopadhyay A., Patel C. (eds) *Droplet and Spray Transport: Paradigms and Applications. Energy, Environment, and Sustainability*. Springer, Singapore; 2017. p. 31–54. DOI: https://doi.org/10.1007/978-981-10-7233-8_3
18. Akgün E., Hubbuch J., Wörner M. Perspectives of aerosol-photopolymerization: Nanoscale polymer particles. *Chem. Eng. Sci*. 2013;101: 248–252. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.06.010>
19. Akgün E., Muntean A., Hubbuch J., Wörner M., Sangermano M. Cationic aerosol photopolymerization. *Macromol. Mater. Eng*. 2015;300(2): 136–139. DOI: <https://doi.org/10.1002/mame.201400211>
20. Zhang Y., Suslick K. S. Synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) microspheres by ultrasonic spray polymerization (USPo). *Chem. Mater*. 2015;27(22): 7559–7563. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03423>
21. Zhang W., Cue B. W. (eds). *Green techniques for organic synthesis and medicinal chemistry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd; 2012. 842 p. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470711828>

22. Carné-Sánchez A., Imaz I., Cano-Sarabia M., Maspoch D. A spray-drying strategy for synthesis of nanoscale metal–organic frameworks and their assembly into hollow superstructures. *Nat. Chem.* 2013;5(3): 203–211. DOI: <https://doi.org/10.1038/nchem.1569>

23. Федосеев В. Б., Федосеева Е. Н. Самоформирование ансамблей капель водно- органических и водно-полимерных растворов в парах летучих компонентов. *Олигомеры-2019: Сборник трудов XVIII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров, 16–21 сентября 2019, Москва-Нижний Новгород-Черноголовка*. Черноголовка: Издательство ИПХФ РАН; 2019. Пленарные лекции Т1. с. 218–235.

24. Титаева Е. К., Федосеев В. Б. Особенности кристаллизации пересыщенного раствора в системах фемтолитрового объема. *Кристаллография*. 2014;59(3): 484–488. DOI: <https://doi.org/10.7868/s0023476114030229>

25. Федосеев В. Б., Федосеева Е. Н.. Состояния пересыщенного раствора в системах ограниченного размера. *Письма в ЖЭТФ*. 2013;97(7): 473 – 478. Режим доступа: http://www.jetpletters.ac.ru/ps/2005/article_30262.pdf

26. Федосеев В. Б., Федосеева Е. Н. Размерные эффекты при фазовых превращениях в расслаивающихся системах. *Журнал физической химии*. 2014;88(3): 446–451. DOI: <https://doi.org/10.7868/s0044453714020083>

27. Федосеев В. Б., Федосеева Е. Н. Формирование би- и полимодальных распределений и неоствальдовское поведение дисперсных систем. *Инженерно-физический журнал*. 2019;92(5): 2229–2238. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=41233250>

28. Федосеева Е. Н., Федосеев В. Б. Неоствальдовское поведение дисперсных систем в процессах испарения и кристаллизации капель водно-органических растворов. *Журнал технической физики*. 2020;90(6): 879–885. DOI: <https://doi.org/10.21883/jtf.2020.06.49270.23-19>

29. Ворожцов Н. Н. *Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей*. М.-Л.: Государственное химико-техническое издательство ОНТИ; 1934. 540 с.

30. Вигдорович В. И. Некоторые особенности свойств наноструктурированных материалов как участников химических процессов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(2): 211–217. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/512>

31. Shishulin A. V., Fedoseev V. B. On some peculiarities of stratification of liquid solutions within pores of fractal shape. *J. Mol. Liq.* 2019;278: 363–367. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.050>

32. Шишулин А. В., Федосеев В. Б. О взаимной растворимости компонентов каталитической системы Pt–Au в частицах субмикронного размера. *Кинетика и катализ*. 2019;60(3): 334–338. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0453881119030134>

33. Шишулин А. В., Шишулина А. В. Равновесный фазовый состав и взаимная растворимость компонентов в наночастицах фрактальной формы тяжелого псевдосплава W–Cr. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. Тверь; 2019. с. 380–388. DOI: <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2019.11.380>

Информация об авторах

Федосеева Елена Николаевна, к. х. н., н. с. лаборатории прикладной химии и экологии НИИХИмии, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Российская Федерация; e-mail: el.nik.fedoseeva@gmail.com. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-5066-2331>.

