

ISSN 0044-4537

Том 97, Номер 3

Март 2023



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 97, номер 3, 2023

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Органические ингибиторы коррозии металлов в растворах кислот.

I. Особенности механизма защитного действия

Я. Г. Авдеев, Ю. И. Кузнецов 305

Анализ условия механического равновесия на искривленной
поверхности парожидкостной системы в поле гравитации

Ю. К. Товбин 322

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Анализ термодинамического определения поверхностного
натяжения двухкомпонентной парожидкостной системы

Е. С. Зайцева, Ю. К. Товбин 335

Калориметрическое исследование смесей полипропилена
с 90 мас. % низкомолекулярных органических соединений
после пластического деформирования под высоким давлением

В. А. Жорин, М. Р. Киселев 345

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Процессы комплексообразования в системе $\text{Fe(II)}-\text{Fe(III)}-\text{H}_2\text{Sal}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$

Дж. А. Давлатшоева, Г. Б. Эшова, М. Рахимова, Ф. Мираминзода 355

Кислотный гидролиз гликозил-гликозных связей дисахаридов
в водно-органических средах

М. А. Кушнер, Т. С. Селиверстова, Л. Г. Матусевич 363

Влияние углерода на адсорбционные свойства $\text{Co/MgAl}_2\text{O}_4$ катализатора
процесса гидрирования CO

Г. В. Панкина, А. Н. Харланов, П. А. Чернавский 370

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Комплексы включения β -циклодекстрина с финголимодом:
экспериментальное и теоретическое исследование

*А. А. Гарибян, Е. С. Делягина, М. Л. Антипова,
Е. Г. Одинцова, В. Е. Петренко, И. В. Терехова* 378

Сольватация и электрохимические свойства тетрасульфофталоцианината кобальта
в водно-диметилформамидных растворителях

М. А. Кованова, И. А. Кузьмина, А. С. Постнов, А. О. Корнева, А. С. Вашурин 386

Влияние температуры на термодинамику ступенчатой
диссоциации аланил-фенилаланина в водном растворе

А. И. Лыткин, В. В. Черников, О. Н. Крутова, П. Д. Крутов, Р. А. Романов 392

Термохимический анализ взаимодействия L-карнозина, L-гистидина
и L-аспарагина с пиридоксином в водных растворах

Е. Ю. Тюнина, О. Н. Крутова, В. П. Баранников 397

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Смешанные сетки водородных связей в системе этиленгликоль—этилендиамин

Г. М. Агаян, Н. К. Балабаев, М. Н. Родникова 404

ХЕМОИНФОРМАТИКА И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Молекулярно-динамическое моделирование магния
в схеме модели погруженного атома

Д. К. Белащенко

412

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Неравновесные оболочки вокруг выделений при распаде трехкомпонентного сплава

И. К. Разумов

426

ФОТОХИМИЯ, МАГНЕТОХИМИЯ, МЕХАНОХИМИЯ

Исследование фотореакции метиладамантилтиона
с помощью эффекта химической поляризации ядер

В. И. Порхун, Н. А. Кузнецова, Е. Н. Савельев

434

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Природа увеличения скорости горения порошковой смеси $Ti + C$
при разбавлении ее инертной добавкой

Б. С. Сеплярский, Р. А. Кочетков, Т. Г. Лисина, Н. И. Абзалов

438

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

Самособирающиеся полимерсомы на основе сульфитного лигнина,
обладающего биологической активностью

Т. Н. Луговицкая, М. В. Улитко, Н. С. Козлова, Д. А. Рогожников, С. В. Мамяченков

447

ХРОНИКА

Всероссийская конференция “Поверхностные явления в дисперсных системах”

454

К сведению авторов

455

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 620.197.3 + 544.653

ОРГАНИЧЕСКИЕ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ. I. ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ

© 2023 г. Я. Г. Авдеев^{a,*}, Ю. И. Кузнецов^a

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071, Россия

*e-mail: avdeevavdeev@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.2022 г.

После доработки 21.07.2022 г.

Принята к публикации 25.07.2022 г.

В настоящем обзоре обобщено и проанализировано современное состояние исследований в области коррозии металлов в растворах кислот и их ингибиторной защиты. Рассмотрены наиболее важные представления о механизме коррозии металлов в кислых средах. Обсуждены экспериментальные подходы к исследованию коррозии металлов в растворах кислот и влиянию на этот процесс органических ингибиторов коррозии. Показана важная роль в изучении этих процессов электрохимических методов и физико-химических методов исследования состояния поверхности металлов. Проанализированы пути воздействия ингибиторов на коррозию металлов в кислых средах, рассмотрены термодинамические и кинетические аспекты их адсорбции на металлах. Отмечено, что максимальную эффективность в защите металлов обеспечивают органические соединения молекул которых способны хемосорбционно взаимодействовать с их поверхностью и формировать полимолекулярные защитные слои из молекул, химически связанных друг с другом.

Ключевые слова: кислотная коррозия, механизм коррозии металлов, металл, сталь, растворы кислот, ингибиторы коррозии, механизм действия ингибиторов коррозии

DOI: 10.31857/S0044453723030056, **EDN:** DWCNDM

ВВЕДЕНИЕ

Промышленное применение растворов кислот во многом определяется их способностью быстро и эффективно разрушать минеральные образования различной природы: горные породы, преимущественно представленные карбонатами [1–5]; окалину, возникающую на стальной поверхности при термической обработке и чаще всего образованную смесью оксидов железа [6, 7]; отложения, возникающие на оборудовании, контактирующем с разнообразными технологическими жидкостями [8, 9]; продукты коррозии, формирующиеся на поверхности металлов и сплавов [10–14]. При осуществлении этих технологических операций поверхность металлического оборудования, используемая для их выполнения, а также металлические изделия, подвергающиеся очистке, приходят в контакт с растворами кислот, что без применения специальных мер защиты может привести к их существенным коррозионным повреждениям. Особенно опасна ситуация контакта металлов с нагретыми растворами кислот, температура (t) которых, в частности, при проведении процедуры кислотного стимулирования нефтеносных пластов может достигать 260°C [3].

Простой и распространенный метод защиты металлов в растворах кислот — применение ингибиторов коррозии (ИК), т.е. химических соединений или композиций, “которые, присутствуя в системе в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии металлов без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента” [15]. В последние годы появилось большое число важных исследований, посвященных этой тематике, что позволило нам выделить и рассмотреть актуальные теоретические аспекты ингибиторной защиты металлов в растворах кислот. Здесь целесообразно рассмотреть современные представления о механизме действия ИК, существующие подходы к повышению эффективности их действия, практические аспекты применения, а также экспериментальные и теоретические методы их изучения. Обсуждение проблематики ингибиторной защиты металлов в кислых средах невозможно без рассмотрения особенностей коррозии этих материалов. Отметим, что за рамки нашего настоящего исследования будут вынесены растворы кислот, так называемых “окислителей”, поскольку коррозия металлов в таких средах реализуется по специфическому механизму, требующему отдельного рассмотрения.

I. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ

Поиск путей эффективной защиты металлов и сплавов в растворах кислот невозможен без понимания самого механизма их коррозии. Однако исследований в этом направлении ведется крайне мало. В литературе приводятся в большей степени справочные данные по коррозии черных и цветных металлов в растворах серной, фосфорной и галогенводородных кислот [16–20]. Общие закономерности коррозии сталей в растворах кислот в условиях высокотемпературной коррозии ($t \geq 80^\circ\text{C}$) рассмотрены в работе [21].

Принято считать, что механизм коррозии металлов в растворах кислот — преимущественно электрохимический. Суммарный процесс коррозии металлов в растворах кислот состоит из двух реакций — катодной и анодной. Парциальной катодной реакцией является выделение водорода [22]:



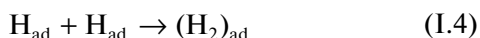
Эта реакция состоит из нескольких последовательных стадий — доставка H^+ из объема кислоты к поверхности металла ($(\text{H}^+)_*$ — ион водорода, находящийся на самом близком расстоянии от поверхности металла)



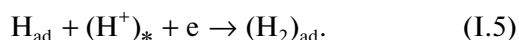
реакции переноса заряда (реакция Фольмера)



За ней следует стадия химической (реакция Тафеля)



или электрохимической рекомбинации (реакция Гейровского)



Отмечается, что адсорбированные атомы водорода могут подвергаться эмиссии в объем раствора с последующей молизацией:



Лимитирующими стадиями катодного выделения водорода могут быть: транспорт протонов к границе раздела фаз металл/раствор; реакция разряда; десорбция водорода с поверхности металла, включая химическую и электрохимическую десорбцию или эмиссию водорода; образование газообразного водорода из молекул.

Обсуждаются следующие механизмы выделения водорода: Фольмера—Тафеля, соответствующий случаю, когда реакция разряда (I.3) является лимитирующей, а рекомбинация (I.4) протекает

быстро; Фольмера—Гейровского, включающий медленный разряд (I.3) и быструю электрохимическую десорбцию (I.5). Механизм Тафеля—Хориути соответствует быстрому разряду (I.3) и медленной рекомбинации водорода (I.4), а Гейровского—Хориути основан на быстром разряде (I.3) и медленной электрохимической десорбции (I.5). Возможны случаи, когда реакция разряда (I.3) связана с химической (I.4) или электрохимической (I.5) десорбцией. В первых четырех механизмах скорости прямой и обратной реакций равны. В механизмах сопряженного разряда—химической десорбции и сопряженного разряда—электрохимической десорбции скорости обеих прямых реакций равны, а скорости обеих обратных реакций пренебрежимо малы. Считается [23], что на железе и сталях в растворах HCl реакция (I.1) протекает с соизмеримыми скоростями стадий разряда и рекомбинации, в кислых сульфатных средах параметры электродной реакции ближе к процессу, лимитируемому стадией разряда, в кислых фосфатных растворах — рекомбинации.

В растворах кислот, содержащих дополнительные окислители (молекулярный кислород, соли Fe(III), соли Cu(II) и др.), механизм катодной реакции усложняется. Например, в присутствии солей Fe(III), параллельно с парциальной реакцией (I.1) также реализуется реакция



протекающая с диффузионным контролем [24]. В случае металлов, не способных вытеснять водород из кислот, их коррозия в таких средах будет протекать в результате реакции с растворенным молекулярным кислородом воздуха. Например, коррозия меди в растворах кислот реализуется через катодную стадию восстановления O_2 . Кроме этого, накапливающиеся в растворе продукты коррозии — соли Cu(II) — также участвуют в катодной реакции [25].

Контакт металлов и сплавов с растворами кислот вызывает не только общую коррозию, выражающуюся в их массопотере, но и наводороживание, происходящее в результате проникновения выделяющегося водорода в структуру материалов и существенно меняющее его свойства [26]. Сорбция металлами водорода является причиной их растрескивания, в том числе и под напряжением, хрупкости, образования вздутий [22]. Теоретические аспекты наводороживания металлов, в том числе и в кислых средах, детально рассмотрены в работах [22, 27–30]. Обсуждены важные для понимания природы наводороживания металлов в растворах кислот вопросы — механизмы катодного выделения водорода, расчет степени заполнения водородом поверхности железа и концентрации атомов водорода в фазе металла. Рассмотрено влияние адсорбированного и абсорбированного

водорода на скорость растворения железа в зависимости от электродного потенциала и состава электролита. Обобщены экспериментальные подходы к изучению сорбции металлами водорода (метод вакуумной экстракции водорода, метод водородной микропечати (с серебряным покрытием), электрохимический метод Деванатхана—Стахурского, спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ), электрохимический шум) и особенности их применения.

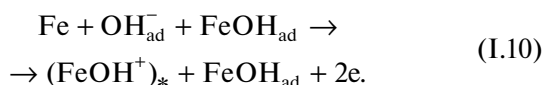
Парциальной анодной реакцией металлов при коррозии в кислотах, как правило, является их анодная ионизация. Рассмотрим эту реакцию на примере важнейшего конструкционного материала — железа. Анодная ионизация железа описывается суммарной реакцией:



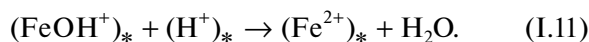
Рассмотрим общепринятые взгляды на механизм анодной реакции железа в растворах кислот. Согласно Хойслеру [31], в ходе реакции атомов Fe кристаллической решетки с адсорбированными ионами OH^- образуется соединение FeOH_{ad} :



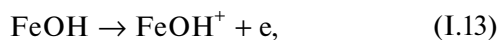
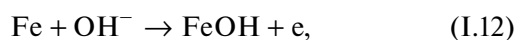
Дальнейшая реакция перехода ионов Fe(II) через двойной слой катализируется этим соединением:



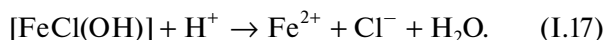
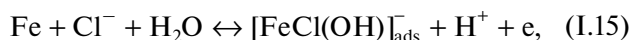
В свою очередь соединение FeOH^+ медленно распадается:



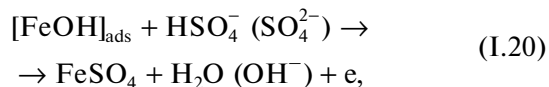
Бокрис [32] рассматривает FeOH как промежуточный продукт при стадийном протекании реакции:



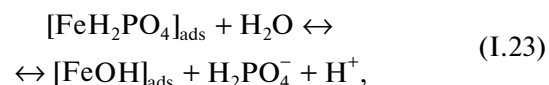
Механизмы Хойслера и Бокриса не учитывают влияние природы кислоты на анодную реакцию железа, что противоречит экспериментальным данным. Нобе и Чин [33] показали, что в растворах HCl реакция (1.8) может реализовываться с участием хлорид анионов:



Изучая анодную реакцию железа в сернокислых средах, Колотыркин и Флорианович [34] предложили следующий ее механизм:



Участие фосфат-анионов в анодной реакции железа в кислых средах экспериментально показано Решетниковым [35]:



Коррозия металлов в растворах кислот — сложный многостадийный процесс, механизм которого во многом определяется природой корродирующего металла и химическим составом агрессивной среды. На протекание коррозии металлов в растворах кислот могут оказывать влияние окислители, присутствующие в таких средах. Коррозионные повреждения металлов в кислых средах могут определяться не только их общей коррозией, но и наводороживанием, приводящим к их растрескиванию, охрупчению и образованию вздутий.

II. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ КОРРОЗИИ И ИНГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ

Общей характеристикой коррозии металлов в растворах кислот служит величина скорости коррозии, рассчитываемая по массопотере металлических образцов:

$$k = (m_0 - m_\tau) S^{-1} \tau^{-1}, \quad (\text{II.1})$$

где m_0 и m_τ — масса металлического образца до и после коррозионных испытаний; S — площадь металлического образца; τ — время коррозионных испытаний. В технике удобнее применять глубинный показатель коррозии:

$$CR = k\rho^{-1}, \quad (\text{II.2})$$

где ρ — плотность металла. В кислых средах скорость коррозии металла также может экспериментально определяться по объему газообразного водорода, вытесненного им в ходе реакции с агрессивной средой или путем измерения кон-

центрации растворимых продуктов коррозии, накапливающихся в агрессивной среде [36].

Количественной характеристикой эффективности ИК служат коэффициент торможения и степень защиты:

$$\gamma = k_0 k_{\text{in}}^{-1}, \quad (\text{II.3})$$

$$Z = (k_0 - k_{\text{in}}) k_0^{-1} \times 100\%, \quad (\text{II.4})$$

где k_0 и k_{in} — скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с изучаемой добавкой.

Когда реакция металла с кислотой реализуется быстро и с высоким тепловым эффектом, скорость процесса характеризуют параметром реакционного числа, определяемого термометрическим методом [37, 38], на основании изменения температуры агрессивной среды в ходе коррозионного процесса во времени:

$$RN = (t_{\text{max}} - t_0) \tau^{-1}, \quad (\text{II.5})$$

t_{max} — максимальная температура, достигаемая в коррозионной системе; t_0 — начальная температура системы; τ — время, необходимое для достижения t_{max} . Такой подход некорректен, поскольку в условиях эксперимента коррозия происходит в условиях, отличных от изотермических. Это подтверждают данные [39–41] по изучению защитного действия ИК, полученные этим методом и сильно отличающиеся от результатов стандартных исследований путем оценки массопотери металлических образцов.

Воздействие растворов кислот на металлы не ограничивается общей коррозией, оно может сопровождаться и ухудшением их механических свойств, что чаще всего определяется абсорбцией этими материалами выделяющегося водорода. Для характеристики этих изменений используют механический показатель коррозии $K_{\text{мех}}$. Например, об изменении механических свойств можно судить по прочностному показателю:

$$K_{\sigma} = \Delta \sigma \sigma_0^{-1} \times 100\%, \quad (\text{II.6})$$

где $\Delta \sigma$ — изменение предела прочности при растяжении за время коррозионных испытаний, σ_0 — предел прочности при растяжении до коррозии. Экспериментально абсорбцию металлами водорода определяют методом его термической вакуумной десорбции с последующим детектированием выделяющегося газа ртутным манометром Мак-Леода, газовым хроматографом [27] или высоковакуумным термодесорбционным спектрометром [42].

Физико-химические методы позволяют *in situ* получить информацию о механизме коррозии металлов в кислых средах и путях воздействия ингибиторов. С их помощью исследуют процессы на границе раздела фаз коррозионная среда/металл и *ex situ* изучают свойства собственно коррозион-

ной среды и состояние поверхности металла, подвергнутого коррозионному процессу. Коррозивность растворов кислот существенно усиливает присутствие в них окислителей. Чаще всего, таким окислителем являются катионы Fe(III), накапливающиеся в растворах кислот в ходе их эксплуатации. Термодинамическая характеристика этой системы, определяющая ее окислительную способность, — потенциал редокс-пары Fe(III)/Fe(II), а кинетическая, определяющая скорость процесса, протекающего в диффузионном режиме, — коэффициент диффузии катиона Fe(III). Экспериментально определить окислительную способность раствора кислоты, содержащей Fe(III), можно с применением метода потенциометрии [43] и циклической вольтамперометрии (ЦВА) [44] инертного платинового электрода. Кроме этого, используя уравнение Рендлса—Шевчика, из данных ЦВА рассчитывают коэффициенты диффузии катионов Fe(III) [44].