Федосеев Виктор Борисович, д. х. н., в. н. с., Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Нижний Новгород, Российская Федерация; e-mail: vbfedoseev@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9281-3137>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Condensed Matter and Interphases (Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy)

Аннотации на английском языке

Review

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2959>

Received 26 June 2020

Accepted 15 August 2020

Published online 30 September 2020

ISSN 1606-867X

e-ISSN 2687-0711

Random First Order Transition from a Supercooled Liquid to an Ideal Glass (Review)

© 2020 Yu. V. Agrafov[✉], I. S. Petrushin

*Irkutsk State University,
1 ul. Karla Marksa, Irkutsk 664003, Russian Federation*

Abstract

The random first order transition theory (RFOT) describing the transition from a supercooled liquid to an ideal glass has been actively developed over the last twenty years. This theory is formulated in a way that allows a description of the transition from the initial equilibrium state to the final metastable state without considering any kinetic processes. The RFOT and its applications for real molecular systems (multicomponent liquids with various intermolecular potentials, gel systems, etc.) are widely represented in English-language sources. However, these studies are practically not described in any Russian sources. This paper presents an overview of the studies carried out in this field.

Keywords: supercooled liquid, ideal glass, distribution functions, replicas, random first order transition.

Funding: The study was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No.18-02-00523a).

For citation: Agrafov Yu. V., Petrushin I. S. Random first order transition from a supercooled liquid to an ideal glass. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(3): 291–302. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2959>

✉ Yuri V. Agrafov, e-mail: agrafov@physdep.isu.ru

Original articles

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2960>

Received 18 August 2020

Accepted 15 September 2020

Published online 30 September 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Computer Simulation of Sorption Interactions of L-Arginine and L-Lysine with Carbon Nanotubes

© 2020 E. V. Butyrskaya^{✉a}, S. A. Zapryagaev^a, E. A. Izmailova^b, S. V. Artyshchenko^c

^a*Voronezh State University
1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation*

^b*Joint Stock Company "Concern "Sozvezdie"
14 Plekhanovskaya str., Voronezh 394018, Russian Federation*

^c*Voronezh State Technical University
84 ul. 20-Letiya Oktyabrya, Voronezh 394006, Russian Federation*

Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) are a new class of nanomaterials with a high potential for different technological applications. The prospects of using them in biomedicine is associated with the ability of CNTs to cross the cell's membrane without

✉ Elena V. Butyrskaya, e-mail: bev5105@yandex.ru



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

being impaired, which determines the significance of the study of the interactions of CNTs with biologically active substances, especially amino acids. This work presents a computer simulation of the structure and characteristics of arginine (lysine) – single-wall carbon nanotube (CNT) systems using the B3LYP/6-31G(d,p) density functional theory with GD3 dispersion correction. We calculated the energies of adsorption, dipole moments, total charge on the amino acid and nanotube atoms, and the smallest distances from the amino acid atoms to the CNT. Taking into account the dispersion correction, which is almost absent in scientific literature, allows more accurate calculations of the energies of adsorption of amino acids on CNT to be obtained as compared to the existing calculations due to the high polarizability of CNTs. We considered scenarios with the amino acid position on the open end and on the external and internal lateral surfaces of the CNT. The calculated series of adsorption energies satisfies the conditions $E_{\text{end}} > E_{\text{inside}} > E_{\text{lateral}}$. This is due to the fact that when the amino acid is placed on the external lateral surface of a CNT the sorbate interacts with a part of the lateral surface of the tube. When it is placed inside the CNT the sorbate interacts with the whole surface through van der Waals forces and when the sorbate is placed on the end of the sorbent a covalent bond is formed between them. The formation of the covalent bond on the open end of the CNT is due to the higher electron density near the ends of the nanotube as compared to the external and internal lateral surfaces of the tube. An explanation is given of the mechanisms of adsorption and enhancement of the antibacterial action of the CNT functionalised by arginine and lysine, as compared to nonfunctionalised CNTs.

Keywords: carbon nanotubes, amino acids, computer simulation, adsorption.

Funding: The study was conducted within the framework of the government order for higher education institutions in the sphere of scientific research for years 2020–2022, project No. FZGU-2020-0044.

For citation: E. V. Butyrskaya, S. A. Zapryagaev, E. A. Izmailova, S. V. Artyshchenko. Computer Simulation of Sorption Interactions of L-Arginine and L-Lysine with Carbon Nanotubes *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(3): 303–309. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2960>

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2961>

Received 22 June 2020

Accepted 15 July 2020

Published online 30 September 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Thermodynamic investigation of the Bi_2Se_3 – Bi_2Te_3 system by the EMF method

© 2020 G. S. Hasanova^a, A. I. Aghazade^b, Yu. A. Yusibov^a, M. B. Babanly^{b✉}

^aGanja State University

425, H. Aliyev, Ganja AZ-2001, Azerbaijan

^bInstitute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences

113, H. Javid ave., Baku AZ-1143, Azerbaijan

Abstract

Binary and complex chalcogenides with a tetradimite-like layered structure are of great practical interest as topological insulators, thermoelectric, and optoelectronic materials. Their fundamental thermodynamic functions in combination with phase diagrams are important for the development and optimization of methods for the synthesis and growth of crystals. The work presents the results of a thermodynamic study of the starting compounds and solid solutions of the Bi_2Se_3 – Bi_2Te_3 system using the method of electromotive forces (EMF). Various modifications of this method are widely used to study binary and complex metal chalcogenides. Studies were carried out by EMF measurements of the concentration chains of the following type:

(–) Bi (solid) | ionic liquid + Bi^{3+} | Bi in the alloy (solid) (+)

in the temperature range 300–450 K.

The pre-synthesized equilibrium $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ alloys ($x = 0; 0.6; 1.2; 1.8; 2.0; 2.4; 3.0$) with a 0.5 at% excess tellurium were used as right electrodes. Ionic liquid (morpholine formate) with the addition of BiCl_3 was used as the electrolyte.

The acquired experimental data were processed by the Microsoft Office Excel 2003 computer program using the least-squares method and linear equations of the type $E = a + bT$ were obtained. The obtained equations of the EMF temperature dependences were used to calculate the relative partial molar functions of bismuth in the alloys. The diagram of solid-phase equilibria of the Bi–Se–Te system was used to determine the equations of potential-forming reactions and the latter were used to calculate the standard thermodynamic functions of the formation and standard entropies of Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 compounds and $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ solid solutions of the above compositions. The thermodynamic functions of the formation of $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ solid solutions from the initial binary compounds were also calculated. The results correlate well with the structural data that suggests some ordering in the arrangement of selenium and tellurium atoms in the b-phase crystal lattice of the

✉ Mahammad B. Babanly, e-mail: babanlymb@gmail.com

Bi_2SeTe_2 composition: selenium atoms predominantly occupy the central layer of the five-layer, and tellurium atoms are located in the two outer layers.

Keywords: bismuth selenides, bismuth telluride, solid solutions, EMF method, thermodynamic properties.

Funding: The work has been carried out within the framework of the international joint research laboratory “Advanced Materials for Spintronics and Quantum Computing” (AMSQC) established between Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of ANAS (Azerbaijan) and Donostia International Physics Center (Basque Country, Spain) and partially supported by the Science Development Foundation under the President of the Republic of Azerbaijan, a grant EİF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/4-M-33.

For citation: Hasanova G. S., Aghazade A. I., Yusibov Yu. A., Babanly M. B. Thermodynamic investigation of the Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3 system by the EMF method. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(3): 310–319. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2961>

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2962>

Received 08 March 2020

Accepted 15 April 2020

Published online 30 September 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Cathodic Deposition of Zinc-Nickel Coatings from a Dilute Ammonium Chloride Electrolyte with a High Glycine Concentration

© 2020 O. A. Kozaderov[✉], K. E. Tinaeva, A. E. Tinaeva, D. V. Burliaev

Voronezh State University,
1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

This study determined the kinetics of the synthesis, the chemical composition, and morphology of zinc-nickel coatings electrolytically obtained from low-concentration (0.04 M ZnCl_2 , 0.08 M NiCl_2) ammoniacate and ammonia-glycinate chloride solutions. Transient electrochemical methods (cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry) allowed us to determine that the cathodic deposition of Zn–Ni alloy coatings, regardless of the presence of glycine in the ammonium chloride electrolyte, is limited by the stage of diffusion mass-transfer of ions, whose electrochemical reduction (the charge transfer stage) is irreversible. The introduction of relatively high concentrations of glycine (0.3 M) in the electrolyte allows obtaining smoother coatings, which is demonstrated by the results of scanning electron microscopy. At the same time, energy dispersive X-ray spectroscopy demonstrated that the atomic fraction of nickel in the potentiostatically deposited coating increases on average by 9.7%. It is possible that the alteration of the chemical composition results in a significant decrease (on average by ~15 %) in the current efficiency in electrolytes with glycine, since it catalyses the side reaction of hydrogen evolution.