Исследование процессов на границе раздела фаз раствор кислоты / металл осуществляется электрохимическими методами. Наиболее простой, но малоинформативный метод изучения процессов на границе фаз — потенциометрическое исследование металла в растворе кислоты, позволяющее определить его потенциал коррозии (E_{cor}). На основании его величины можно спрогнозировать, в области активного или пассивного состояния находится металл в растворе кислоты. Такая информация важна для металлов, склонных к переходу в пассивное состояние, например, нержавеющей стали [45]. Как правило, ИК, вводимые в раствор кислоты, вызывают смещение значений E_{cor} от наблюдаемых в фоновой среде. Принято считать, что смещение значения E_{cor} в положительную сторону свидетельствует о преимущественном торможении ИК анодной реакции, а в отрицательную — катодной. Такой подход формален, поскольку смещение E_{cor} в положительную сторону может вызываться и тем, что ИК ускоряет катодную реакцию [46]. В целом, корректная трактовка данных потенциометрии при изучении коррозии металлов в кислотах возможна при ее совместном обсуждении с результатами вольтамперных исследований металла в тех же условиях. Однако потенциометрия — незаменимый метод изучения кислотного удаления окислы с поверхности сталей, позволяющий фиксировать время очистки металла [47].

Важную информацию о протекании катодной и анодной реакций металлов в растворах кислот позволяет получить вольтамперометрия. Вольтамперометрические характеристики металла, находящегося в состоянии активного растворения, — наклоны катодной и анодной поляризации (b_c и b_a) позволяют сделать заключение о механизмах реализации соответствующих парциальных элект-

тродных реакций и участия в них компонентов агрессивной среды. В случае механизма анодного растворения железа это наглядно продемонстрировано в фундаментальных работах Нобе, Чина [33], Колотыркина, Флорианович [34]. Сведения о параметрах парциальных электродных процессов металлов, протекающих в режиме диффузионного контроля, позволяют получить вольтамперометрические исследования, проводимые на вращающемся дисковом или цилиндрическом электроде. Например, изучение кинетики катодной реакции стали в растворах кислот, содержащих соли Fe(III), с применением стального вращающегося дискового электрода позволило разделить составляющие ее парциальные процессы на кинетический (восстановление H^+) и контролируемую диффузию (восстановление Fe(III)) [24]. Метод линейного поляризационного сопротивления — модификация вольтамперометрических исследований, позволяющая в экспресс-режиме проводить оценку скорости коррозии металлов в кислотах [48, 49]. Характеристики двойного электрического слоя, формирующегося на металлах в растворах кислот, и влияние на его состояние адсорбции ИК изучают с помощью спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ). Измеряя удельную емкость двойного электрического слоя (ДЭС) металла в растворе кислоты, в т.ч. в присутствии ИК, определяют степень заполнения его поверхности добавкой:

$$\Theta = (C_{dl}^0 - C_{dl}') (C_{dl}^0 - C_{dl}'')^{-1}, \quad (II.7)$$

где C_{dl}^0 и C_{dl}' — удельная емкость ДЭС металла в фоновой среде без и с добавкой ИК, C_{dl}'' — удельная емкость ДЭС металла в фоновой среде в случае предельного заполнения поверхности металла ИК. Теоретические и практические аспекты применения СЭИ при рассмотрении коррозионных систем обсуждены в работе [50]. Для изучения кинетики стравливания окарины с поверхности стали применяют метод кулонометрии [47].

Существуют разные подходы, позволяющие оценить состояние поверхности металла до и после коррозии в растворах кислот. Следует выделить поверхностную профилометрию, используемую для мониторинга развития коррозии на металлах и позволяющую получить трехмерную морфологию поверхности [51]. Методы анализа тонких поверхностных пленок, формирующихся на поверхности металлов в коррозионных средах, в том числе в присутствии ИК, включают атомно-силовую микроскопию; сканирующую туннельную микроскопию; масс-спектрометрию вторичных ионов; рентгеновскую абсорбционную спектроскопию; спектроскопию резонансного обратного рассеяния; оже-электронную спектроскопию; рентгеновское излучение, индуцированное частицами; электронно-зондовый микроана-

лиз; тонкую структуру спектров поглощения рентгеновских лучей; рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию; дифракцию медленных электронов; малоугловое рассеяние нейтронов и нейтронную рефлектометрию; мессбауэровскую спектроскопию конверсионных электронов; спектроскопию комбинационного рассеяния; инфракрасную спектроскопию с фурье-преобразованием и др. [52, 53].

В последнее время для понимания деталей механизма коррозии металлов в водных средах привлекают возможности квантово-механических методов расчета, в частности теории функционала плотности (метод DFT) [54]. Важную дополнительную информацию о природе связи молекул ИК с поверхностью металлов можно получить с применением квантово-химических методов. Детальный анализ возможностей использования квантово-химических методов для объяснения ингибирующего действия органических соединений проведен в обзорах [55–63], что позволяет нам оставить этот вопрос за рамками нашей статьи.

III. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

Фундаментальные аспекты ингибиторной защиты металлов и сплавов в растворах кислот обобщены в монографиях Антропова [64], Решетникова [23], Григорьева и Экилика [65, 66]. Антропов [64] предполагал, что ИК на металле присутствует в двух формах: в виде отдельных частиц (молекул и/или ионов), более или менее хаотично распределенных по его поверхности, и скопления частиц — кластеров, располагающихся на некоторых ее частях. Распределение ИК между этими двумя формами зависит от степени заполнения им поверхности металла, которая в свою очередь определяется химической природой замедлителя коррозии, его содержанием в коррозионной среде, температурой и т.д. Поэтому в общем случае скорость коррозии металла в присутствии ИК определяется уравнением:

$$k = k'(1 - \Theta) + k''\Theta, \quad (III.1)$$

где k' и k'' — скорость коррозии металла на части поверхности $(1 - \Theta)$, свободной от ИК и занятой (Θ) им, Θ — степень заполнения поверхности металла ИК. На металле в области малых и средних значений Θ величина $k' > k''$, поэтому уравнение (III.1) примет вид:

$$k = k'(1 - \Theta). \quad (III.2)$$

Таблица 1. Изотермы адсорбции органических соединений на металлах из водных растворов [67–71]

№	Модель изотермы адсорбции	Уравнение	Параметры
1	Ленгмюра	$\Theta(1 - \Theta)^{-1} = BC$ (III.4)	—
2	Фрейндлиха	$\Theta = BC^n$, $0 < n < 1$ (III.5)	—
3	Темкина	$\Theta = (f)^{-1} \ln(BC)$ (III.6)	f – фактор энергетической неоднородности поверхности
4	Фрумкина	$\Theta(1 - \Theta)^{-1} \exp(-2a\Theta) = BC$ (III.7)	a – величина, характеризующая взаимодействие между адсорбированными частицами
5	Флори–Хаггинса	$\Theta x^{-1}(1 - \Theta)^{-x} = BC$ (III.8)	x – размерный параметр, мера числа адсорбированных молекул воды, замещенных молекулой ингибитора
6	Эль-Авади	$\Theta(1 - \Theta)^{-1} = BC^y$ (III.9)	$y > 1$ для полимолекулярной адсорбции ингибитора, $y < 1$ для мономолекулярной адсорбции

Обозначения: Θ – степень заполнения поверхности металла ингибитором, C – концентрация ингибитора, B – константа адсорбционного равновесия.

Напротив, когда $\Theta \approx 1$, а $(1 - \Theta) \rightarrow 0$ уравнение (III.1) запишется в виде:

$$k = k''\Theta. \quad (\text{III.3})$$

При достижении практически полного экранирования и при переходе от уравнения (III.2) к уравнению (III.3) механизм ингибирования может существенно измениться.

Выделяют следующие пути воздействия ИК различной природы на электродные реакции металлов и суммарный коррозионный процесс [23]:

- уменьшение доли поверхности металла, свободной для протекания процесса (блокировочный эффект);
- изменение строения двойного электрического слоя на границе раздела фаз металл/раствор кислоты и, как результат, величины потенциала в месте протекания электрохимической реакции (энергетический эффект);
- изменение константы скорости процесса за счет изменения энергии активации при адсорбции ИК на металле (кинетический эффект);
- изменение порядка электрохимической реакции и объемной концентрации компонентов (химический эффект);
- изменение величины электродного потенциала металла.

Также существует возможность изменения энергии адсорбции на металле реагирующих частиц под действием ИК. В свою очередь, изменения энергии адсорбции реагирующих частиц влияет на скорость коррозии. Под влиянием ИК могут меняться наклоны катодной и анодной поляризации металла (b_c and b_a), коэффициенты переноса частиц, участвующих в электродных реакциях. Рассматриваемые эффекты взаимосвязаны между собой. Они могут накладываться друг на друга, некоторые будут преобладать, напротив, влияние других будет несущественно.

Вопросы связи ингибирующего действия органических соединений с их электронной структурой и электронной структурой защищаемых в кислых средах металлов достаточно подробно анализируются в работе [65]. Обобщены сведения по влиянию природы кислотной агрессивной среды на защитное действие ИК. В качестве таких сред рассмотрены растворы кислот в водной, водно-органических и органических средах [66].

Понимание механизма действия ИК невозможно без представлений о специфике их адсорбции на металле. При этом важны представления о природе связи металл–ИК, а также о возможности формирования ИК на поверхности металла полимолекулярных защитных слоев. Практика защиты металлов в растворах кислот показывает, максимальное торможение коррозии обеспечивают ИК, хемосорбционно взаимодействующие с их поверхностью при одновременной способности к формированию на них полимолекулярных защитных слоев.

Важный термодинамический параметр, характеризующий адсорбцию молекул ИК на металлической поверхности, – стандартная свободная энергия адсорбции ($-\Delta G_{\text{ads}}^0$). Считают, что, если $(-\Delta G_{\text{ads}}^0) < 20$ кДж/моль, то ее природа адсорбции физическая. Лишь в случае, когда $(-\Delta G_{\text{ads}}^0) \geq 40$ кДж/моль можно с большой вероятностью делать вывод о хемосорбции ингибитора. Адсорбция ИК на поверхности металлов из растворов кислот чаще всего удовлетворительно описывается изотермами Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина, Фрумкина, Флори–Хаггинса, Эль–Авади (табл. 1). Как правило, вопрос о применимости той или иной формы изотермы для описания адсорбции ИК на металле из раствора кислот решается на основании сопоставления модельных данных с эмпирическими.

Количество работ по оценке адсорбции ИК на металлах из растворов кислот, выполненных в последнее время прямыми методами (определение емкости двойного электрического слоя металла с применением СЭИ [72] и эллипсометрия [73]), невелико. Однако имеется много данных по определению ($-\Delta G_{\text{ads}}^0$), полученных менее корректным способом — обработкой результатов измерения массопотерь образцов металлов в ингибированных растворах кислот или путем измерения скорости коррозии металла (плотность тока коррозии, поляризационное сопротивление) электрохимическими методами (вольтамперометрия, СЭИ). Получаемые такими способами экспериментальные величины ($-\Delta G_{\text{ads}}^0$) правильнее рассматривать как эффективные, поскольку они оцениваются как суммарный результат влияния ИК на ряд параллельных процессов, через которые реализуется коррозия металла, но на них можно ориентироваться для качественной трактовки природы связи металл–ИК. Действительно, для адсорбции на металлах групп ИК (непредельные органические соединения и азолы), защитное действие которых проявляется в крайне агрессивных условиях высокотемпературной кислотной коррозии, рассчитанные таким образом величины ($-\Delta G_{\text{ads}}^0$) превышают 40 кДж/моль, что свидетельствует о химическом взаимодействии таких соединений с поверхностью металла (табл. 2).

Следует учитывать, что высокое значение ($-\Delta G_{\text{ads}}^0$) — необходимое, но недостаточное условие эффективного торможения коррозии металла ИК. Для детального понимания механизма действия ИК следует понимать кинетические закономерности его адсорбции. ИК должен с высокой скоростью адсорбироваться на быстро деградирующей в агрессивной среде поверхности металла. В противном случае эффективная защита металла невозможна [102]. Для описания кинетики адсорбции органических соединений на металлах удобно использовать уравнение Рогинского—Зельдовича [68]:

$$\Theta = b^{-1} \ln(k\tau b^{-1}), \quad (\text{III.10})$$

где τ — время, b и k — константы.

Эффективная защита металлов органическими соединениями в сильно агрессивных растворах кислот, особенно, в условиях высокотемпературной коррозии или в присутствии стимуляторов коррозии (солей Fe(III)) возможна лишь в случае формирования ИК на поверхности металла полимолекулярных защитных слоев, прочно связанных с ней. Прочная связь защитного слоя ИК с поверхностью металла будет обеспечиваться хемосорбционным взаимодействием монослоя органических соединений, непосредственно при-

мыкающего к ней. Внутри слоя ИК его молекулы могут быть связаны как физическими, так и химическими силами. Наиболее прочные защитные слои формируются из молекул ИК, связанных химически. Существуют два пути формирования таких защитных слоев: в результате полимерных превращений молекул непредельных органических соединений [103] и вследствие формирования из молекул органического ИК и катионов металлов, образующихся в ходе коррозии, полимерных комплексных соединений [104]. Первый путь предполагает, что защитная пленка на металле может формироваться при внесении в агрессивную среду мономерных непредельных органических соединений, способных полимеризоваться при адсорбции на поверхности металла. Следствиями такой полимеризации становятся снижение растворимости адсорбционного слоя, рост защитного эффекта и необратимость адсорбции. Второй, менее исследованный путь возможен при использовании в качестве ИК пятичленных N-содержащих органических соединений, для которых характерно образование полимерных комплексов с катионами *d*-металлов [105–110]. Важно, что в таких комплексных соединениях азотсодержащие гетероциклы являются бидентатными лигандами.

Способность непредельных органических соединений тормозить коррозию сталей в растворах HCl в высокотемпературных условиях обусловлена во многом уникальными особенностями механизма их действия, который определяется наличием в структуре таких соединений реакционно способных химических связей C≡C и/или C=C. Экспериментально установлено, что эти соединения, присутствуя в растворах кислот, формируют на поверхности контактирующих с ними сталей защитные слои органических полимеров. Процесс полимеризации на стальной поверхности ацетиленовых соединений [111–113], непредельных альдегидов и кетонов [114, 115] подтверждается данными ИК-спектроскопии. К аналогичному результату приводят данные спектроскопии комбинационного рассеивания при защите стали пропаргиловым спиртом в растворе HCl [116]. Наиболее полную информацию о составе продуктов, формируемых непредельными органическими соединениями на поверхности защищаемой стали, позволило получить их исследование с применением метода хромато-масс-спектрометрии [115, 117]. Важно, что соединения, не способные к формированию на стали защитных слоев органического полимера, не будут обеспечивать удовлетворительной защиты металла [117].

Параллельно с формированием непредельными соединениями на поверхности стали защитных слоев, происходит процесс их катодного гидрирования [117, 118]. В растворах HClO₄, H₂SO₄,

Таблица 2. Свободная энергия ($-\Delta G_{\text{ads}}$) адсорбции непредельных органических соединений и азолов на сталях в растворах кислот

№	Ингибитор	Система	($-\Delta G_{\text{ads}}$), кДж/моль	Модель изотермы адсорбции	Источ- ник
Ацетиленовые соединения					
1	Пропаргиловый спирт	15% HCl (105°C), мягкая сталь	47.2	Темкина	[74]
2	Окт-1-ин-3-ол	4.5 М HCl (65°C), J55	50.2	Ленгмюра	[75]
3	<i>n</i> -(9-[2-Метил-2-(2-попин-1-ил)изоксазолидин-5-ил]нонилокси)циннамальдегид хлорид	4.5 М HCl (60°C), мягкая сталь	45.4	Ленгмюра	[76]
Альдегиды и кетоны					
4	Дициннамилиденацетон, дисалицилиденацетон	15% HCl (105°C), N80	41.8, 46.0	Темкина	[77]
5	3-(4-(Диметиламино)фенил)-1-(4-гидроксифенил)проп-2-ен-1-он, 3-(3-гидроксифенил)-1-(4-гидроксифенил)проп-2-ен-1-он, 1-(4-гидроксифенил)-3-фенилпроп-2-ен-1-он, 1-(4-гидроксифенил)-3-(4-нитрофенил)проп-2-ен-1-он	1 М HCl (25°C), углеродистая сталь	43.3, 42.5, 41.3, 40.0	Ленгмюра	[78]
Азометины					
6	1,4-Дициннамилиден аминофенилен	1 М HCl (35–65°C), мягкая сталь	39.3–41.1	Темкина	[79]
7	(<i>E</i>)-N-((<i>E</i>)-3-(Фенилаллилиден)-2- (фенил-тио)анилин	1 М HCl (30–60°C), углеродистая сталь	37.8–42.9	Ленгмюра	[80]
8	1-Циннамилиден-3-тиокарбогидразида, 1,1'-дициннамилиден-3-тиокарбогидразид	15% HCl (30–110°C), углеродистая сталь	32.9–41.4, 35.6–44.7	Темкина	[81]
Имидазолы					
9	2-(1,4,5-Трифенил-1Н-имидазол-2-ил)фенол; 3-метокси-4-(1,4,5-трифенил-1Н-имидазол-2-ил)фенол	1 М HCl (25°C), мягкая сталь	45.8, 45.4	Ленгмюра	[82]
10	2-(4-Хлорфенил)-1,4,5-трифенил-1Н-имидазол; 1,4,5-трифенил-2-(<i>p</i> -толил)-1Н-имидазол	0.5 М H ₂ SO ₄ (25°C), мягкая сталь	42.1, 41.7	Ленгмюра	[83]
11	Димерное ПАВ [C14-4-C14(имидазолий-(CH ₂) ₄ -имидазолий)]Br ₂ ; имидазолиевый ПАВ [C14метилимидазолий]Br	HCl (25–55°C), углеродистая сталь	47.2–58.4; 41.3–44.0	Ленгмюра	[84]
Пиразолы					
12	2-(Bis((1Н-пиразол-1-ил)метил)амино)пиримидин-4,6-диол	1 М HCl (25°C), мягкая сталь	40.2	Ленгмюра	[85]
13	1,5-Диметил-1Н-пиразол-3-карбогидразид	1 М HCl (35°C), мягкая сталь	41.8	Ленгмюра	[86]
14	N1,N1-Bis(2-(bis((3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)метил)амино)этил)-N2,N2-bis((3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)метил)этан-1,2-диамин; диэтил-1,1'-(((4-ацетилфенил)азандиил)-бис(метилеи)))-bis(5-метил-1Н-пиразол-3-карбоксилат)	1 М HCl (35°C), мягкая сталь	41.8	Ленгмюра	[87]