Keywords: electrodeposition, zinc-nickel coatings, ammoniac electrolyte, glycine, current efficiency, voltammetry.

For citation: Kozaderov O. A., Tinaeva K. E., Tinaeva A. E., Burliaev D. V. Cathodic deposition of zinc-nickel coatings from a dilute ammonium chloride electrolyte with a high glycine concentration. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22(3): 320–326. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2962>

✉ Oleg A. Kozaderov, e-mail: ok@chem.vsu.ru

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2963>

Received 21 May 2020

Accepted 15 July 2020

Published online 30 September 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Usage of the Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami Model for the Study of the Kinetics of the Formation of Natural Gas Hydrate in Inverse Oil Emulsions.

© 2020 V. V. Koryakina[✉], E. Yu. Shitz

Federal Research Centre “The Yakut Scientific Centre”,
Institute of Oil and Gas Problems of the Siberian Branch of the RAS
20, Avtodorozhnaya ul., Yakutsk 677007, Russian Federation

Abstract

The article presents the results of a study of the hydration of the aqueous phase in inverse oil emulsions with natural gas rich in methane (more than 90 vol.%). The aim of the work was to study the kinetics of the crystallisation of oil emulsions during the formation of natural gas hydrates in them using the method of differential scanning calorimetry (DSC).

The objects of the study were inverse oil emulsions containing 20, 40, 60, and 80 wt% of water. DSC is used under quasi-equilibrium experiment conditions to study the kinetics of hydration of oil emulsions with gas.

The study showed the applicability of the Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami model (KJMA) in order to describe the crystallisation process of inverse oil emulsions in a quasi-equilibrium DSC experiment. The kinetic parameters of the KJMA model in emulsions were determined for the processes of water drops conversion into ice, as well as their hydration with natural gas. It was shown that within the system “natural gas-oil-water” the process of ice formation is characterised by high values of the Avrami exponent ($n > 3$) and the degree of freedom ($\lambda = 3$), and the process of natural gas hydrate formation is characterised by low values of the Avrami exponent ($n < 3$) and medium degree of freedom ($\lambda = 1-3$). It was shown that in a continuous aqueous phase, natural gas hydrates are formed by instantaneous nucleation in the form of separate one-dimensional crystals; while in oil, hydrates are nucleated at a constant rate and, depending on the water content, grow in the form of disparate crystallites, shell, or spherulites. The obtained research results make it possible to deepen our knowledge of the kinetics and hydration mechanisms in oil emulsions, they can be used to complement the scientific basis for creating new technologies for the joint transportation of oil and hydrated natural gas in it.

Keywords: crystallisation, kinetics, Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami model, differential scanning calorimetry, oil emulsion, natural gas hydrate, hydrate formation.

Funding: The study was supported by state-funded research, development, and engineering project No. AAAA-A17-117040710035-7.

For citation: Koryakina V. V., Shitz E. Yu. Usage of the Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami model for the study of the kinetics of the formation of natural gas hydrate in inverse oil emulsions. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(3): 327–335. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2963>

✉ Vladilina K. Koryakina, e-mail: koryakinavv@ipng.ysn.ru

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2967>
Received 31.07.2020
Accepted 15.08.2020
Published online 30 September 2020

ISSN 1606-867X
eISSN 2687-0711

Synthesis and characterisation of ternary molybdates $\text{AgZn}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$ ($\text{R} = \text{In, Fe}$)

© 2020 I. Yu. Kotova^{✉a}, T. S. Spiridonova^a, Yu. M. Kadyrova^a, A. A. Savina^b

^aBaikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 6, Sakhyanova str., 670047 Ulan-Ude, Republic of Buryatia, Russian Federation

^bSkolkovo Institute of Science and Technology, 30, Bolshoy Boulevard, bld. 1, 121205 Moscow, Russian Federation

Abstract

An important role in the study and the obtaining of new phases with valuable physical and chemical properties is taken by ternary compounds with a tetrahedral anion containing various combinations of mono- and multivalent cations, including ternary molybdates and tungstates. Silver ternary molybdates $\text{AgA}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$ with the $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$ structural type (triclinic crystal system, space group $\text{P}\bar{1}$, $Z = 2$) are of particular interest and have a high ion conductivity (10^{-3} – 10^{-2} S/cm). In this regard, the aim of this work was to reveal the possibility to form similar compounds in silver, zinc, indium, and iron molybdate and tungstate systems and to determine the effect of the nature of tetrahedral anion and three-charged cations on their obtaining and properties.