Таблица 2. Окончание

№	Ингибитор	Система	$(-\Delta G_{\text{ads}})$, кДж/моль	Модель изотермы адсорбции	Источ- ник
15	(Е)-N'-Бензилиден-2-(3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)ацетогидразид; (Е)-N'-(4-хлорбензиден)-2-(3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)ацетогидразид	1 М НСl (35°C), мягкая сталь	40.2, 43.2	Ленгмюра	[88]
16	(Е)-5-(4-(Диметиламино)фенил)-3-(4-(диметиламино)стирил)-2,3-дигидро-1Н-пиразол-1-карботиоамид	1 М НСl (30–60°C), мягкая сталь	43.0–44.7	Ленгмюра	[89]
17	2-(3-Метил-1Н-пиразол-5-ил)пиридин	1 М НСl (35°C), мягкая сталь	42	Фрумкина	[90]
1,2,3-Триазолы					
18	(1-р-Толил-1Н-1,2,3-триазол-4-ил)метанол	1 М НСl (25–60°C), мягкая сталь	46.2–50.2	Темкина	[91]
19	4,5-Диэтил-1-[(4-этил-2-фенил-4,5-дигидро-1,3-оксазол-4-ил)метил]-4,5-дигидро-1Н-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоксилат	1 М НСl (25°C), мягкая сталь	42.8	Ленгмюра	[92]
1,2,4-Триазол					
20	3,5-Bis(R)-4-амино-1,2,4-триазол (R = 4-метоксифенил; 2-тиенилметил)	1 М НСl (30°C), мягкая сталь	40.8, 45.7	Ленгмюра	[93, 94]
21	3,5-Bis(R)-4-амино-1,2,4-триазол (R = 4-метоксифенил; 4-хлорфенил; 4-толил; 3,4-диметоксифенил)	2 М Н ₃ РO ₄ (35°C), мягкая сталь	41.1, 39.8, 39.8, 40.0	Ленгмюра	[95, 96]
22	3,5-Bis(метиленактадецилдиметиламмония хлорид)-1,2,4-триазол	1 М НСl (25°C), углеродистая сталь	42.1	Ленгмюра	[97]
23	5-Гексилсульфанил-1,2,4-триазол	1 М НСl (25°C), углеродистая сталь	45.9	Ленгмюра	[98]
24	5-Октилсульфанил-1,2,4-триазол; 5-децилсульфанил-1,2,4-триазол	1М НСl (30°C), мягкая сталь	41.4, 42.2	Ленгмюра	[99]
1,2,3,4-Тетразол					
25	3,3'-(3,3'-Диметокси[1,1'-бифенил]-4,4'-диил)-бис(2,5-дифенил-2Н-тетразолий) дихлорид	1М НСl(20°C), холоднокатанная сталь	40.7	Ленгмюра	[100]
26	2,2'-Бис(4-нитрофенил)-5,5'-дифенил-3,3'-(3,3'-диметокси-4,4'-дифенилен)дитетразолия хлорид	0.5М Н ₂ SO ₄ (25°C), холоднокатанная сталь	41.0	Ленгмюра	[101]

H₃PO₄, в отличие от растворов НСl, гидрирование этих веществ превалирует над процессом их поверхностной полимеризации, что часто не позволяет обеспечить этим ингибиторам высоких защитных эффектов [119]. Сравнение электрохимического поведения ацетиленовых соединений различного строения показало, что процесс их электрохимического гидрирования напрямую связан со способностью к формированию на металле защитных слоев органического полимера [120]. Также отмечается снижение эффективно-

сти органических ИК, содержащих непредельные связи, в результате их реакции с компонентами агрессивной среды [121, 122] и объемной полимеризации [123].

Превращения непредельных соединений в коррозионной системе металл/растворы кислот включают два основных направления: *формирование на стали защитной пленки полимера и процессы деградации*, снижающие содержание действующего вещества в агрессивной среде. Проте-

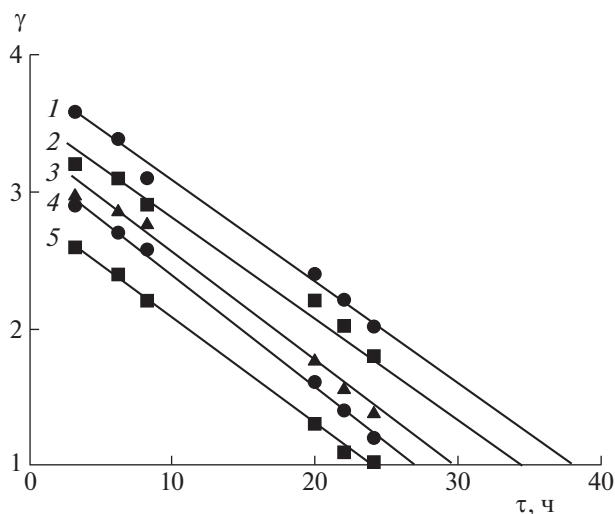


Рис. 1. Зависимости коэффициента остаточного защитного действия (γ) от времени при различных концентрациях ингибитора в растворе его предварительной адсорбции: 1 – 10.0, 2 – 5.0, 3 – 2.5, 4 – 1.25, 5 – 0.625 мМ [124].

вание деградации непереломных соединений в такой системе определяется реакциями:

- гидрирования на поверхности металла;
- полимеризации в объеме коррозионной среды;
- взаимодействия с компонентами раствора кислоты.

Экспериментальным доказательством формирования азотсодержащими гетероциклами на поверхности металлов в растворах кислот защитных слоев служит наличие для этих ИК защитного последствие. Показано [124], что железные образцы, выдержанные в 1 М H_2SO_4 (комнатная t , 24 ч), ингибированной 1-метил-3-(3-фталимидо-2-

гидроксипропил)-2-иминобензимидазолин (раствор предварительной адсорбции ингибитора), после промывки в дистиллированной воде и переносе в чистую 1 М H_2SO_4 корродируют со скоростью, ниже характерной для образцов, не выдержанных в ингибированной кислоте (рис. 1). Защитное последствие этого соединения линейно убывает во времени, сохраняясь от 23 до 38 ч, и тем выше, чем выше C_{in} в растворе его предварительной адсорбции.

На примере производного 1,2,4-триазола (ИФХАН-92) показано, что в ходе его предварительной адсорбции на поверхности стали 12Х18Н10Т из раствора HCl формируется полимолекулярный защитный слой органического ингибитора, химически связанный с фазой оксидов и гидроксидов Fe, Cr и Ni, непосредственно примыкающих к металлической фазе [125, 126]. На это указывает распределение химических элементов и, в частности, атомов N, входящих в состав органического ИК, по глубине защитного слоя полученное методом РФЭС, сочетаемого с послойным травлением поверхности металла ионами аргона (рис. 2).

Нижняя часть полимолекулярного защитного слоя органического ИК состоит из полимерного комплекса, образованного молекулами ИФХАН-92, катионами металлов (Fe, Cr и Ni) и хлорид-анионами, а наружная – из физически сорбированных молекул ИФХАН-92. РФЭ-спектры электронов N1s физически и химически адсорбированных молекул ИК в защитном слое различаются (рис. 3). Слабосвязанные слои ИК удаляются с поверхности металла в ходе его ультразвуковой очистки в растворе HCl . Оставшийся на поверхности металла слой ИК (~3 монослоя) проявляет защитное последствие в 2 М HCl при температуре до 80°C, что указывает на химический характер взаимодействия органического ИК внутри

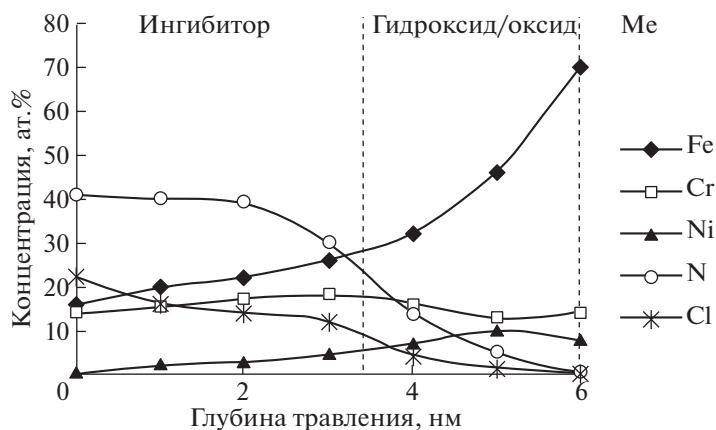


Рис. 2. Распределение химических элементов по глубине защитного слоя после 120 мин выдержки стали 12Х18Н10Т в 2 М HCl + 5 мМ ИФХАН-92 [125].

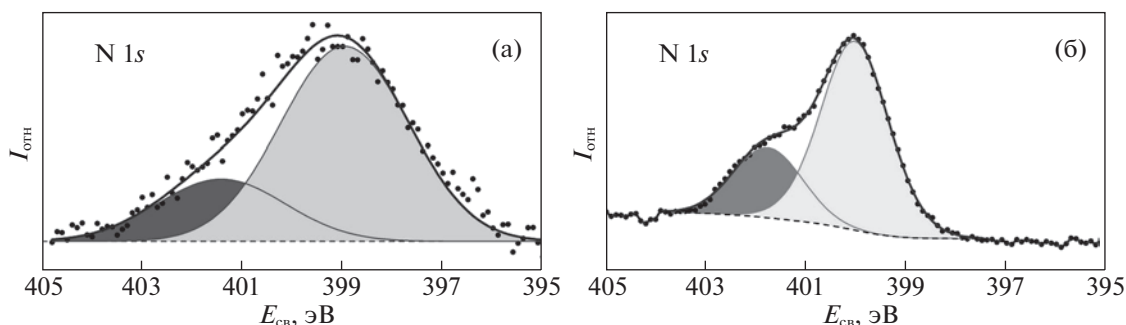
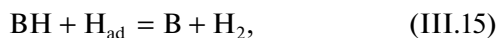


Рис. 3. РФЭ-спектры электронов N 1s поверхности хромоникелевой стали, выдержанной в течение 120 мин в 2 М HCl + 5 мМ ИФХАН-92; а — образцы без предварительной отмывки, б — образцы перед проведением РФЭ-исследований отмывались ацетоном в ультразвуковой ванне для удаления физически адсорбированных молекул ингибитора [125].

слоя его комплексного полимера и с поверхностью оксидно-гидроксидной фазы. Такой вывод подтверждается данными по свободной энергии адсорбции ИФХАН-92 ($-\Delta G_{\text{ads}}^0$) на катодно- и анодно-поляризуемой стали 12Х18Н10Т из растворов HCl, определенной методами СЭИ [72] и эллипсометрии [73], которая превышает 53 кДж/моль, что характерно для химической адсорбции ИК.

Органические соединения, применяемые в качестве ИК металлов в кислых средах, могут не только замедлять коррозию металлов, но и выступать ее стимуляторами. Отмечается стимулирование коррозии в растворах кислот низкими концентрациями органических соединений, связываемое с деструктурированием ими адсорбционной пленки воды на поверхности металла [127]. С другой стороны, причиной наблюдаемого эффекта может быть снижение органическими соединениями поверхностного натяжения растворов кислот, которое облегчает удаление пузырьков газообразного H_2 с поверхности стали на фоне слабого торможения ими электродных реакций [128]. Кроме этого, стимулирующее действие азотсодержащих органических соединений, обладающих неподеленной электронной парой, на коррозионный процесс может быть результатом их “каталитического” действия на процесс выделения водорода, протекающий в соответствии со схемой [129]:



где В — органическое соединение с неподеленной парой электронов, ВН^+ — сопряженная с ним кислота (в представлениях теории Бренстеда). Эффект “каталитического” выделения водорода

наблюдается на металлах, для которых замедлен разряд ионов гидроксония и энергия активации такого процесса невелика. Если же выделение водорода определяется рекомбинацией водородных атомов или разряд протекает замедленно, но перенапряжение мало, эти явления не имеют места. Причина стимулирования коррозии сталей в растворах H_2SO_4 , H_3PO_4 и HClO_4 непредельными органическими соединениями (ацетиленовые спирты, α, β -непредельные альдегиды и азометины) — их катодное гидрирование, ускоряющее катодную реакцию и коррозию в целом [117–119].

Другой случай утраты защитного действия ИК низкоуглеродистых сталей в растворах кислот — накопление в них солей Fe(III), что в условиях промышленной эксплуатации таких сред происходит в результате растворения в них термической окалины или продуктов атмосферной коррозии стальных конструкций, контактирующих с ними. Установлено, что в таких средах ИК практически не способны замедлять восстановление катионов Fe(III), протекающее в диффузионном режиме [129, 130]. Кроме этого, присутствие в среде окислителя (соли Fe(III)) смещает потенциал коррозии сталей в область более высоких потенциалов, при которых поверхность металла имеет более положительный заряд. Как следствие, адсорбция органических соединений, многие из которых в кислых средах существуют в форме катиона, на такой поверхности затруднена [129].

При изучении электродных реакций железа и сталей в растворах кислот исследователи часто сталкиваются с явлением анодной активации металла при достижении определенного анодного потенциала — резкий рост анодного тока [131]. Причина наблюдаемого эффекта довольно сложная [132]. Анодная активация железа и сталей характерна как для фоновых, так и для ингибированных растворов кислот. В этих средах наводороживание металлов и, особенно, их поверхности происходит быстро, что тормозит их анодную

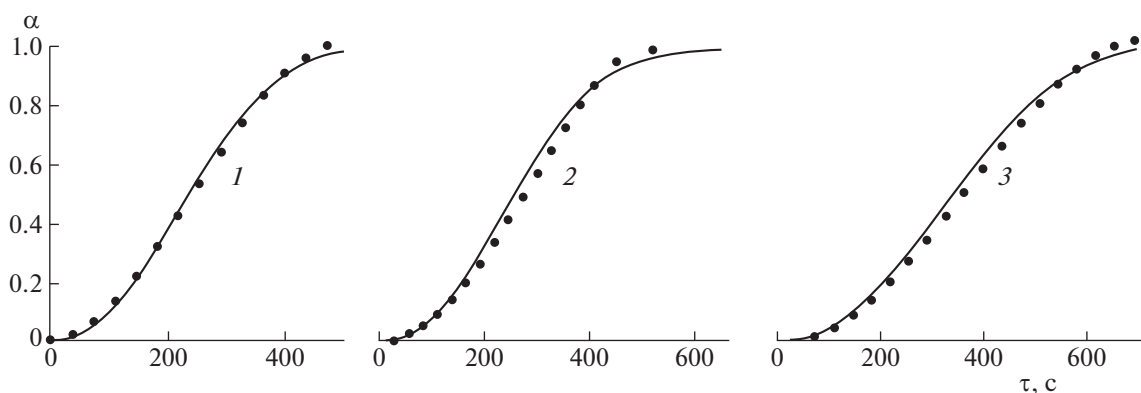


Рис. 4. Зависимости степени превращения окалины от времени на катодно поляризуемой стали ($E = 0$ В) в 2 М H_2SO_4 (1), содержащей 5 мМ катамина АБ (2) и 5 мМ ИФХАН-92 (3). Точки — экспериментальные данные, линии — результаты моделирования зависимости с применением уравнения Ерофеева; $t = 25^\circ\text{C}$.

ионизацию. В качестве причин анодной активации следует рассматривать удаление с поверхности металла адсорбированного водорода и питтингообразование; при наличии в растворе кислоты добавки ИК — также с частичной или полной его десорбцией с поверхности металла. Интересно, что в растворах H_2SO_4 , H_3PO_4 и HClO_4 ацетиленовые соединения, участвуя в катодной реакции низкоуглеродистой стали в качестве деполяризатора, способны растормаживать этот электродный процесс, смещая свободный потенциал коррозии металла вплоть до потенциала его анодной активации. Как результат на поверхности металла развивается питтинговая коррозия,

Таблица 3. Время удаления окалины (мин) с образцов стали Ст3 в 2 М H_2SO_4 , ингибированной азотсодержащими соединениями (5.0 мМ)

$t, ^\circ\text{C}$	Ингибитор		
	—	Катамин АБ	ИФХАН-92
95	3 ± 2	3 ± 1	2 ± 1
80	6 ± 1	5 ± 2	3 ± 1
60	12 ± 3	8 ± 2	7 ± 1
40	25 ± 5	23 ± 4	18 ± 3
25	54 ± 16	51 ± 14	48 ± 10

Таблица 4. Кинетические параметры уравнения Ерофеева для процесса растворения окалины на катодно поляризуемой стали ($E = 0$ В) в 2 М H_2SO_4 (25°C)

Константа	Ингибитор		
	—	5 мМ катамин АБ	5 мМ ИФХАН-92
W, c^{-1}	0.0036	0.0034	0.0025
n	2.3	2.3	2.3

что нехарактерно для коррозии низкоуглеродистых сталей в растворах кислот [119].

В немногочисленных работах [133–139], посвященных влиянию органических ИК на наводороживание сталей в растворах кислот, показана возможность замедления соединениями класса четвертичных аммониевых солей и азотсодержащих гетероциклов сорбции металлом водорода. Для описания кинетики связанных с этим процессов успешно применяются возможности метода IPZ-анализа [140, 141], модифицированного для учета влияния заполнения поверхности металла органическим ингибитором [133].

Важное свойство ИК, применяемых в процессах кислотного травления металлов с целью удаления термической окалины, — отсутствие существенного замедления ими удаления твердой фазы оксидов железа [47]. На примере азотсодержащих ИК класса четвертичных аммониевых солей и триазолов с применением потенциометрического метода показано, что эти соединения не оказывают существенного влияния на скорость удаления фазы оксидов железа со стальной поверхности (табл. 3).

Изучение кинетики травления окалины кулонометрическим методом при фиксированном катодном потенциале поляризации стали ($E = 0$ В) показывает, что она хорошо описывается уравнением гетерогенной кинетики Ерофеева:

$$\alpha = 1 - \exp(-(W\tau)^n), \quad (\text{III.16})$$

где α — доля растворенной окалины, W — постоянная скорости травления, τ — время, n — фрактальная размерность растворяющейся фазы (рис. 4). Присутствие в растворе H_2SO_4 исследуемых азотсодержащих ИК не меняет фрактальной размерности растворяющейся оксидной фазы (табл. 4). Значение постоянной $n = 2.3$ указывает на то, что процесс растворения окалины протека-

ет не только на ее поверхности, но затрагивает и нижележащие слои (шероховатость). Значения $I_{\text{н}}$ несколько снижается в присутствии добавок ИК, что указывает на некоторое торможение ими процесса растворения окалина на катодно поляризуемой стали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Коррозия металлов в растворах кислот преимущественно протекает по электрохимическому механизму, включающему катодный и анодный парциальные процессы. Катодным процессом, как правило, является восстановление протонов, реализующееся на поверхности металла по многостадийному механизму. Восстановления водорода на металле может сопровождаться его наводороживанием, что характерно для сталей. Наводороживание сталей способствует ухудшению их механических свойств. В присутствии в растворах кислот дополнительных окислителей (растворенный молекулярный кислород, катионы Fe(III), Cu(II) и др.) параллельно с восстановлением протонов происходит их деполяризация, оказывающая ускоряющее действие на катодную реакцию. В случае коррозии в растворах кислот металлов с положительным окислительно-восстановительным потенциалом процесс деполяризации дополнительного окислителя — единственный катодный процесс. Анодный процесс, которым является ионизация металла, также многостадийный. В его реализации наряду с молекулами воды и продуктами ее диссоциации (H^+ и OH^-) могут принимать участие анионы кислотных остатков.

Наиболее полную информацию о механизме коррозии металлов в растворах кислот и путях влияния ИК на него позволяет получить комплексное исследование коррозионных систем с применением электрохимических методов (потенциометрия, вольтамперометрия, СЭИ), физико-химических методов исследования поверхности металла и возможностей квантово-механических методов расчета электронных структур молекул ИК. При этом следует изучать как свойства собственно коррозионной среды, так и состояние поверхности металла, подвергшегося коррозии. Электрохимические методы позволяют оценивать состояние поверхности металла непосредственно в ходе коррозионного процесса.

Применяемые для защиты сталей ИК, наряду с торможением общей коррозии, должны препятствовать их наводороживанию и не замедлять удаления термической окалина. Среди органических ИК максимальную эффективность в защите металлов обеспечивают соединения, молекулы которых способны хемосорбционно взаимодействовать с их поверхностью и формировать полимолекулярные защитные слои из молекул, химически связанных друг с другом. Наиболее пер-

спективными соединениями, соответствующими этим требованиям, являются производные триазолов.

Исследование выполнено в рамках НИОКТР (2022–2024 гг.): “Химическое сопротивление материалов, защита металлов и других материалов от коррозии и окисления” (регистрационный номер в ЕГИСУ 122011300078-1, инвентарный номер FFZS-2022-0013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глушенко В.Н., Силин М.А. Нефтепромысловая химия: Изд. в 5-ти томах. Т. 4. Кислотная обработка скважин / Под ред. проф. И.Т. Мищенко. М.: Интерконтакт Наука, 2010. 703 с.
2. Guo B., Liu X., Tan X. / In Petroleum Production Engineering, Gulf Professional Publishing. 2nd Edition. 2017. P. 367–387.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809374-0.00013-1>
3. Hong L.V., Mahmud H.B. // J. Petrol. Explor. Prod. Technol. 2019. V. 9. P. 753.
<https://doi.org/10.1007/s13202-018-0496-6>
4. Hong L.V., Mahmud H.B. / In IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2017. V. 217. 012018.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/217/1/012018>
5. Shafiq M.U., Mahmud H.B. // J. Petrol. Explor. Prod. Technol. 2017. V. 7. P. 1205.
<https://doi.org/10.1007/s13202-017-0314-6>
6. Rögener F., Lednova Yu.A., Andrianova M.Yu., Lednov A.V. // Вестн. МГТУ им. Г.И. Носова. 2019. Т. 17. № 2. С. 38.
<https://doi.org/10.18503/1995-2732-2019-17-2-38-48>
7. Agrawal A., Sahu K.K. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 171. P. 61.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.099>
8. Obot I.B., Meroufel A., Onyeachu I.B. et al. // Mol. Liq. 2019. V. 296. 111760.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111760>
9. Kamal M.S., Hussein I., Mahmoud M et al. // J. Petrol. Explor. Prod. Technol. 2018. V. 171. P. 127.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.07.037>
10. Mansoori H., Young D., Brown B., Singer M. // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2018. V. 59. P. 287.
<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.08.025>
11. Binmerdhah A.B., Yassin A.A.M. / In Conf.: Marine Sci. & Technol. Seminar. 2007. February 22–23. P. 1–7.
12. Wen X., Bai P., Luo B. et al. // Corros. Sci. 2018. V. 139. P. 124.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.05.002>
13. Kermani M.B., Morshed A. // Corrosion. 2003. V. 59. № 8. P. 659.
<https://doi.org/10.5006/1.3277596>
14. Genuino H.C., Opembe N.N., Njagi E.C. et al. // J. Ind. Eng. Chem. 2012. V. 18. P. 1529.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.03.001>
15. Стандарт ISO 8044-1989.
16. Батраков В.В., Батраков В.П., Пивоваров Л.Н., Соболев В.В. Коррозия конструкционных материалов. Газы и неорганические кислоты. Справ. изд.:

- В 2-х книгах. Кн. 2. Неорганические кислоты. М.: Металлургия, 1990. 320 с.
17. *Fan R., Zhang W., Wang Y. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 1732, 012134.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1732/1/012134>
 18. *Richardson J.A., Bhuiyan M.S.H.* // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. 2017. P. 1–22.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10372-8>
 19. *Vargel C.* / In Corrosion of Aluminium. Second Edition. Elsevier Ltd. All Rights Reserved. 2020. P. 667–681.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099925-8.00052-1>
 20. *Vargel C.* / In Corrosion of Aluminium. Second Edition. Elsevier Ltd. All Rights Reserved. 2020. P. 737–752.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099925-8.00059-4>
 21. *Avdeev Ya.G., Kuznetsov Yu.I.* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2020. V. 9. № 2. P. 394.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-2-2>
 22. *Popov B.N., Lee J.-W., Djukic M.B.* / In Handbook of Environmental Degradation of Materials (Third Edition). / Ed. M. Kutz. Elsevier Inc. 2018. P. 133–162.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00007-1>
 23. *Решетников С.М.* Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 144 с.
 24. *Авдеев Я.Г., Андреева Т.Э.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 6. С. 875.
<https://doi.org/10.31857/S0044453721060029>
 25. *Avdeev Ya.G., Anfilov K.L., Rukhlenko E.P., Kuznetsov Yu.I.* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2021. V. 10. № 1. P. 302.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-10-1-17>
 26. *Beloglazov S.M.* Electrochemical Hydrogen and Metals: Absorption, Diffusion, and Embrittlement Prevention in Corrosion and Electroplating. New York: Nova Science Publishers, Inc. 2011. 260 p.
 27. *Ohaeri E., Eduok U., Szpunar J.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 31. 14584.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.064>
 28. *Маршаков А.И., Рыбкина А.А., Ненашева Т.А., Малеева М.А.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 2. С. 208.
 29. *Маршаков А.И., Рыбкина А.А., Ненашева Т.А., Малеева М.А.* // Там же. 2012. Т. 14. № 3. С. 349.
 30. *Маршаков А.И., Рыбкина А.А., Ненашева Т.А., Малеева М.А.* // Там же. 2012. Т. 14. № 4. С. 438.
 31. *Кеше Г.* Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы / Пер. с нем. под ред. акад. Я.М. Колотыркина. М.: Металлургия, 1984. С. 76–95, 104–117, 121–132.
 32. *Bockris J.O'M., Drazic D., Despic A.R.* // Electrochim. Acta. 1961. V. 4. № 2–4. P. 325.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(61\)80026-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(61)80026-1)
 33. *Chin R.J., Nobe K.* // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. P. 1457.
<https://doi.org/10.1149/1.2404023>
 34. *Florionovich G.M., Sokolova L.A., Kolotyркин Ya.M.* // Electrochim. Acta. 1967. V. 12. № 7. P. 879.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(67\)80124-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(67)80124-5)
 35. *Решетников С.М., Макарова Л.Л.* / Окислительно-восстановительные и адсорбционные процессы на поверхности твердых металлов. Ижевск: Удмуртский гос. ун-т, 1979. С. 25–49.
 36. *Zhen Z., Xi T.-F., Zheng Y.-F.* // Transactions of Non-ferrous Metals Society of China. 2013. V. 23. № 8. P. 2283.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62730-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62730-2)
 37. *El Ibrahim B., Nardeli J.V., Guo L.* / Sustainable Corrosion Inhibitors I: Fundamentals, Methodologies, and Industrial Applications. Eds. C.M. Hussain and C. Verma. 2021. V. 1403. P. 1–19.
<https://doi.org/10.1021/bk-2021-1403.ch001>
 38. *Kuhn A.T., El Din A.M.S.* // Surface Technology. 1983. V. 20. № 1. P. 55.
[https://doi.org/10.1016/0376-4583\(83\)90077-8](https://doi.org/10.1016/0376-4583(83)90077-8)
 39. *Bansiwal A., Anthony P., Mathur S.P.* // Br. Corros. J. 2000. V. 35. № 4. P. 301.
<https://doi.org/10.1179/000705900101501380>
 40. *Upadhyay R.K., Mathur S.P.* // J. Chem. 2007. V. 4. 709516.
<https://doi.org/10.1155/2007/709516>
 41. *Упадхуай З.К., Антони Ш., Матур С.П.* // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 2. С. 252.
 42. *Tapia-Bastidas C.V., Atrens A., MacA. Gray E.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 15. P. 7600.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.161>
 43. *Avdeev Ya.G., Andreeva T.E., Panova A.V., Kuznetsov Yu.I.* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2019. V. 8. № 1. P. 139.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-1-12>
 44. *Avdeev Ya.G., Andreeva T.E., Panova A.V., Kuznetsov Yu.I.* // Ibid. 2020. V. 9. № 2. P. 538.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-2-9>
 45. *Avdeev Ya.G., Kuznetsov D.S., Tyurina M.V., Chekulaev M.A.* // Ibid. 2015. V. 4. № 2. P. 146.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2015-4-1-146-161>
 46. *Подобаев Н.И., Авдеев Я.Г.* // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 3. С. 283.
 47. *Avdeev Ya.G., Gorichev I.G., Luchkin A.Yu.* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2012. V. 1. № 1. P. 26.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2012-1-1-026-037>
 48. *Ануфриев Н.Г.* // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 1. С. 36.
 49. *Ануфриев Н.Г., Олейник С.В., Синегрибова О.А. и др.* // Хим. технология. 2010. № 6. С. 321.
 50. *Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н., Шейн А.Б.* Им-педанс электрохимических и коррозионных систем. Учеб. пособие. Пермский гос. ун-т, 2009. 239 с.
 51. *Sliet M.H., Fayyad E.M., Abdullah A.M. et al.* // J. Petrol. Sci. Eng. 2021. V. 204. P. 108752.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108752>
 52. *Dwivedi D., Lepkova K., Becker T.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 4580.
<https://doi.org/10.1039/C6RA25094G>
 53. *Dwivedi D., Lepkova K., Becker T.* // Proc. R. Soc. A. 2017. V. 473. 20160852.
<https://doi.org/10.1098/rspa.2016.0852>
 54. *Taylor C.D., Ke H.* // Corros. Rev. 2021. V. 39. № 3. P. 177.
<https://doi.org/10.1515/corrrev-2020-0094>

55. Gece G. // Corros. Sci. 2008. V. 50. P. 2981. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.043>
56. Quraishi M.A., Chauhan D.S., Saji V.S. / In Heterocyclic Organic Corrosion Inhibitors. / Eds. M.A. Quraishi, D.S. Chauhan and V.S. Saji. Elsevier Inc. All rights reserved. 2020. P. 59–86. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818558-2.00003-5>
57. Kokalj A. // Corros. Sci. 2021. V. 193. 109650. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109650>
58. Obot I.B., Haruna K., Saleh T.A. // Arab. J. Sci. Eng. 2019. V. 44. P. 1–32. <https://doi.org/10.1007/s13369-018-3605-4>
59. Haris N.I.N., Sobri S., Yusof Y.A., Kassim N.K. // Metals. 2021. V. 11. P. 46. <https://doi.org/10.3390/met11010046>
60. Obot I.B., Macdonald D.D., Gasem Z.M. // Corros. Sci. 2015. V. 99. P. 1–30. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.037>
61. Abeng F.E., Nyong B.E., Ikpi M.E., Obeten M.E. // Port. Electrochim. Acta, 2022. V. 40. P. 243. <https://doi.org/10.4152/pea.2022400402>
62. Verma D.K. / In: *Advanced Engineering Testing*. / Ed. A. Ali. IntechOpen. 2018. P. 87–105. <https://doi.org/10.5772/intechopen.78333>
63. Ebenso E.E., Verma C., Olasunkanmi L.O et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. 19987. <https://doi.org/10.1039/D1CP00244A>
64. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. Киев: Техніка, 1981. 183 с.
65. Григорьев В.П., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1978. 184 с.
66. Экилик В.В., Григорьев В.П. Природа растворителя и защитное действие ингибиторов коррозии. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1984. 192 с.
67. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука, 1968. С. 69–71.
68. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. Справочник. М.: Металлургия, 1986. 175 с.
69. Harvey T.J., Walsh F.C., Nahlé A.H. // Mol. Liq. 2018. V. 266. P. 160. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.014>
70. Chen L., Lu D., Zhang Y. // Materials. 2022. V. 15. P. 2023. <https://doi.org/10.3390/ma15062023>
71. El-Awady A.A., Abd-El-Nabey B.A., Aziz S.G. // J. Electrochem. Soc. 1992. V. 139. P. 2149. <https://doi.org/10.1149/1.2221193>
72. Андреева Н.П., Кузнецов Д.С., Авдеев Я.Г. // Коррозия: материалы, защита. 2018. № 2. С. 18.
73. Авдеев Я.Г., Кузнецов Д.С., Кузнецов Ю.И. // Коррозия: материалы, защита. 2020. № 2. С. 27. [Avdeev Ya.G., Kuznetsov D.S., Kuznetsov Yu.I. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021. V. 57. № 7. P. 1325. doi: 10.1134/S2070205121070030] <https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-2-27-32>
74. Jayaperumal D. // Mater. Chem. Phys. 2010. V. 119. P. 478. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.09.028>
75. Frenier W.W., Growcock F.B., Lopp V.R. // SPE Prod. Eng. 1988. V. 3. № 4. P. 584. <https://doi.org/10.2118/14092-PA>
76. Mazumder M.A.J., Al-Muallem H.A., Faiz M., Ali S.A. // Corros. Sci. 2014. V. 87. P. 187. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.06.026>
77. Quraishi M.A., Sardar N., Ali H. // Corrosion. 2002. V. 58. № 4. P. 317. <https://doi.org/10.5006/1.3287679>
78. Fouda A.S., Elmorsi M.A., Elmekawy A. // African J. of Pure and Applied Chemistry. 2013. V. 7. № 10. P. 337. <https://doi.org/10.5897/AJPAC2013.0520>
79. Quraishi M.A., Jamal D. // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 78. P. 608. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00002-0](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00002-0)
80. Farsak M., Keles H., Keles M. // Corros. Sci. 2015. V. 98. P. 223. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.036>
81. Sathiya Priya A.R., Muralidharan V.S., Subramania A. // Corrosion. 2008. V. 64. № 6. P. 541. <https://doi.org/10.5006/1.3278490>
82. Ouakki M., Galai M., Rbaa M et al. // Mol. Liq. 2020. V. 319. 114063. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114063>
83. Ouakki M., Galai M., Rbaa M. et al. // Heliyon. 2019. V. 5. e02759. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02759>
84. Zhou T., Yuan J., Zhang Z. et al. // Colloids Surf. A. 2019. V. 575. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.05.004>
85. Arrousse N., Salim R., Kaddouri Y. et al. // Arab. J. Chem. 2020. V. 13. P. 5949. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2020.04.030>
86. Cherrak K., Belghiti M.E., Berrissoul A. et al. // Surf. Interfaces. 2020. V. 20. 100578. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2020.100578>
87. El Arrouji S., Ismaily Alaoui K., Zerrouki A. et al. // J. Mater. Environ. Sci. 2016. V. 7. № 1. P. 299.
88. El Arrouji S., Karrouchi K., Berisha A. et al. // Colloids Surf. A. 2020. V. 604. 125325. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125325>
89. Boudjellal F., Ouici H.B., Guendouzi A. et al. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1199. 127051. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127051>
90. Bouklah M., Attayibat A., Hammouti B. et al. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 240. P. 341. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.07.001>
91. Boutouil A., Laamari M.R., Elazhary I. et al. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 241. 122420. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122420>
92. Rahmani H., Alaoui K.I., EL Azzouzi M. et al. // Chem. Data Collect. 2019. V. 24. 100302. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2019.100302>
93. Bentiss F., Jama C., Mernari B et al. // Corros. Sci. 2009. V. 51. P. 1628. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.04.009>