Polycrystalline samples were synthesized using a ceramic technology and studied by differential thermal (DTA) and X-ray diffraction analysis (XRD).

The research resulted in obtaining a new ternary molybdates $\text{AgZn}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$ ($\text{R} = \text{In, Fe}$) crystallising in the triclinic crystal system (space group $\text{P}\bar{1}$, $Z = 2$). The sequence of chemical transformations that occur during the formation of these compounds, their crystallographic and thermal characteristics were determined. Unit cell parameters for the indium compound are as follows: $a = 6.9920(4)$, $b = 7.0491(4)$, $c = 17.9196(9)$ Å, $\alpha = 87.692(5)$, $\beta = 87.381(5)$, $\gamma = 79.173(5)^\circ$; and for the iron compound: $a = 6.9229(3)$, $b = 6.9828(4)$, $c = 17.7574(8)$ Å, $\alpha = 87.943(4)$, $\beta = 87.346(5)$, $\gamma = 78.882(5)^\circ$. It was established that silver-containing ternary zinc tungstates with indium and iron with a similar structure are not formed.

Keywords: ternary molybdates, silver, tungsten, solid-state synthesis, X-ray diffraction analysis (XRD), thermal properties.

Funding: The study received financing within the framework of state order No. 0339-2019-0007 to the Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. It was partially funded by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 16-03-00510 a).

For citation: I. Yu. Kotova, T. S. Spiridonova, Yu. M. Kadyrova, A. A. Savina Synthesis and characterisation of ternary molybdates $\text{AgZn}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$ ($\text{R} = \text{In, Fe}$). *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22(3): 336–343. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2967>

✉ Irina Yu. Kotova, e-mail: ikotova@binm.ru

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2965>
Received 26 April 2020
Accepted 15 July 2020
Published online 30 September 2020

ISSN 1606-867X
eISSN 2687-0711

Kinetics of Phase Transformations during Selective Dissolution of Cu_5Zn_8

© 2020 O. A. Kozaderov[✉], D. M. Taranov, A. N. Krivoslykov, S. V. Borodkina

Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

The study determined the kinetics of the selective anodic dissolution of the copper-zinc intermetallic compound Cu_5Zn_8 (gamma-phase) in an acetate buffer solution. Microscopic and X-ray analysis methods demonstrated the selective nature

✉ Oleg A. Kozaderov, e-mail: ok@chem.vsu.ru

of the corrosive dissolution of Cu_5Zn_8 . The dissolution results in the dezincification of the intermetallic compound and morphological development of its surface accompanied by the formation of the copper phase. A theoretical model of the transition of the electrode surface to the critical state together with the experimental concentration dependencies of the critical potential and critical overvoltage demonstrated that the dissolution of zinc from Cu_5Zn_8 is most probably limited by the non-stationary diffusion mass-transfer in the solid phase of the intermetallic compound. The study also demonstrated that the phase transformation during the overcritical selective anodic dissolution of the gamma-phase of Cu_5Zn_8 in an acetate environment accelerates following the growth of the anodic potential and is controlled by the surface diffusion of adatoms towards the three-dimensional nucleus of the copper phase with instantaneous nucleation.

Keywords: copper-zinc alloy, gamma phase, selective dissolution, phase transformation, surface development, heterogeneous nucleation.