94. *Tourabi M., Nohair K., Traisnel M. et al.* // Corros. Sci. 2013. V. 75. P. 123.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.05.023>
95. *El Belghiti M., Karzazi Y., Dafali A et al.* // Mol. Liq. 2016. V. 218. P. 281.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.076>
96. *El Belghiti M., Karzazi Y., Dafali A et al.* // Mol. Liq. 2016. V. 216. P. 874.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.093>
97. *Qiu L.-G., Xie A.-J., Shen Y.-H.* // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 91. P. 269.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.11.022>
98. *Naciri M., El Aoufir Y., Lgaz H. et al.* // Colloids Surf. A. 2020. V. 597. 124604.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124604>
99. *El Aoufir Y., Aslam R., Lazrak F. et al.* // Mol. Liq. 2020. V. 303. 112631.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112631>
100. *Li X., Deng S., Fu H.* // Corros. Sci. 2010. V. 52. P. 2786.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.04.020>
101. *Li X., Deng S., Fu H.* // Corros. Sci. 2010. V. 52. P. 3840.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.07.020>
102. *Авдеев Я.Г., Лучкин А.Ю., Тюрина М.В., Кузнецов Ю.И.* // Коррозия: материалы, защита. 2015. № 1. С. 23.
103. *Avdeev Ya.G., Kuznetsov Yu.I.* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2020. V. 9. № 3. P. 867.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-3-5>
104. *Avdeev Ya.G., Kuznetsov Yu.I.* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2021. V. 10. № 2. P. 480.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-10-2-2>
105. *Aromi G., Barrios L.A., Roubeau O., Gamez P.* // Coord. Chem. Rev. 2011. V. 255. P. 485.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.10.038>
106. *Haasnoot J.G.* // Coord. Chem. Rev. 2000. V. 200–202. P. 131.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00266-6](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00266-6)
107. *Rubio M., Hernández R., Nogales A. et al.* // Eur. Polym. J. 2011. V. 47. № 1. P. 52.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.10.029>
108. *Лавренова Л.Г., Кирилова Е.В., Икорский В.Н. и др.* // Коорд. химия. 2001. Т. 27. № 1. С. 51.
<https://doi.org/10.1023/A:1009540925335>
109. *Бушуев М.Б., Лавренова Л.Г., Икорский В.Н. и др.* // Коорд. химия. 2004. Т. 30. № 4. С. 305–311.
<https://doi.org/10.1023/B:RU-CO.0000022805.47477.75>
110. *Huxel T., Riedel S., Lach J., Klingele J.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2012. V. 638. № 6. P. 925.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201200117>
111. *Growcock F.B., Lopp V.R.* // Corros. Sci. 1988. V. 28. № 4. P. 397.
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(88\)90059-5](https://doi.org/10.1016/0010-938X(88)90059-5)
112. *Growcock F.B., Lopp V.R., Jasinski R.J.* // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. № 4. P. 823.
<https://doi.org/10.1149/1.2095785>
113. *Bartos M., Kapusta S.D., Hackerman N.* // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. № 9. P. 2604.
<https://doi.org/10.1149/1.2220870>
114. *Gao J., Weng Y., Salitanate, Li F., Hong Y.* // Pet. Sci. 2009. V. 6. P. 201.
<https://doi.org/10.1007/s12182-009-0032-x>
115. *Growcock F.B., Lopp V.R.* // Corrosion. 1988. V. 44. № 4. P. 248.
<https://doi.org/10.5006/1.3583933>
116. *Aramaki K., Fujioka E.* // Corrosion. 1996. V. 52. № 2. P. 83.
<https://doi.org/10.5006/1.3292107>
117. *Avdeev Ya.G., Kuznetsov Yu.I., Buryak A.K.* // Corros. Sci. 2013. V. 69. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.11.016>
118. *Подобаев Н.И., Авдеев Я.Г.* // Защита металлов, 2001, Т. 37. № 2. С. 170.
<https://doi.org/10.1023/A:1010374005175>
119. *Подобаев Н.И., Авдеев Я.Г.* // Там же. 2000. Т. 36. № 3. С. 283.
<https://doi.org/10.1007/BF02758401>
120. *Подобаев Н.И., Авдеев Я.Г.* // Там же. 2002. Т. 38. № 1. С. 51.
<https://doi.org/10.1023/A:1013852801262>
121. *Barmatov E., La Terra F., Hughes T.* // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 272. 125048.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125048>
122. *Barmatov E., Hughes T.* // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 257. 123758.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123758>
123. *Авдеев Я.Г., Подобаев Н.И.* // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 6. С. 640.
124. *Шпанько С.П., Григорьев В.П., Плеханова Е.В., Анисимова В.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 2. С. 208.
<https://doi.org/10.1134/S2070205110020139>
125. *Авдеев Я.Г., Макарычев Ю.Б., Кузнецов Д.С., Казанский Л.П.* // Коррозия: материалы, защита. 2018. № 9. С. 22.
<https://doi.org/10.31044/1813-7016-2018-0-9-22-29>
126. *Авдеев Я.Г., Макарычев Ю.Б., Кузнецов Д.С., Казанский Л.П.* // Коррозия: материалы, защита. 2019. № 4. С. 20.
<https://doi.org/10.31044/1813-7016-2019-0-4-20-25>
127. *Гладких Ю.П., Завражина В.И., Михайловский Ю.Н., Феськова Т.Ю.* // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 3. С. 329.
128. *Авдеев Я.Г., Кузнецов Ю.И., Зель О.О.* // Практика противокоррозионной защиты. 2011. № 1 (59). С. 8.
129. *Антропов Л.И., Погребова И.С.* Связь между адсорбцией органических соединений и их влиянием на коррозию металлов в кислых средах / Коррозия и защита от коррозии. Т. 2 (Итоги науки и техники). М.: ВИНТИ, 1973. С. 27–112.
130. *Авдеев Я.Г., Андреева Т.Э.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 2. С. 281.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722020030>
131. *Pletnev M.A.* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2020. V. 9. № 3. P. 842.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-3-4>
132. *Avdeev Ya.G.* // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2020. V. 9. № 4. P. 1375.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-10>

133. Маршаков А.И., Ненасьева Т.А., Рыбкина А.А., Малеева М.А. // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 1. С. 83.
<https://doi.org/10.1134/S0033173207010110>
134. Цыганкова Л.Е., Косьяненко Е. // Коррозия: материалы, защита. 2006. № 11. С. 25.
135. Цыганкова Л.Е., Протасов А.С., Балыбин Д.В. // Там же. 2008. № 7. С. 25–30.
136. Цыганкова Л.Е., Протасов А.С., Балыбин Д.В., Матковская Н.А. // Там же. 2009. № 10. С. 34.
137. Muralidharan S., Quraishi M.A., Iyer S.V.K. // Corros. Sci. 1995. V. 37. № 11. P. 1739.
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(95\)00068-U](https://doi.org/10.1016/0010-938X(95)00068-U)
138. Avdeev Ya.G., Nenasheva T.A., Frolova L.V. et al. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2021. V. 10. № 1. P. 262.
<https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-1-15>
139. Hari Kumar S., Vivekanand P.A., Kamaraj P. // Mater. Today: Proc. 2021. V. 36. № 4. P. 898.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.027>
140. Iyer R.N., Pickering H.W., Zamanzadeh M. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. № 9. P. 2463.
<https://doi.org/10.1149/1.2097429>
141. Al-Faqeer F.M., Pickering H.W. // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. № 6. P. 248.
<https://doi.org/10.1149/1.1369369>

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.12+536.7

АНАЛИЗ УСЛОВИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ НА ИСКРИВЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПАРОВИДКОСТНОЙ СИСТЕМЫ В ПОЛЕ ГРАВИТАЦИИ

© 2023 г. Ю. К. Товбин^{а,*}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 30.08.2022 г.

После доработки 30.08.2022 г.

Принята к публикации 05.09.2022 г.

Проведен термодинамический анализ условия механического равновесия на искривленной границе паровидкостной системы в поле потенциала гравитации с учетом соотношений экспериментальных значений времен релаксаций термодинамических параметров (импульса, энергии и массы). При кинетическом анализе релаксационного этапа процесса выхода на состояние равновесия выявлена важность учета физической природы границы расслаивающихся фаз. Модель границы в механике представляет собой модель с промежуточной инородной пленкой, препятствующей установлению химического равновесия между соседними фазами. Реальная граница сосуществующих фаз имеет переменный профиль плотности, отвечающий условию постоянства химического потенциала во всей переходной области, как и в соседних сосуществующих фазах. Отсутствие промежуточной пленки исключает приоритет механического равновесия над химическим равновесием и приводит к тому, что давление является функцией локальных значений температуры и химического потенциала (исключающих применение уравнения Лапласа). Установлено, что учет времен релаксаций меняет хорошо известное выражение Гиббса для скачка давления между сосуществующими паром и жидкостью как функции расположения границы в потенциале гравитационного поля. Обсуждено следствие учета корректного соотношения времен релаксаций импульса и массы: для решения задач теории капиллярности необходим анализ условий фазового равновесия расслаивающейся паровидкостной системы в совместных полях гравитации и поверхностных сил.

Ключевые слова: граница пар–жидкость, гравитация, термодинамика, времена релаксации

DOI: 10.31857/S0044453723030275, **EDN:** EAVHYZ

1. ВВЕДЕНИЕ

Условия расслаивания паровидкостной системы в поле гравитации были сформулированы Гиббсом в его классической работе по термодинамике гетерогенных систем [1] – раздел “Условия внутреннего равновесия для системы гетерогенных жидких масс с учетом влияния поверхностей разрыва и силы тяготения” (см. также стр. 275–280 в [2]). Эти условия относились к тепловому, механическому и химическому равновесию рассматриваемой системы, которые позволили получить уравнения на интенсивные параметры системы: температуру, химический потенциал компонента смеси и на разность давлений для областей, смещенных по отношению к направлению поля гравитации под углом φ , а также для зависимости величины давления и поверхностного натяжения как функции смещения вдоль вертикального направления поля h . Решения указанной задачи сделано в общем случае для искривленных

границ раздела фаз. При большом радиусе искривления полученные выражения механического равновесия переходят в выражения для плоской границы. Эти результаты хрестоматийны, и они не менялись с момента публикации.

Повторное обращение к данной теме обусловлено последними результатами, полученными для уравнений механического равновесия на искривленных поверхностях расслаивающейся паровидкостной системы в отсутствие сил гравитации [3–5]. Суть последних результатов заключается в том, что были обнаружены так называемые равновесные капли, для которых разность давлений $P_{\alpha\beta} = P_\alpha - P_\beta$ по обе стороны границы между сосуществующими фазами α (жидкая капля) и β (пар) равна нулю ($P_{\alpha\beta} = 0$) при любом радиусе искривления капли. Тогда как, согласно термодинамике [1, 2, 6–12]: $P_{\alpha\beta} = 2\sigma/r$, где $1/r = (1/r_1 + 1/r_2)$, r – среднее значение радиуса кривизны, σ – поверхностное натяжение (ПН). Величина

$P_{\alpha\beta}$ описывается уравнением Лапласа (см. Приложение 1), определяющим механическое равновесие системы.

Указанное различие величин $P_{\alpha\beta}$ играет важное значение в описании искривленных границ раздела фаз. Результат [3–5] был получен с помощью модельных расчетов в статфизике (это так называемая модель решеточного газа [13, 14], она занимает особое место в методах статфизики, занимающихся задачами многих тел, так как только для нее известен ряд точных решений [13, 15–18]). Тот же результат ($P_{\alpha\beta} = 0$) позже был получен с помощью идей неравновесной термодинамики на основе безмодельного анализа времен релаксаций процессов переноса свойств импульса (τ_p), энергии (τ_T) и массы (τ_μ) [3, 19]. Второй путь отражает важнейший фактор равновесной термодинамики, связанный с динамическим характером любого строгого состояния равновесия [3, 20]. Он имеет преимущества своей общностью по сравнению с модельными подходами в статфизике, связанными с рассмотрением конкретных моделей вещества и способов их реализаций.

В большинстве физико-химических процессов эксперимент показывает, что между ними возможны следующие соотношения [7]: $\tau_p \ll \tau_T \ll \tau_\mu$. Возможные отличия знаков соотношений “больше” или “много больше” для величины τ_T зависят от конкретных условий проведенных процессов. Результаты [3] не зависят от этих условий, так как основаны на главном соотношении $\tau_p \ll \tau_\mu$, которое также является основным для данной работы.

Обнаружение методами статфизики строго равновесных капель, которые запрещены классической термодинамикой, показали ее некорректность для описания характеристик искривленных поверхностей. Расхождение величин $P_{\alpha\beta}$ в отсутствие учета гравитации между классической термодинамикой и новыми подходами, естественно, ставит вопрос о сравнении нового подхода со старыми результатами для механического равновесия в случае учета поля гравитации.

В данной работе этот вопрос рассматривается для искривленных границ раздела фаз с помощью безмодельного кинетического подхода к процессу релаксации системы к своему равновесию в поле гравитации, как для систем без расслаивания флюида (раздел 2), так и при наличии расслаивания парожидкостной системы (раздел 3). Новые результаты сопоставлены с результатами термодинамики (раздел 4), в связи с этим проанализирован оригинальный вывод Гиббса (он изложен в Приложении 2) для выявления причин расхождения величин $P_{\alpha\beta}$, а также более детально обсуждена физическая природа границы раздела фаз. Напомним, что уравнение Лапла-

са (Приложение 1) было получено много раньше [21], чем появилось понятие химического потенциала [1, 2]. Поэтому оно отражает те представления механики, которые существовали еще до появления термодинамики.

Далее дано обобщение условия механического равновесия для трехагрегатных систем (включающих неравновесное твердое тело) с тремя видами границ раздела фаз (раздел 5). Проведенный анализ позволил сделать вывод о путях корректного решения задач теории капиллярности (раздел 6). Для достижения цели необходим анализ условий фазового равновесия расслаивающейся парожидкостной системы в совместных полях гравитации и поверхностных сил.

2. ПАРОЖИДКОСТНАЯ СИСТЕМА В ПОЛЕ ГРАВИТАЦИИ БЕЗ РАССЛАИВАНИЯ

Рассмотрим влияние соотношения между временами релаксации процессов переноса импульса и массы на эволюцию системы без расслаивания в поле гравитации вблизи точки равновесия. Пусть рассматривается открытая подобласть V_1 полной системы, в которой есть поток вещества, энергии и импульса. Ее размер должен быть больше размера R_c , чтобы не учитывать эффекты флуктуаций [3, 13], и меньше полного размера системы V (т.е. $R_c^3 < V_1 < V$).

Сопоставление энергий взаимодействий межмолекулярных вкладов и гравитационного потенциала [11] показывает, что влияние гравитации должно начинать проявляться в области размеров $\sim 10^4 - 10^5 \lambda$, где λ — среднее расстояние между молекулами в жидкости. Речь идет о короткодействующих потенциалах в простых флюидах. Так, влияние действия межмолекулярных сил на величины ПН капель разного размера для простых флюидов простирается до значений $\sim 8 \times 10^2 \lambda$ [3] (для более сложных молекул флюидов эта оценка может быть больше). На таких расстояниях граница раздела фаз уже практически плоская, и значение ПН для капель такого размера практически совпадает с объемным значением ПН.

При наличии гравитации система становится неоднородной вдоль потенциала гравитации (поле гравитации меняет внутреннюю энергию молекул). Если характерный размер (радиус локальной области V_1) выбрать порядка характерного размера изменения поля гравитации dh , то каждая локальная область представляет собой однородную подсистему. Процесс релаксации неравновесный, и он должен описываться кинетическими уравнениями на все параметры, определяющие внутреннюю энергию $U(h) = T(h)S(h) - P(h)V(h) + \mu(h)N(h)$, где все величины имеют свой обычный локальный смысл, относящийся к элемен-

тарному объему на уровне гравитационного потенциала h . Для описания процесса релаксации продифференцируем выражение для U по времени. Изменение внутренней энергии запишется как

$$\frac{dU(h)}{dt} = \frac{dT(h)}{dt}S(h) + T(h)\frac{dS(h)}{dt} - \frac{dP(h)}{dt}V(h) - P(h)\frac{dV(h)}{dt} + \frac{d\mu(h)}{dt}N(h) + \mu(h)\frac{dN(h)}{dt}. \quad (1)$$

Все функции в правой части (1) — функции времени.

Локальную величину $\dot{U}(h)$ можно представить в виде $\dot{U}(h) = \dot{U}_1(h) + \dot{U}_2(h)$, где $\dot{U}_1(h)$ — локальная составляющая внутренней энергии, зависящая только от интенсивных параметров ($T(h)$, $P(h)$, $\mu(h)$), и $\dot{U}_2(h)$ — локальная составляющая внутренней энергии, зависящая только от экстенсивных параметров ($S(h)$, $V(h)$, $N(h)$). Тогда выражение для (1) распадается на две части:

$$\begin{aligned} \frac{dU_1(h)}{dt} &= \frac{dT(h)}{dt}S(h) - \frac{dP(h)}{dt}V(h) + \frac{d\mu(h)}{dt}N(h), \\ \frac{dU_2(h)}{dt} &= T(h)\frac{dS(h)}{dt} - P(h)\frac{dV(h)}{dt} + \mu(h)\frac{dN(h)}{dt}. \end{aligned} \quad (2)$$

По определению Гиббса, полное фазовое локальное равновесное состояние устанавливается после достижения трех частных локальных равновесий по интенсивным параметрам [1, 2, 7]: импульсу, температуре и химическому потенциалу: $dT(h)/dt = 0$, $dP(h)/dt = 0$, $d\mu(h)/dt = 0$, входящих в уравнение для $dU_1(h)/dt$, и которые соответствуют равновесным значениям интенсивных параметров ($T(h)$, $P(h)$, $\mu(h)$)_e.

Эволюция локальных экстенсивных параметров входит в производную $dU_2(h)/dt$. Если система не испытывает кардинальных изменений свойств в ходе неравновесного процесса релаксации (т.е. экстенсивные переменные не выходят за область своих определений), то эволюция величины $U_2(h)$ определяется изменениями во времени только экстенсивных параметров, которые не влияют на эволюцию интенсивных параметров. Релаксация локальной области системы по интенсивным параметрам из некоторого неравновесного состояния с начальными параметрами ($T(h)$, $P(h)$, $\mu(h)$)_{in} к своему равновесному состоянию ($T(h)$, $P(h)$, $\mu(h)$)_e отвечает переходу от $dU_1(T(h), P(h), \mu(h))_{in}/dt \neq 0$ к состоянию с $dU_1(T(h), P(h), \mu(h))_e/dt = 0$. Отделяя из (1) эволюцию $\dot{U}_2(h)$, получим уравнение для анализа соотношений между характерными временами для импульса, энергии и массы, описывающее релаксацию системы к локальному равновесию:

$$\begin{aligned} \frac{dU_1(h)}{dt} &= \frac{dT(h)}{dt}S(h) - \frac{dP(h)}{dt}V(h) + \frac{d\mu(h)}{dt}N(h) = \\ &= \frac{1}{\tau_T(h)}S(h) - \frac{1}{\tau_P(h)}V(h) + \frac{1}{\tau_\mu(h)}N(h), \end{aligned} \quad (3)$$

где использовано формальное введение времен релаксаций для локальных интенсивных переменных $T(h)$, $P(h)$ и $\mu(h)$. Каждый вид процесса переноса может быть охарактеризован своей эффективной константой скорости переноса параметра: импульса $dP(h)/dt \sim K_P(h) \sim 1/\tau_P(h)$, энергии $dT(h)/dt \sim K_{\text{energy}}(h) \sim 1/\tau_T(h)$ и массы $d\mu(h)/dt \sim K_\mu(h) \sim 1/\tau_\mu(h)$.

Пусть процесс релаксации происходит в одномерной распределенной системе. По аналогии с оценками для газа [3, 22] имеем следующие оценки времен релаксаций для импульса, энергии и массы, если заменить коэффициенты переноса для газа на аналогичные коэффициенты в жидкости: по времени релаксации импульса τ_P имеем $\tau_P \sim L/c$, где L — характерный размер системы ~ 1 см, c — скорость звука в среде, в жидкости она превышает скорость звука для газа в три и более раз [23]; для массы время релаксации порядка $\tau_\mu \sim L^2/6D$, где коэффициент диффузии D меньше, чем коэффициент в газе не менее, чем три порядка, что приводит к изменению соотношения характерных времен релаксаций еще на 4–5 порядков, тогда как для газа это соотношение было $\sim 10^{-5} - 10^{-4}$. В целом это приводит к отличию в отношении τ_P/τ_μ до $10^{-8} - 10^{-10}$ раз. Эти оценки выполнены для разных кинетических уравнений в частных производных (гиперболические для переноса импульса (давления) и параболические для переноса массы (химпотенциала) и энергии (температуры)).

Если ограничиться анализом изотермических процессов (опуская первое слагаемое в правой части (3)), то

$$\frac{dU_1(h)}{dt} = -\frac{1}{\tau_P(h)}V(h) + \frac{1}{\tau_\mu(h)}N(h). \quad (4)$$

Экспериментальные данные [6, 7] указывают на резкое различие между временами релаксации процесса переноса импульса и массы $\tau_P(h) \ll \tau_\mu(h)$ для любого (h): быстрая релаксация импульса формально означает наличие быстрой эффективной константы скорости переноса импульса. Поэтому в функции $dU_1(h)/dt$ через время $\sim \tau_P(h)$ происходит значительное изменение величины локального давления при практически неизменном значении химического потенциала $\mu_{in}(h)$. В силу неравновесности начального состояния это означает отсутствие полного равновесия (из-за слабого изменения $\mu_{in}(h)$) и через время порядка $\tau_P(h)$. Такой процесс определяет ход эволю-

ции $dU_1(h)/dt$ вблизи равновесия при любых начальных состояниях. Последовательно повторяя шаги по времени $\sim \tau_p(h)$, состояние системы также будет преимущественно меняться за счет изменения давления при очень медленном изменении локального значения химического потенциала $\mu(h)$. Поэтому ход процесса установления локального равновесия на больших временах будет определяться процессом переноса массы, а не переноса импульса. Отсюда следует, что в состоянии полного равновесия локальные давления должны выражаться из условия минимума локальной свободной энергии по локальному объему при таком распределении вещества, которое отвечает условию равенства химического потенциала во всей системе, а не из анализа механических напряжений, как в теории упругости [24, 25].

Сопоставление с термодинамикой. В Приложении 2 изложены основы вывода Гиббса для расслаивающегося флюида в поле гравитации, но если исключить из уравнения (599)¹ второе и четвертое слагаемые с вкладами границы, то это будут уравнения для флюида без расслаивания в поле гравитации [1, 2, 26]. Они дают условия теплового, химического и механического равновесий. При рассмотрении Гиббсом [1, 2, 26] вариаций внутренней энергии ($\epsilon \equiv U$) методом множителей Лагранжа были получены три условия на интенсивные параметры (температура, химпотенциал и давление).

Это известные результаты на значения температуры ($T = \text{const}$) и химпотенциала ($\mu(h) = \mu(h = 0) + Mgh = \text{const}$), где введен полный химический потенциал $\mu(h)$, включающий в себя как внутренние состояния молекул степени свободы $\mu(h = 0)$, так и внешнее гравитационное поле, (M – молекулярная масса, g – ускорение силы тяжести, h – высота положения) и давления ($P(h) = P(h = 0) - gh\rho$, $\rho = M/V_m$ – плотность несжимаемого флюида, $V_m = V/n$, n – количество вещества). (Здесь мы используем современные обозначения [9, 11], которые отличаются способом введения удельных величин у Гиббса.)

Принципиальным является обстоятельство, на которое обратил внимание Гиббс: полученные три условия частных равновесий для системы без расслаивания в поле гравитации не являются независимыми друг от друга: одно из них – следствие двух других. Данная функциональная зависимость $P(h) = P(T(h), \mu(h))$ выражается известным уравнением Гиббса–Дюгема: $S(h)dT(h) - V(h)dP(h) + n(h)d\mu(h) = 0$, которое при $T = \text{const}$ дает прямую связь между изменениями давления и химпотенциала $V(h)dP(h) = n(h)d\mu(h)$. Объясне-

ние этой зависимости (на стр. 149 [2]) состоит в том, что при выводе формул использованы фиксированные объемы элементов (или ячеек), расположенных конкретным образом в поле гравитации, тогда как массы в них отличаются. Так как давление зависит от массы и от ее перераспределения между ячейками, то давление зависит от равенства химпотенциалов, которое должно быть при полном равновесии. (Иными словами, речь также идет о необходимости учета перераспределения масс, как в кинетическом подходе.) В результате вывод из кинетического рассмотрения хода релаксации любой подсистемы к локальному равновесию (4) полностью согласуется с термодинамическим выводом Гиббса [1, 2, 26] для системы в поле гравитации: всегда давление – *зависимый параметр* состояния. Величина локального давления определяется из текущих значений двух других термодинамических параметров (температуры и химического потенциала), поэтому корректна запись $P(h) = P(T(h), \mu(h))$ в отличие от традиционной трактовки во многих учебниках $\mu(h) = \mu(T(h), P(h))$ (см. например, [12]).

3. РАССЛАИВАЮЩАЯСЯ ПАРОВОЖИДКОСТНАЯ СИСТЕМА В ПОЛЕ ГРАВИТАЦИИ

Рассмотрим однокомпонентную систему из предыдущего раздела при пониженной температуре, когда устанавливается фазовое равновесие с границей раздела фаз. Система отличается наличием границы раздела фаз, которая в термодинамике трактуется как упругая однородная бесконечно тонкая пленка ($\alpha\beta$) между фазами α и β [1, 2].

Внутренняя энергия системы локальной области h запишется как $U(h) = U_\alpha(h) + U_\beta(h) + U_{\alpha\beta}(h)$, где $U(h) = \mu(h)N(h) - P(h)V(h) + T(h)S(h) + \sigma(h)A(h)$. Для локальной области фазы α имеем $U_\alpha(h) = \mu(h)N_\alpha(h) - P(h)V_\alpha(h) + T(h)S_\alpha(h)$ и аналогично для фазы β . Для области границы $\alpha\beta$ между соседними фазами запишем $U_{\alpha\beta}(h) = \mu(h)N_{\alpha\beta}(h) + T(h)S_{\alpha\beta}(h) + \sigma(h)A(h)$. Обозначим избыточное число молекул в переходной области как $N_{\alpha\beta}(h) = N(h) - N_\alpha(h) - N_\beta(h)$, где $N_\alpha(h)$ – число молекул в локальной области фазы α , аналогично для фазы β ; точно так же $S_{\alpha\beta}(h) = S(h) - S_\alpha(h) - S_\beta(h)$ – избыточная энтропия локальной области h границы $\alpha\beta$. Если используется схема эквимолекулярной границы раздела фаз, то $\mu(h)N_{\alpha\beta}(h) = 0$, что дает $U_{\alpha\beta}(h) = \sigma(h)A(h) + T(h)S_{\alpha\beta}(h)$.

Для простоты будем обсуждать относительно большие по радиусу капли, когда величина ПН σ не зависит от кривизны поверхности капли. Речь идет о локальной области на шкале характерных

¹ В Приложении 2 используется нумерация формул, приведенная в [2].

размеров h изменения величин системы под влиянием поля гравитации, т.е. это размер более $10^4\lambda$. Также ограничимся изотермическими процессами $T(h) = \text{const}$ (так как главный вопрос связан с влиянием давления и химпотенциала на ход процесса релаксации к полному равновесию).

Вариация внутренней энергии локальной области h запишется в виде

$$\delta U(h) = \delta U_\alpha(h) + \delta U_\beta(h) + \delta U_{\alpha\beta}(h) \quad (5)$$

при общем объеме локальной области $dV = V(h) = \text{const}$. В изотермическом режиме имеем $\delta U_\alpha(h) = -P_\alpha(h)\delta V_\alpha(h) + \mu_\alpha(h)\delta N_\alpha(h)$, и аналогично для фазы β . Тогда $\delta U_{\alpha\beta}(h) = \sigma(h)\delta A(h)$, где $A(h)$ – локальный участок поверхности, как области, которая не имеет объема и не обладает массой. Учитывая балансовые соотношения в сосуществующих фазах для локальных объемов $V_\alpha(h) + V_\beta(h) = V(h)$, $\delta V_\alpha(h) + \delta V_\beta(h) = \delta V(h) = 0$, и масс $N_\alpha(h) + N_\beta(h) = N(h)$, $\delta N_\alpha(h) + \delta N_\beta(h) = \delta N(h) = 0$, можно исключить характеристики фазы β . Это дает

$$\delta U(h) = [\mu_\alpha(h) - \mu_\beta(h)]\delta N_\alpha(h) - [P_\alpha(h) - P_\beta(h)]\delta V_\alpha(h) + \sigma(h)\delta A(h). \quad (6)$$

Рассмотрим условия установления двухфазного равновесия в локальной области h в ходе релаксационного изотермического процесса к своему равновесному состоянию. В правой части (6) все функции являются функциями времени. Введем разности в виде $\Delta\mu(h|t) = \mu_\alpha(h|t) - \mu_\beta(h|t)$ и $\Delta P(h|t) = P_\alpha(h|t) - P_\beta(h|t)$, для которых выпишем временную эволюцию внутренней энергии (6) вблизи окрестности локальной точки равновесия

$$\frac{d\delta U(h|t)}{dt} = \frac{d}{dt}[\Delta\mu(h|t)\delta N_\alpha(h|t) - \Delta P(h|t)\delta V_\alpha(h|t) + \sigma(h|t)\delta A(h|t)]. \quad (7)$$

Как в предыдущем разделе, будем следить отдельно за изменением локальной внутренней энергии за счет эволюции интенсивных и экстенсивных параметров состояния системы $dU_{\alpha\beta}(h|t)/dt = dU_{\alpha\beta}(h|t)_1/dt + dU_{\alpha\beta}(h|t)_2/dt$, и по причинам, указанным выше в разделе 2, опустим уравнение для экстенсивных параметров. Для интенсивных параметров будем иметь следующее выражение:

$$\frac{d\delta U(h|t)_1}{dt} = \frac{d\Delta\mu(h|t)}{dt}\delta N_\alpha(h|t) - \frac{d\Delta P(h|t)}{dt}\delta V_\alpha(h|t) + \frac{d\sigma(h|t)}{dt}\delta A(h|t). \quad (8)$$

Вынося справа величину объема фазы α (капли) $\delta V_\alpha(t)$, и учитывая, что по определению экстенсивных переменных $\delta V_\alpha(t)$, $\delta N_\alpha(t)$ и $\delta A(t)$

для любой подсистемы на уровне гравитационного потенциала h между ними существуют коэффициенты пропорциональности для вкладов этих величин в термодинамические функции:

$\delta N_\alpha(h|t)/\delta V_\alpha(h|t) = v_\alpha(h|t)^{-1}$, v_α – удельный объем молекул в фазе α для уровня гравитационного потенциала h ; $\delta A(h|t)/\delta V(h|t) = 2/r(h|t)$, перепишем (8):

$$\frac{1}{\delta V_\alpha(h|t)} \frac{d\delta U(h|t)_1}{dt} = \frac{1}{v_\alpha(h|t)} \frac{d\Delta\mu(h|t)}{dt} - \frac{d\Delta P(h|t)}{dt} + \frac{2}{r(h|t)} \frac{d\sigma(h|t)}{dt}. \quad (9)$$

Общие соотношения между временами релаксации давления $\tau_p(h|t)$, связанного с временной зависимостью $d\Delta P(h|t)/dt$, и химического потенциала $\tau_\mu(h|t)$ (связанного с $d\Delta\mu(h|t)/dt$) по отношению к времени релаксации поверхностного вклада $\tau_\sigma(h|t)$ (связанного с $d\sigma(h|t)/dt$), позволяют обсудить предельные случаи установления равновесия гетерогенной системы для каждого уровня h в поле гравитации.

1. Случай сосуществующих равновесных контактирующих между собой фаз. Граница фаз не является автономной фазой и не влияет на внутренние свойства фаз, поэтому свойства границы не могут быть параметрами состояния системы. Следовательно, время релаксации ПН $\tau_\sigma(h|t)$ будет меньше, чем время релаксации давления $\tau_p(h|t)$ в сосуществующих фазах ($\tau_p \gg \tau_\sigma$), и третьим слагаемым, равным производной от $\sigma(h|t) \rightarrow \sigma_e(h)$, в (9) следует пренебречь. Тогда время процесса релаксации системы полностью определяется временем релаксации переноса массы и эволюция давления записывается как $\Delta P(h|t) = \Delta P(\Delta\mu(h|t))$ – в виде функциональной зависимости от эволюции химического потенциала. По построению в пределе $\Delta\mu(h|t \rightarrow \infty) = 0$, что приводит к пределу $\Delta P(h|t \rightarrow \infty) = 0$ при любых размерах сосуществующих фаз, или $P_\alpha(h) = P_\beta(h)$. Это равенство для давлений вне и внутри капли в поле гравитации есть аналог случая равновесной капли в отсутствие поля гравитации, описанного в работах [3–5]. Равновесная капля строго соответствует фазовому равновесию пар–жидкость по трем частным равновесиям внутренних состояний сосуществующих фаз, что полностью согласуется с теорией конденсации Янга–Ли [27] (см. также [13, 28]), которая утверждает, что термодинамические параметры, отвечающие строгому равновесию системы, должны быть согласованы с параметрами кривой сосуществования.

2. Случай инородной пленки, разделяющей две фазы. Если инородная пленка исключает обмен молекул между фазами, которые находятся во внутренне равновесных состояниях, то время полной релаксации самой пленки много больше времени релаксации мобильных фаз. Это — типичный случай пленки из плотного материала (латекс, резина и т.д.) [29], ограничивающего мобильные фазы пара и жидкости. Время релаксации пленки, определяется ее внутренними свойствами и никак не связано с состоянием вещества в обеих фазах. Обозначим через $\sigma_m(h)$ механическое ПН материала для уровня h в поле гравитации. Сама пленка, как любая плотная фаза (в ней также можно выделить свои времена релаксации давления $\tau_{\text{imp}}(\text{film})$ и массы $\tau_{\text{mass}}(\text{film})$), также характеризуется временами релаксации в соответствии с соотношениями во введении $\tau_{\text{imp}}(\text{film}) \ll \tau_{\text{mass}}(\text{film})$ для любого уровня h в поле гравитации. Релаксация давления происходит практически мгновенно, а релаксация массы определяется внутренними процессами в материале (описание этих процессов релаксации — предмет работ типа [30, 31]).

В отсутствие обмена вещества нет химического равновесия, т.е. $d\Delta\mu(h|t)/dt = 0$, и рассматривается только механическое равновесие для каждого уровня h поля гравитации, когда правая часть уравнения (9) запишется как

$$\frac{1}{\delta V_\alpha(h|t)} \frac{d\delta U(h|t)_l}{dt} = -\frac{d}{dt} [\Delta P(h|t) - 2\sigma(h|t)/r(h|t)]. \quad (10)$$

Процесс установления равновесия определяется соотношениями между временами релаксации давления и ПН пленки. При $t \rightarrow \infty$ имеем, как и выше, $\Delta P(h|t \rightarrow \infty) = 0$, тогда как $\sigma(h|t \rightarrow \infty) = \sigma_m(h)$, которая, очевидно, не совпадает с равновесной $\sigma_e(h)$, обсуждаемой выше в пункте 1. В пределе получается другое состояние системы, отличающееся от строго равновесного состояния для плоской границы пар—жидкость $P_\alpha(h) = P_\beta(h)$ на величину $2\sigma_m(h)/r(h)$, т.е. $P_\alpha(h) = P_\beta(h) + 2\sigma_m(h)/r(h)$ — это уравнение Лапласа для механического равновесия в поле гравитации при отсутствии химического равновесия.

Таким образом, модель границы из механики предполагает неявное присутствие инородной пленки (или мембраны), тогда как реальная физическая картина границы раздела пар—жидкость исключает наличие инородных материалов между паром и жидкостью. Анализ времен релаксаций в ходе достижения полного локального равновесия на уровне h в поле гравитации выявил некорректность модели механики для границы

раздела пар—жидкость, использующую уравнение Лапласа.

4. АНАЛИЗ ВЫВОДА УСЛОВИЙ МЕХАНИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ (В ПРИЛОЖЕНИИ 2)

В данном разделе даны комментарии к выводу условий механического равновесия в термодинамике для искривленных границ в поле гравитации.

№ 1. Гиббс неоднократно поясняет (см. стр. 221, 229, 277 [2]), что разделяющая поверхность представляет собой нежесткую мембрану с однородными по всем направлениям свойствами в данной локальной плоскости равной величины σ . Используется традиционная модель механики для границы раздела фаз в виде пленки, которая разъединяет пар и жидкость. Такой наглядный пример с пленками между фазами присутствует во всех учебниках [29], когда знакомят с исходными понятиями теории капиллярности и уравнением Лапласа, а затем эти понятные и верные понятия для реальной пленки через умозрительную аналогию переносят на микроскопическую модель границы пар—жидкость в отсутствие плотных пленок [29]. Наличие пленки также подтверждает пункт 2 анализа уравнения (9) в разделе 3, и исходные положения Приложения 1.

Понятие ПН уже существовало ранее в механике, когда Гиббс заменил механическую характеристику ПН на величину избыточной внутренней (сегодня чаще говорят о свободной) энергии для границ раздела фаз. Модель границы в механике оперирует компонентами тензора напряжения или давления в отсутствие химического потенциала. Перенос понятия давления в термодинамику для искривленных границ решался введением равенства $P_{\text{mech}}^N = P_{\text{ther}}$ на нормальные компоненты и сохранением переменных тангенциальных компонент тензора давления в переходной области. В итоге, в термодинамике априори был заложен разрыв величины нормальной компоненты локального давления по обе стороны искривленной границы. В случае границы пар—жидкость равенство $P_{\text{mech}}^N = P_{\text{ther}}$ переносит представления механики сплошной среды на термодинамическую систему, в результате чего искажается физическая природа системы.

№ 2. В соответствии с математическими принципами, вся область системы разбивается на три подобласти: объем, поверхность и линии, связывающие границы, которые далее считаются независимыми друг от друга (внутренние свойства не меняются в ходе варьирования размеров этих трех геометрических областей). Указанный математический прием противоречит понятию неавтоном-

ности границ раздела фаз в термодинамике. Основной принцип неавтономности границ состоит в том, что свойства границы раздела фаз не могут влиять на объемные состояния сосуществующих фаз.