For citation: Kozaderov O. A., Taranov D. M., Krivoshlykov A. N., Borodkina S. V. Kinetics of phase transformations during selective dissolution of Cu_5Zn_8 . *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22(3): 344–352. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2965>

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2966>

Received 31 July 2020

Accepted 15 August 2020

Published online 30 September 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Obtaining Iron (III) – Containing Triple Molybdate $\text{K}_5\text{FeZr}(\text{MoO}_4)_6$ by Sol-Gel Technology

© 2020 A. V. Logvinova^{✉,a}, B.G. Bazarov^{a,b}, J. G. Bazarov^a

^aBaikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 6 ul. Sakhyanova, Ulan-Ude 670047, Republic of Buryatia, Russian Federation

^bBuryat State University, 24a ul. Smolina, Ulan-Ude 670000, Republic of Buryatia, Russian Federation

Abstract

Oxide compounds, as the basis of promising materials, are used in various fields of modern technologies due to their electrical and optical properties. Some of them, possessing a combination of ferroelectric, scintillation, electrical, and optical properties, are being studied as promising materials for electronics. In this case, their dispersion plays an important role.

Traditionally, the synthesis of oxide compounds is carried out by ceramic technology. More promising for the synthesis of fine powders are the methods of “soft” chemistry, among which we have identified and applied the sol-gel method. In this method, “mixing” occurs at the molecular level, which contributes to an increase in the reaction rates and a decrease in the synthesis temperature. The method involves the use of inorganic salts as precursors in combination with complexing agents (citric acid). The use of such precursors allows one to achieve high uniformity at relatively low temperatures. A feature of this approach is the use of fewer organic compounds: an aqueous solution of citric acid is used as a chelating agent. The aim of this work was to obtain triple molybdate by sol-gel technology (SGT) based on the example of iron-containing potassium zirconium molybdate.

The iron-containing triple potassium zirconium molybdate was obtained using the of citrate sol-gel technology and solid-phase synthesis (SPS) methods. The triple molybdate obtained by two methods was characterized by X-ray phase analysis, DSC, and impedance spectroscopy.

The developed sol-gel synthesis technique allowed lowering the synthesis temperature, to obtain triple molybdate with high values of homogeneity, dispersion, and electrical conductivity. This technique can be used to obtain double and triple zirconium (hafnium) molybdates containing a trivalent cation.

Keywords: iron-containing, triple molybdate, zirconium, potassium series, sol-gel synthesis.

Funding: The study was conducted within the framework of the state order by the Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, and partially funded by the Russian Foundation for Basic Research (project 18-03-00557a).

For citation: Logvinova A. V., Bazarov B.G., Bazarova Zh. G. Obtaining iron (III) – containing ternary molybdate $\text{K}_5\text{FeZr}(\text{MoO}_4)_6$ by sol-gel technology. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22(3): 353–359. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2966>

✉ Alexandra V. Logvinova, e – mail: logvinova_alexandra@bk.ru

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2997>

Received 07 July 2020

Accepted 15 August 2020

Published online 30 September 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Quantum Chemical Modelling of the Scandium Sub-Group Metal Endofullerenes

© 2020 D. A. Machnev[✉], I. V. Nechaev, A. V. Vvedenskii, O. A. Kozaderov

Voronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

Endofullerenes with one or several metal atoms inside the carbon cage (metallofullerenes) are of considerable practical interest as promising basic materials for creating highly effective contrasting agents for magnetic resonance imaging (MRI) as well as antioxidant and anticancer drugs. These compounds can also be used in spintronics to build nanoscale electronic devices. In the framework of the density functional theory, this work presents a calculation of the structural, electronic, and thermodynamic characteristics of scandium sub-group metal endofullerenes with the number of encapsulated atoms from one to seven in the gaseous phase. The stable structures with symmetries C_s , C_2 , C_3 , and C_i were described. They correspond to the positions of the metal atoms inside the fullerene cage. The theoretical limit for the number of metal atoms at which the endofullerene structure remains stable is six atoms for scandium, four for yttrium, and three for lanthanum. The calculations showed that the most stable structures are the ones with two and three encapsulated atoms. The relationship between the number of encapsulated atoms and the nature of electron density distribution were described. The total charge on the encapsulated metal cluster is positive for $Me@C_{60}$ – $Me_3@C_{60}$ compounds, weakly positive for $Me_4@C_{60}$ (some of the atoms have negative charge), and negative for Me_5C_{60} – $Me_6@C_{60}$ compounds. The spin leakage effect was described for the structures with a doublet spin state. As for the endofullerenes with three and more encapsulated atoms, this effect is insignificant, which makes the creation of contrasting agents for MRI based on them impractical.

Keywords: endofullerenes, metallofullerenes, quantum chemical calculations, density functional theory, molecular symmetry, spin leakage.

For citation: Machnev D. A., Nechaev I. V., Vvedenskii A. V., Kozaderov O. A. Quantum Chemical Modelling of the Scandium Sub-Group Metal Endofullerenes. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(3): 360–372. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2997>

✉ Dmitriy A. Machnev, e-mail: machnev.dmitry@gmail.com

Original article

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2998>

Received 09 June 2020

Accepted 15 August 2020

Published online 30 September 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Hydration and Intermolecular Interactions in Carboxylic Acids

© 2020 V. F. Selemenev^a, O. B. Rudakov^b, N. V. Mironenko^a, S. I. Karpov^a, V. N. Semenov^a, N. A. Belanova^{✉a}, L. A. Sinyayeva^a, A. N. Lukin^a

^aVoronezh State University,

1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

^bVoronezh State Technical University,

84 ul. 20-Letiya Oktyabrya, Voronezh 394006, Russian Federation

Abstract

At the moment, the most accurate and reliable information about intermolecular interactions in low-molecular compounds and their polymer analogues can be obtained by means of combined UV, visible, and IR spectroscopy. However, this combination is not always used when interpreting the results of intermolecular interactions in carboxylic acids. Therefore, the aim of our study was to investigate the intermolecular interactions in carboxylic acids and their hydration properties using the UV, visible, and IR spectroscopy.

✉ Natalya A. Belanova, e-mail: belanovana@mail.ru

The article presents the results of the investigation of intermolecular interactions and hydration in carboxylic acids by means of UV, visible, and IR spectroscopy, and the microscopic study of the swelling/contraction curves of the beads of the sorbents with slightly acidic –COOH groups in exchange reactions of $R-COOH + NaOH \leftrightarrow R-COO^-Na^+ + H_2O$. The study revealed that in water dimers, the total energy of hydrogen bonds is determined by the Coulomb, exchange, charge transfer, polarization, and dispersion components. In our study we also tested the formulas for the calculation of the energy of the H-bond, enthalpy, the force constants of the H-bond, and the elongation of the covalent bond. The article suggests a formula for estimation of the distance $RCH_2...O$. The calculations of the length of H-bonds between the donor and the acceptor of the proton based on the information about stretching vibrations in the IR spectra of carboxylic acids. The article demonstrates the possibility of the formation of five- and six-membered cycles, resulting from the formation of H-bonds between CH_2 groups of the chain and –COOH end groups of carboxylic acids.

The characteristic electron and vibrational frequencies in the UV and IR spectra were used to determine the intermolecular interactions in ion exchangers CB-2 and CB-4. The microscopic and microphotographic study of the swelling of certain beads of carboxylic cationites help us to register the presence of the external shell $R-COO^-...Me^+$ and the internal shell $R-COOH$ during the exchange reactions: $R-COOH + Me^+ + OH^- \leftrightarrow R-COO^-...Me^+ + H_2O$.

Keywords: UV-vis spectroscopy, IR spectroscopy, visible spectroscopy, carboxylic acids, intermolecular interactions.

Funding: The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation in the framework of the government order to higher education institutions in the sphere of scientific research for years 2020–2022, project No. FZGU-2020-0044.

For citation: Selemenev V. F., Rudakov O. B., Mironenko N. V., Karpov S. I., Semenov V. N., Belanova N. A., Sinyaeva L. A., Lukin A. N. Hydration and intermolecular interactions in carboxylic acids. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22(3): 373–387. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2998>

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2999>

Received 05 June, 2020

Accepted 15 August 2020

Published online 30 September 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Solid Dosage Forms of Nootropic Action Based on Pantogam and Succinic Acid

© 2020 D. A. Slivkin^a, Yu. A. Polkovnikova^{✉b}, A. I. Slivkin^b, A. S. Belanova^b, S. N. Suslina^a, A. A. Kashchavtseva^b

^aPeoples Friendship University of Russia,
6 Miklukho-Maklaya ul., Moscow 117198, Russian Federation

^bVoronezh State University,
1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

Abstract

In recent years, research related to the search and study of the mode of action of new and used in medicine nootropic agents has been carried out at a high rate. The research related to the search for new combined drugs of nootropic action based on the substances of d-gamma-Pantothenate of calcium and succinic acid, which have neurometabolic, atigipoxic, and adaptogenic properties, is of interest. The purpose of this study was to develop and justify the optimal composition and manufacturing technologies of tablets with nootropic effect and standardise the proposed dosage forms containing Pantogam and succinic acid.