№ 3. Для границы расслаивания используется модель механики, использованная ранее в отсутствие поля гравитации. Этим объясняется введение скачка давления на элементе поверхности по разные его стороны вдоль нормали $p' - p'' = \sigma(c_1 + c_2)$.

№ 4. Правая часть последнего выражения для скачка давления представляет собой уравнение Лапласа (Приложение 1), в котором $c_1 = R_1^{-1}$ и $c_2 = R_2^{-1}$. В [1, 2] нигде нет упоминания этого имени. Ключевым в выводе уравнения Лапласа является представление о пленке, разделяющей соседние фазы, которая препятствует обмену молекул между фазами. Иными словами в формуле Лапласа рассматривается равновесие механической системы в отсутствие химического равновесия между фазами.

№ 5. Выражение (611) является ключевым для получения всех условий на механическое равновесие в термодинамике. Оно содержит слагаемые от трех независимых геометрических областей — это нулевые коэффициенты при Dv , Ds и DI . Принцип аддитивности вкладов по Dv , Ds и DI появляется как следствие при совместном рассмотрении гравитации и расслаивания от объемов и поверхностей для внутренних свойств веществ и для внешнего гравитационного поля (это четыре слагаемых в выражении (602)). После отделения внутренних свойств системы по тепловому и химическому равновесию (причем при переходе от (616) к (617) учтена неавтономность границы), остаются условия на механическое равновесие. Установление этих условий проводится путем минимизации термодинамических параметров по аналогии с математическими независимыми переменными. Суть процедуры поиска условий на механическое равновесие заключается в изменении размеров определенных элементов (или ячеек), при сохранении *внутренних* свойств, что дает формальную запись для внутреннего давления, ПН и линейного натяжения при соприкосновении соседних поверхностей. Каждая геометрическая область считается независимой и дающей свой вклад без учета влияния других видов областей. Такая постановка противоречит понятию для границы как неавтономной фазы, так как ее свойства не могут сопоставляться наравне с объемным вкладом, как имеющие не-соизмеримо меньшее значение.

Для реализации релаксационного процесса достижения равновесного состояния вклады от каждой геометрической области должны входить

с учетом соотношения реальных времен релаксации изменения термодинамических параметров и соответствующих шкал размеров для объемов, поверхностей и длин соприкосновения разных поверхностей. Существующие времена релаксации между τ_P , τ_T , τ_μ одинаково относятся ко всем геометрическим областям, поэтому в дополнении к их значениям следует учитывать характерные размеры областей Dv , Ds и DI , т.е. $\tau_i(l) \ll \tau_i(s) \ll \tau_i(v)$, где символ i означает свойство $i = P, T, \mu$. Поэтому при учете времен релаксации определяющими для расслаивания будут объемные значения *внутренних свойств* и влияние на них гравитации, а вклады поверхностных и линейных значений не могут рассматриваться как независимые переменные для любого термодинамического потенциала, включая внутреннюю энергию. Эти свойства функционально зависят от объемных свойств системы на каждом уровне h поля гравитации.

№ 6. Выражение (612), относящееся к объемному вкладу, дает верный результат, который согласуется с уравнением Гиббса—Дюгема. Подчеркнем, что он одинаков для поля гравитации, как в случае отсутствия расслаивания, так и при наличии расслаивания.

№ 7. Формула (613) ошибочна. В ней первое слагаемое отражает локальный вклад кривизны поверхности, а второе — гравитационный вклад. Первый вклад исчезает, если учесть реальные времена релаксации импульса и массы (как указано в пункте 1 анализа уравнения (9) раздела 3). Аддитивность вкладов в (613) составлена на разных пространственных шкалах. Элементы Dv , Ds и DI введены на шкале размеров поля гравитации, поэтому эффекты кривизны для них должны отсутствовать. В то же время скачок величины давления в (613) следует из модели механики на молекулярном уровне (с нарушением понятия неавтономности границ фаз).

№ 8. Выше в пункте № 5 указано, что в уравнении (611) вклады от поверхностей и линий их пересечений противоречат понятию неавтономности границы. Уравнение (614) есть следствие уравнения (611). Корректность уравнения (614) можно проверить независимым способом, если отказаться для границы от модели механики, и учесть реальные времена релаксации. Тогда зависимость $d\sigma/dh$ должна определяться локальными значениями плотностей в сосуществующих фазах $q_{\text{vap,liq}}(h)$, связанных с давлением по формуле (612). В этом случае термодинамика позволяет получить зависимость $\sigma(h)$ непосредственно из выражения для адсорбционной формулы Гиббса для плоской поверхности (что строго соответствует двум разным шкалам размеров межмолекулярного взаимодействия, определяющего кривизну поверхности, и размера изменения dh) на

двух уровнях в поле гравитации $h = 0$ и $h \neq 0$. Для чистого вещества при $T = \text{const}$ адсорбционная формула имеет вид $-d\sigma(h) = \Gamma(h)d\bar{\mu}(h)$ [1, 2, 32, 33]. Дифференцируя это выражение, получаем

$$-\frac{d\sigma(h)}{dh} = [\Gamma(h)\frac{d\bar{\mu}(h)}{dh} + \frac{d\Gamma(h)}{dh}d\bar{\mu}(h)]\cos\varphi, \quad (11)$$

где сомножитель косинус угла φ учитывает угол наклона локального участка границы к направлению поля вдоль оси h ; полный химпотенциал включает в себя поле гравитации $\bar{\mu}(h) = \mu^0 + gMh$. Выражение (11) заметно отличается от (614): как знаком (при $dh > 0$), так и модулем этого выражения. Таким образом, нахождение зависимости $\sigma(h)$ — задача предварительного расчета распределения плотностей пара и жидкости в поле гравитации и с последующим использованием плотностей сосуществующих фаз $q_{\text{vap,liq}}(h)$ для получения локального значения ПН.

5. ТРЕХАГРЕГАТНЫЕ СИСТЕМЫ

В конце работы обсудим более общий случай, связанный с рассмотрением макроскопических областей расслаивающейся парожидкостной системы в общем поле поверхностных и гравитационных сил. Это — основной случай в теории капиллярности. Простейшие примеры таких систем — капли, находящиеся на твердых поверхностях, или мениски жидкости около стенок капилляров [29, 32]. Отличие обсуждаемой системы от рассмотренной в разделе 3 заключается в том, что у равновесного расслаивающегося флюида имеются три вида поверхностей между разными фазами, находящимися в разных агрегатных состояниях, причем твердое тело, как правило, неравновесно.

Пусть однокомпонентная система окружена тремя видами границ: пар—жидкость ($\alpha\beta$), пар—твердое тело ($\alpha\gamma$) и твердое тело—жидкость ($\gamma\beta$). Внутренняя энергия системы локальной области h запишется как

$$U(h) = U_\alpha(h) + U_\beta(h) + U_\gamma(h) + U_{\alpha\beta}(h) + U_{\alpha\gamma}(h) + U_{\gamma\beta}(h) = \sum_{\chi=\alpha}^{\gamma} U_\chi(h) + \sum_{\chi\eta=\alpha\beta}^{\gamma\beta} U_{\chi\eta}(h), \quad (12)$$

где $U(h) = \mu(h)N(h) - P(h)V(h) + T(h)S(h) + \sum_{\chi\eta=\alpha\beta}^{\gamma\beta} \sigma_{\chi\eta}(h)A_{\chi\eta}(h)$.

Для локальной области фазы χ ($= \alpha, \beta, \gamma$) имеем $U_\chi(h) = \mu(h)N_\chi(h) - P(h)V_\chi(h) + T(h)S_\chi(h)$; для границы раздела фаз вида $\chi\eta$ ($= \alpha\beta, \alpha\gamma, \gamma\beta$) $U_{\chi\eta}(h) = \mu(h)N_{\chi\eta}(h) + T(h)S_{\chi\eta}(h) + \sigma_{\chi\eta}(h)A_{\chi\eta}(h)$, где все величины имеют свой обычный смысл: $\sigma_{\chi\eta}(h)$ и $A_{\chi\eta}(h)$ описывают величину поверхностного натяжения и площадь границы вида $\chi\eta$ соответ-

ственно. Для каждой из границ запишем балансовые соотношения на числа частиц и энтропию: $N_{\chi\eta}(h) = N(h) - N_\chi(h) - N_\eta(h)$ и $S_{\chi\eta}(h) = S(h) - S_\chi(h) - S_\eta(h)$, где $N_{\chi\eta}(h)$ и $S_{\chi\eta}(h)$ — избыточное число молекул и избыточная энтропия области границы вида $\chi\eta$ на уровне h поля гравитации, $N_\chi(h)$ и $S_\chi(h)$ — число молекул и энтропия в локальной области фазы χ .

Для всех границ $\chi\eta$ будем использовать эквивалентные молекулярные условия на положение разделяющей поверхности границы $\mu(h)N_{\chi\eta}(h) = 0$. С учетом того, что твердая фаза неравновесная, величины $\sigma_{\chi\gamma}(h)$, $\chi = \alpha, \beta$, будем определять через положение разделяющей поверхности, проходящей параллельно плоскости твердого тела между его атомами и молекулами флюида [34], тогда как и для равновесного флюида положение разделяющей поверхности определяется условием: $\mu(h)N_{\alpha\beta}(h) = 0$ для каждого уровня h в поле гравитации.

Избыточная внутренняя энергия системы $U_{\alpha\beta\gamma}(h) = U(h) - \sum_{\chi=\alpha}^{\gamma} U_\chi(h)$ имеет вид

$$U_{\alpha\beta\gamma}(h) = \sum_{\chi\eta=\alpha\beta}^{\gamma\beta} [\sigma_{\chi\eta}(h)A_{\chi\eta}(h) + T(h)S_{\chi\eta}(h)]. \quad (13)$$

Как и выше, будем обсуждать относительно большие по радиусу капли, когда величины поверхностного натяжения $\sigma_{\chi\eta}(h)$ не зависят от кривизны поверхности капли, и ограничимся рассмотрением изотермических процессов $T(h) = \text{const}$.

Вариация внутренней энергии локальной области на уровне h запишется в виде

$$\delta U(h) = \delta U_\alpha(h) + \delta U_\beta(h) + \delta U_{\alpha\beta\gamma}(h). \quad (14)$$

Так как фаза твердого тела заморожена (и это исключает вклад от фазы γ), а обмен молекулами идет между α и β равновесными фазами флюида при общем объеме локальной области $dV = \text{const}$. В изотермическом режиме, как и выше, имеем $\delta U_\alpha(h) = -P_\alpha(h)\delta V_\alpha(h) + \mu_\alpha(h)\delta N_\alpha(h)$, и аналогично для фазы β . Тогда $\delta U_{\alpha\beta\gamma}(h) = \sum_{\chi\eta=\alpha\beta}^{\gamma\beta} \sigma_{\chi\eta}(h)\delta A_{\chi\eta}(h)$. Как и выше, учитывая балансовые соотношения для локальных объемов $V_\alpha(h) + V_\beta(h) = V(h)$, $\delta V_\alpha(h) + \delta V_\beta(h) = \delta V(h) = 0$, и массы $N_\alpha(h) + N_\beta(h) = N(h)$, $\delta N_\alpha(h) + \delta N_\beta(h) = \delta N(h) = 0$ в сосуществующих фазах α и β , можно исключить характеристики фазы β . Это дает

$$\delta U(h) = [\mu_\alpha(h) - \mu_\beta(h)]\delta N_\alpha(h) - [P_\alpha(h) - P_\beta(h)]\delta V_\alpha(h) + \sum_{\chi\eta=\alpha\beta}^{\gamma\beta} \sigma_{\chi\eta}(h)\delta A_{\chi\eta}(h). \quad (15)$$

Уравнение (15) отличается от уравнения (6) наличием трех границ раздела. Как и выше, вводя разности в виде $\Delta\mu_{\alpha\beta}(h|t) = \mu_{\alpha}(h|t) - \mu_{\beta}(h|t)$ и $\Delta P_{\alpha\beta}(h|t) = P_{\alpha}(h|t) - P_{\beta}(h|t)$, для которых выпишем временную эволюцию внутренней энергии (15) вблизи окрестности локальной точки равновесия

$$\frac{d\delta U(h|t)}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\Delta\mu_{\alpha\beta}(h|t)\delta N_{\alpha}(h|t) - \Delta P_{\alpha\beta}(h|t)\delta V_{\alpha}(h|t) + \sum_{\chi\eta=\alpha\beta}^{\gamma\beta} \sigma_{\chi\eta}(h|t)\delta A_{\chi\eta}(h|t) \right]. \quad (16)$$

Повторяя вывод уравнений в разделе 3, получим кинетическое уравнение для эволюции интенсивных параметров системы (аналог уравнения (9)).

$$\frac{1}{\delta V_{\alpha}(h|t)} \frac{d\delta U(h|t)_1}{dt} = \frac{1}{v_{\alpha}(h|t)} \frac{d\Delta\mu_{\alpha\beta}(h|t)}{dt} - \frac{d\Delta P_{\alpha\beta}(h|t)}{dt} + \sum_{\chi\eta=\alpha\beta}^{\gamma\beta} \frac{\delta A_{\chi\eta}(h|t)}{\delta V_{\alpha}(h|t)} \frac{d\sigma_{\chi\eta}(h|t)}{dt}, \quad (17)$$

где отношения $\delta A_{\chi\eta}(h|t)/\delta V_{\alpha}(h|t)$ имеют более сложную функциональную зависимость (которая отражает форму локального участка поверхности) по сравнению со сферической каплей в разделе 3, для которой это отношение равно $2/r(h|t)$. Как и выше, время релаксации ПН $\tau_{\sigma}(h|t)$ на всех трех видах границ ($d\sigma_{\chi\eta}(h|t)/dt$) будет меньше, чем время релаксации давления $\tau_P(h|t)$ в сосуществующих фазах, и третьим слагаемым, равным производной от $\sigma(h|t) \rightarrow \sigma_e(h)$, в (17) для границы $\alpha\beta$ следует пренебречь, а остальные две производные для случая с участием твердого тела равны нулю из-за замороженного состояния твердого тела.

Согласно экспериментальным данным по временам релаксации процессов переноса импульса и массы, получается ситуация, рассмотренная в разделе 3: из уравнения (17), следует единственное реальное соотношение $\Delta P_{\alpha\beta}(h|t) = \Delta P_{\alpha\beta}(\mu_{\alpha\beta}(h|t))$, связывающее ход изменения давления с ходом изменения химпотенциала для парожидкостной системы (без промежуточных пленок).

В итоге, в пределе $\Delta\mu_{\alpha\beta}(h|t \rightarrow \infty) = 0$, необходимым для достижения равновесия, получаем $\Delta P_{\alpha\beta}(h|t \rightarrow \infty) = 0$ при любых размерах сосуществующих фаз, или $P_{\alpha}(h) = P_{\beta}(h)$ для любого уровня h поля гравитации и кривизны границы.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для расслаивания фаз в обычных условиях (без гравитации) равновесная термодинамика

приводит к трем равенствам температур ($T_{\alpha} = T_{\beta}$), химпотенциала ($\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}$) и давления ($P_{\alpha} = P_{\beta}$ или $P_{\alpha\beta} = 0$), которые выглядят как три независимых условия для теплового, химического и механического равновесий. Наличие возмущения на состояние равновесия снимает эквивалентность трех переменных как разных математических величин, и одна из трех переменных становится зависимой переменной. Такими возмущениями могут быть внешнее поле гравитации или слабое неравновесие. В обоих случаях такой зависимой переменной становится давление $P = P(T, \mu)$. Для гравитации это было доказано Гиббсом [1, 2], а для слабого неравновесия это демонстрирует анализ по временам релаксаций [3] и данная работа. Во всех ситуациях T и μ – независимые термодинамические параметры.

При наличии расслаивания без поля гравитации были обнаружены равновесные капли, у которых $P_{\alpha} = P_{\beta}$ для любой кривизны границы раздела фаз [3–5]. Это отвечает такой же зависимости $P = P(T, \mu)$, как и для давления в поле гравитации без расслаивания. Совместное рассмотрение расслаивания и гравитации сохраняет условия на тепловое и химическое равновесия, поэтому с учетом зависимости давления от T и μ при влиянии каждого из свойств системы, также должно сохраняться $P = P(T, \mu)$ при их совместном влиянии. Кинетический подход подтвердил данный вывод $P_{\alpha}(h) = P_{\beta}(h)$ или $P_{\alpha\beta}(h) = 0$, и как следствие, некорректность применения уравнений равновесной термодинамики, основанных на уравнении Лапласа, к любым искривленным границам раздела фаз.

Формально можно было бы сделать такое же заключение значительно проще и раньше, что условие равенства давления в сосуществующих макрофазах автоматически приводит к равенству давления в этих фазах при любой кривизне границ, так как, согласно концепции неавтономности границ раздела фаз, граница не может менять состояния объемных фаз. Поэтому наличие границ раздела между фазами любой кривизны автоматически должно сохранять внутренние давления в соседних фазах. (Вопрос о малых телах должен решаться отдельно, так как малые системы не входят в понятия термодинамики – она для этого не предназначена.)

Проведенное обсуждение показывает, что классическая термодинамика не позволяет корректно анализировать поверхностные свойства искривленных границ раздела фаз в силу грубого описания неоднородных свойств границ. Между термодинамикой и механикой есть существенное различие: термодинамика качественно отличается от механики наличием химпотенциала. Формальный перенос корректных методов из механи-

ки в термодинамику (речь идет о методе множителей Лагранжа) дает ошибочные результаты.

Возможность уточнения пространственного распределения по сравнению с термодинамикой допускают все модели статфизики, однако при этом они не должны быть подстроены под термодинамику Гиббса, чтобы не вносить приоритета механики над химпотенциалом, как в термодинамике. В противном случае они дают такие же ошибочные результаты, как и термодинамика, что наглядно проявляется в них при выходе в метастабильные состояния системы. Или другими словами, недостатки термодинамики полностью переносятся на все привлекаемые методы статфизики, если в их основу заложены термодинамические положения Гиббса с моделью механики для границы в виде промежуточной пленки, которая неявно задается уравнением Лапласа.

Отсюда следует, что единственной возможностью расчета свойств расслоенной парожидкостной системы должно быть положено первоначальное нахождение условий фазового расслоения и фазового состояния системы при конкретной температуре, как это было использовано при обнаружении равновесных капель [3–5]. В этом случае знание фазового состояния позволяет однозначно определить сосуществующие значения давления $P(h)$ и плотности $q_{\text{vap,liq}}(h)$ фаз. И эти термодинамические параметры позволяют привлекать для расчета концентрационного профиля переходной области границы методы статфизики, более детально описывающие пространственные распределения молекул.