The method for preparing the tablet mixture is as follows: all components were weighed in the required amount, Pantogam was placed in the mortar, then succinic acid was added and ground to a consistent white powder. The tablets were pressed on a manual press at a pressure of 120 mn/m². The coating was applied on a laboratory fluidised bed unit with a single nozzle in a perforated drum with a volume of 1000 ml. The obtained tablets were evaluated according to the requirements for State Pharmacopoeia XIII and State Pharmacopoeia XIV. The comparison of the Pantogam tablets with succinic acid obtained by direct pressing and by wet granulation showed that the method of direct pressing allows obtaining tablets with good physical and mechanical properties and bioavailability. The methods based on acid–base titration and spectrophotometric determination were developed for the quantitative determination of Pantogam in tablets. The method of quantitative determination of succinic acid in dosage forms was validated.

Based on the study of physicochemical and technological properties of substances and excipients, the compositions and technology for obtaining tablets containing Pantogam and succinic acid were justified and developed. It was found that

✉ Yulia A. Polkovnikova, e-mail: juli-polk@mail.ru

solid-phase interactions occur with the combined presence of Pantogam and succinic acid in the tablets. The methods of qualitative and quantitative analysis of dosage forms containing Pantogam and succinic acid based on complexometric titration and high-performance liquid chromatography were developed. The procedure of validation of the method for determining succinic acid by HPLC in the developed dosage forms confirmed the validity of the proposed method.

Keywords: Pantogam, succinic acid, tablets, complexometry, high-performance liquid chromatography, validation.

For citation: Slivkin D. A., Polkovnikova Yu. A., Slivkin A. I., Belenova A. S., Suslina S. N., Kashchavtseva A. A. Solid dosage forms of nootropic action based on Pantogam and succinic acid. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020; 22(3): 388–396. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2999>

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3001>

Received 29 May 2020

Accepted 15 July 2020

Published online 30 September 2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

Possibilities and peculiarities of spray technologies in organic synthesis

© 2020 E. N. Fedoseeva^{✉,a}, V. B. Fedoseev^b

^aN. I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod – National Research University, 23 Gagarina pr., 603950 Nizhny Novgorod, Russian Federation

^bG. A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 49 ul. Tropinina, Nizhny Novgorod 603950, Russian Federation

Abstract

Size effects considerably change the state and physicochemical properties of dispersal systems. The peculiarities of chemical processes occurring in small (nano, pico, and femtolitre) volumes are of a great importance for the production technologies of unique materials. The aim of this work was the experimental confirmation of size effects during chemical processes in small volumes and their interpretation based on the concepts of chemical thermodynamics.

The object of the study consisted in reactions of organic synthesis conducted in ensembles of sessile drops formed by aqueous solutions of organic compounds with the participation of a gaseous medium. The methods of optical microscopy with digital image processing were used for observation. The experiments definitely demonstrate the influence of geometric parameters (radius, contact angle) on the kinetics of phase and chemical transformations in polydisperse ensembles of sessile drops of organic and aqueous-organic mixtures interacting with volatile reagents in a gaseous medium. These features are manifested in the kinetics of changes in the size of drops as well as in the morphology of products obtained by their evaporation.

The interpretation of size effects in the framework of equilibrium chemical thermodynamics explains the shifts in chemical equilibrium and changes in the reaction rate. The equilibrium conditions arising in drops of different volumes during mass transfer with the gas phase were described. It is stated that the most important factor in the processes of organic synthesis using spray technologies is the high surface activity of organic substances. Comprehension and practical application of these peculiarities allows adjusting the reaction rate, improving the mutual solubility of partially miscible reagents, and affecting the composition and properties of the final product.

Keywords: organic synthesis in spray, size effects, chemical equilibrium constants, liquid-vapour equilibrium, nanoreactor.

Funding: This study was performed according to the state order of the Institute of Organometallic Chemistry of the Russian Academy of Sciences.

For citation: Fedoseeva E. N., Fedoseev V. B. Possibilities and peculiarities of spray technology in organic synthesis. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(3): 397–405. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3001>

✉ Victor N. Fedoseev, e-mail: vbfedoseev@yandex.ru