Такого рода подход был использован только в малых расслаивающихся системах с менисками пар–жидкость в пористых телах [34]. Для большинства других систем, с которыми имеет дело теория капиллярности, также необходим анализ условий фазового равновесия для расслаивающейся парожидкостной системы в совместных полях гравитации и поверхностных сил. Задача может резко усложниться из-за сложной геометрии системы, содержащей эти поля.

Расчеты фазовых равновесий основаны на равенстве химпотенциалов, и это автоматически обеспечивает корректное значение соотношения $\tau_p \ll \tau_\mu$. При минимизации полной свободной энергии системы процесс расчета фазового равновесия должен быть дополнен минимизацией общей поверхности системы, описываемой тремя видами поверхностного натяжения. Для такого применения микроскопической теории, чтобы описать эффекты гравитации на макроскопическом масштабе размеров, требуется разработка новых самосогласованных методов моделирования на всех промежуточных шкалах от микро- до макро.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

УРАВНЕНИЕ ЛАПЛАСА

Рассмотрим малый элемент искривленной поверхности между двумя фазами α (жидкость) и β (пар), имеющей два радиуса кривизны r_1 и r_2 [29, 35]. Пусть поверхность под влиянием растягивающего давления равного $P_\alpha - P_\beta$, смещена на малое расстояние dz . Изменение ее площади составит $dA = (x + dx)(y + dy) - xy \approx xdy + ydx$. Для системы, находящейся в равновесии, полная работа малого смещения должна быть равна нулю. Она складывается из работы по смещению поверхности на dz (равная $\sigma dA = \sigma(xdy + ydx)$), где σ – поверхностное натяжение, и из работы расширения пара под действием избыточного давления $P_\alpha - P_\beta$ (равная $(P_\alpha - P_\beta)xydz$), т.е. $\sigma(xdy + ydx) = (P_\alpha - P_\beta)xydz$. С учетом того, что в данной геометрии $(x + dx)/(r_1 + dz) = x/r_1$, $dx = xdz/r_1$ и $dy = ydz/r_2$, получим уравнение Юнга–Лапласа

$$P_\alpha - P_\beta = 2\sigma/r,$$

где $1/r = (1/r_1 + 1/r_2)$ – среднее значение радиуса кривизны.

Данное изложение хорошо известного вывода уравнения, также называемого уравнением Лапласа, приведено для иллюстрации того факта, что его вывод никак не связан с величинами химического потенциала по обе стороны искривленной поверхности, которую обычно представляют в виде пленки или мембраны. Если сначала зафиксировано давление из механической модели равновесия, то любые последующие выражения, включающие равенство химпотенциала, уже содержат разрыв давления на данной границе [3].

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

УСЛОВИЯ РАССЛАИВАНИЯ ПАРОЖИДКОСТНОЙ СИСТЕМЫ В ПОЛЕ ГРАВИТАЦИИ [1, 2]

Кратко напомним идеи вывода Гиббса для простоты на примере однокомпонентной системы, сохраняя стиль и номера формул (часть из них приведена в строчках) сокращенного текста оригинала. (Символу статьи h соответствует символ z , символ Γ означает полное количество вещества, относящегося к поверхностному элементу (см. стр. 230 и 275 [2]); символ №к означает номер комментария в разделе 4.)

“Найдем теперь полную величину вариации энергии системы гетерогенных жидких масс, в которую будет включено влияние силы тяжести и поверхностей разрыва, и выведем из него условия внутреннего равновесия для такой системы. В со-

гласии с развитым методом внутренняя энергия ($U \equiv \epsilon$, т.е. часть энергии, которая не зависит от тяготения), энтропия и количества отдельных компонентов должны быть разделены на две части, одну из которых мы считаем принадлежащей поверхностям, разделяющим практически гомогенные массы, а другую принадлежащей этим массам.

Элементы внутренней энергии, энтропии и т.д., соответствующие элементу поверхности Ds , обозначим через $D\epsilon^s$, DS^s , Dm_1^s , а соответствующие элементу объема Dv — через $D\epsilon^v$, DS^v , Dm_1^v . Воспользуемся также символами Dm^s или ΓDs и Dm^v или γDv для обозначения полных количеств вещества, относящихся к элементам Ds и Dv соответственно. Таким образом,

$$Dm^s = \Gamma Ds = Dm_1^s, \quad (597)$$

$$Dm^v = \gamma Dv = Dm_1^v. \quad (598)$$

Часть энергии, обусловленную силой тяготения, также следует разделить на две части, одна из которых связана с элементами Dm^s , а другая — с элементами Dm^v . Полная величина вариации энергии системы дается выражением:

$$\delta \int D\epsilon^v + \delta \int D\epsilon^s + \delta \int gz Dm^v + \delta \int gz Dm^s, \quad (599)$$

где z — высоту элемента над некоторой фиксированной горизонтальной плоскостью.

... Если затем подставить вместо $\delta D\epsilon^v$, $\delta D\epsilon^s$, δDm^v , δDm^s их выражения из уравнений (13), (497), (597), (598) [2], то получим условие равновесия по отношению к обратимым изменениям внутреннего состояния системы

$$\begin{aligned} & \int T \delta DS^v - \int P \delta Dv + \int \mu_1 \delta Dm_1^v + \int T \delta DS^s + \\ & + \int \sigma \delta Ds + \int \mu_1 \delta Dm_1^s + \int g \delta z Dm^v + \\ & + \int g z \delta Dm_1^v + \int g \delta z Dm^s + \int g z \delta Dm_1^s \end{aligned} \quad (600)$$

... Но прежде чем рассматривать эти уравнения связей более подробно, можно подразделить условие равновесия (600) на три:

$$\int T \delta DS^v + \int T \delta DS^s = 0, \quad (601)$$

$$-\int P \delta Dv + \int \sigma \delta Ds + \int g \delta z Dm^v + \int g \delta z Dm^s = 0, \quad (602)$$

$$\begin{aligned} & \int \mu_1 \delta Dm_1^v + \int \mu_1 \delta Dm_1^s + \\ & + \int g z \delta Dm_1^v + \int g z \delta Dm_1^s = 0. \end{aligned} \quad (603)$$

Вариации, входящие в любое одно из трех условий, очевидно, не зависят от тех, которые входят в два других. Поэтому уравнения связей будут относиться к каждому из этих трех условий от-

дельно. Вариации в уравнении (601) подчинены условию, что энтропия всей системы должна оставаться постоянной. Чтобы удовлетворить условию (601), ограниченному таким образом, необходимо и достаточно, чтобы во всей системе было $T = \text{const}$ (605), что есть условие теплового равновесия.

В условии (603) вариации, относящиеся к любому компоненту, необходимо положить равными нулю в любой части системы.... То же самое справедливо для уравнений связи, которые имеют вид:

$$\int \delta Dm_1^v + \int \delta Dm_1^s = 0. \quad (616)$$

Чтобы удовлетворить условию (603), подчиненному этим уравнениям связей, необходимо и достаточно, чтобы каждое из условий

$$\mu_1 + gz M_1 / V_m = \mu_1 + gpz = \text{const}, \quad (617)''$$

что эквивалентно $\mu(h) = \mu(h=0) + Mgh$.

“Условия механического равновесия, относящиеся к возможной деформации системы, содержатся в уравнении (602), которое также может быть записано в виде

$$-\int P \delta Dv + \int \sigma \delta Ds + \int g \gamma \delta z Dv + \int g \Gamma \delta z Ds = 0. \quad (606)$$

Это условие имеет такой же вид, как если бы различные жидкости были отделены друг от друга тяжелыми упругими мембранами (№ 1), не обладающими жесткостью, которые имеют в каждой точке одинаковое натяжение для всех направлений в плоскости их поверхности. ... Величины, к которым относится знак δ в (606), связаны исключительно с положением и размерами элементов объема и поверхности (№ 2), на которые разделена система.... По отношению к любому из объемов, на которые система разделена поверхностями разрыва, можно написать $\int P \delta Dv = \delta \int P Dv - \int \delta P Dv$. Но

очевидно, что $\delta \int P Dv = \int P \delta N Ds$, где второй интеграл берется по поверхности разрыва, окружающей рассматриваемый объем, а δN обозначает нормальную составляющую перемещения некоторого элемента поверхности, отсчитываемую в наружном направлении. Следовательно, $\int P \delta Dv = \int P \delta N Ds - \int \delta P Dv$. Так как это уравнение справедливо для каждого отдельного объема, на которые разделена система, то для всей системы мы можем написать

$$\int P \delta Dv = \int (p' - p'') \delta N Ds - \int \delta P Dv, \quad (609)$$

(№ 3), где p' и p'' обозначают давления на противоположных сторонах элемента Ds , а δN отсчитываются по направлению к стороне, отмеченной

двумя штрихами. Далее, для каждой отдельно взятой поверхности разрыва имеем

$$\int \sigma \delta Ds = \delta \int \sigma Ds - \int \delta \sigma Ds$$

и

$$\delta \int \sigma Ds = \int \sigma (c_1 + c_2) \delta N Ds + \int \sigma \delta T Dl,$$

где c_1 и c_2 обозначают главные кривизны поверхности (№ 4), Dl — элемент периметра поверхности, а δT — составляющая перемещения этого элемента, которая лежит в плоскости поверхности и перпендикулярна к периметру. Следовательно, для всей системы имеем

$$\begin{aligned} \int \sigma \delta Ds &= \int \sigma (c_1 + c_2) \delta N Ds + \\ &+ \int \sum (\sigma \delta T) Dl - \int \delta \sigma Ds, \end{aligned} \quad (610)$$

где интегрирование по элементам Dl распространяется на все кривые, по которым соприкасаются поверхности разрыва, а знак $\sum$ обозначает суммирование по отдельным поверхностям, которые соприкасаются на этой кривой. С помощью уравнений (609) и (610) общее условие механического равновесия (606) приводится к виду

$$\begin{aligned} - \int (p' - p'') \delta N Ds &+ \int \delta P Dv + \int \sigma (c_1 + c_2) \delta N Ds + \\ &+ \int \sum (\sigma \delta T) Dl - \int \delta \sigma Ds + \\ &+ \int g \gamma \delta z Dv + \int g \Gamma \delta z Ds = 0. \end{aligned}$$

Переставляя и комбинируя члены, имеем

$$\begin{aligned} \int (\delta P + g \gamma \delta z) Dv &+ \int [(p'' - p') \delta N + \sigma (c_1 + c_2) \delta N + \\ &+ g \Gamma \delta z - \delta \sigma] Ds + \int \sum (\sigma \delta T) Dl = 0. \end{aligned} \quad (611)$$

Чтобы удовлетворить этому условию, очевидно, необходимо, чтобы коэффициенты при Dv , Ds и Dl были равны нулю по всей системе (№ 5).

Для обращения в нуль коэффициента при Dv необходимо и достаточно, чтобы в каждой из масс, на которые система разделена поверхностями натяжения, давление P было функцией только от z , такой, что $dP/dz = -g\gamma$. (612) (№ 6)

Для обращения в нуль во всех случаях коэффициента при Ds необходимо и достаточно, чтобы он обращался в нуль для нормальных и тангенциальных перемещений поверхности. Для нормальных перемещений можно написать $\delta \sigma = 0$ и $\delta z = \cos \theta \delta N$, где θ обозначает угол, образуемый нормалью с вертикальной прямой. Первое условие поэтому дает уравнение (№ 7):

$$p' - p'' = \sigma (c_1 + c_2) + g \Gamma \cos \theta, \quad (613)$$

которое должно быть справедливым в любой точке на каждой поверхности разрыва. Условие для

тангенциальных перемещений показывает, что на каждой поверхности натяжение σ является функцией только z , такой, что (№ 8):

$$d\sigma/dz = g\Gamma. \quad (614)''$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gibbs J.W.* // Trans. Connect. Acad., 1877–1878. V. 3. P. 343–524.
2. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
3. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с. (*Tovbin Yu.K.*, Small Systems and Fundamentals of Thermodynamics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2018)
4. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.* // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 4. С. 663.
5. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 10. С. 1882.
6. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
7. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, 510 с.
8. *Guggenheim E.A.* Thermodynamics. An Advanced Treatment for Chemists and Physics, 5th edition. Amsterdam: North-Holland Publ. Comp., 1967.
9. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 387 с.
10. *Кубо Р.* Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с.
11. *Воронин Г.Ф.* Основы термодинамики. М.: Изд-во МГУ, 1987. 192 с.
12. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. 376 с.
13. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. (*Hill T.L.* Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw–Hill Book Comp.Inc., 1956.)
14. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело, М.: Наука, 1990. 288 с.
15. *Onsager L.* // Phys. Rev. 1944. V. 65. P. 117.
16. *Domb C.* // Adv. Phys. 1960. V. 9. № 34, 35.
17. *Фишер М.* Природа критического состояния. М.: Мир, 1968. 221 с. (*Fisher M.E.* The Nature of Critical Points. Univer. Colorado Press. Boulder, Colorado. 1965.)
18. *Бэкстер Р.* Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985. 486 с. (*Baxter R.J.* Exactly Solved Models in Statistical Mechanics. Academic Press. London. 1982)
19. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 3. С. 457.
20. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с. (*Haase R.* Thermodynamik der Irreversible Prozesse. Darmstadt. Dr. Dierrich Steinkopff Verlag. 1963)
21. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.

22. *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика. Т. 1: Теория равновесных систем: Термодинамика. М.: Едиториал УРСС, 2002. 238 с.
23. *Михайлов И.Г., Соловьев В.Д., Сырников Ю.П.* Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964. 515 с.
24. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 7. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 246 с.
25. *Седов Л.И.* Механика сплошной среды. М.: Наука. 1970. Т. 1. 492 с.
26. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ. Ч. 1 и 2. 1967. 447 с.
27. *Yang C.N., Lee T.D.* // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 404.
28. *Хуанг К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1966. С. 1.
29. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
30. *Бартенев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. М.: Химия, 1990. 430 с.
31. *Дой М., Эдвардс С.* Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998. С. 1.
32. *Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 270 с.
33. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
34. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С.* // Журн. физ. химии. 2020 Т. 94. № 12. С. 1889.
35. *Грег С., Синг К.* Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12+536.77

АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ
ПАРОЖИДКОСТНОЙ СИСТЕМЫ

© 2023 г. Е. С. Зайцева^а, Ю. К. Товбин^{а,*}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 13.08.2022 г.

После доработки 13.08.2022 г.

Принята к публикации 15.08.2022 г.

Проведен численный анализ термодинамического определения поверхностного натяжения (ПН) парожидкостной бинарной смеси и межфазного натяжения (МН) между двумя жидкими фазами как избыточной величины свободной энергии ΔF двухфазной системы с учетом и без учета наличия границы раздела фаз. Расчет проведен в простейшем варианте модели решеточного газа (МРГ) при учете взаимодействия ближайших соседей в квазихимическом приближении. Каждый узел двухкомпонентной смеси в МРГ системы может быть занят компонентами смеси А + В и вакансией V. Сопоставлены два основных способа расчета ПН, которые выражаются через разные парциальные вклады M_q^i в избыточную свободную энергию ΔF (здесь $i = A, B, V$ – вакансии, $1 \leq q \leq \kappa$, q – номер монослоя внутри границы, κ – ее ширина), а также сопоставлены расчеты ПН и МН как избыточной величины свободной энергии ΔF для решеточной модели без присутствия вакансий. Получена неоднозначность значений ПН и МН в зависимости от вида функций M_q^i при расчете температурной зависимости для плоской границы и для зависимости ПН и МН от размера капли при фиксированной температуре. Обсуждается роль вакансий в МРГ как основной механической характеристики системы в МРГ при условии строгого фазового равновесия по трем частным равновесиям (механического, энергетического и химического).

Ключевые слова: двухкомпонентные двухфазные системы, межфазное натяжение, поверхностное натяжение, система пар–жидкость, система жидкость–жидкость, модель решеточного газа, квазихимическое приближение, малые системы

DOI: 10.31857/S0044453723030317, EDN: EBANWV

В работе [1] был проведен численный анализ общепринятого утверждения классической термодинамики Гиббса [2–9], что поверхностное натяжение (ПН) двух фаз рассчитывается на основе разности свободных энергий ΔF для системы, содержащей границу раздела этих фаз и исходных однородных фаз, продленных до разделяющей поверхности, к которой собственно и относится искомая величина ПН. Такая формулировка по своему смыслу означает, что ПН, как и свободная энергия, является термодинамической функцией, которая зависит только от начального и конечного состояния изучаемой системы. Однако, анализ расчетов [1] в работе [10] показал, что изложенная формулировка является необходимым, но не достаточным условием для расчета величин ПН. Суть отличия заключается в том, что ПН является (дополнительной к объемному давлению) механической характеристикой двухфазной си-

стемы, поэтому возможно введение таких определений разностей свободных энергий ΔF , которые при идентичности состояния объемных фаз системы и ее концентрационного профиля внутри границы раздела фаз приводят к неоднозначности рассчитываемых величин ПН. Очевидно, что с точки зрения экспериментального измерения характеристик системы данное отличие не играет роли, но при проведении моделирования ПН необходимо учитывать ее механическую природу, чтобы они были явно отражены используемыми в модели решеточного газа (МРГ) определениями ПН, как разности ΔF .

Расчеты [1] и анализ [10] были проведены для однокомпонентных систем на основе МРГ с жесткой решеточной структурой (компонентами системы являлись частицы А и вакансии). В общем случае специфика механических характеристик может отражаться в МРГ через присутствие

вакансий (как основной фактор) и через деформации связей решеточной структуры (если решеточная структура не является жесткой).

В данной работе продолжен анализ вакансионного фактора в МРГ, отражающего механические свойства бинарной смеси компонентов А и В, путем сопоставления его влияния на значения ПН при явном учете вакансий V в решеточной системе МРГ (A + B + V), когда число компонентов решеточной системы равно $s = 3$ по сравнению с решеточной моделью, включающей в себя компоненты A + B в отсутствие вакансий ($s = 2$).

Последний вопрос важен при моделировании поверхностных характеристик (межфазных натяжений (МН)) в МРГ на межфазных границах бинарных смесей, когда для границ двух плотных фаз считают возможным не учитывать явно присутствие вакансий, как это делается при использовании моделей МРГ, изложенных в работах [11–16] и им аналогичных.

Сравнение в данной работе проводится для концентрационных профилей, температурной и размерной зависимостей ширины переходной области и для температурной и размерной зависимостей ПН и межфазных натяжений (МН), когда речь идет о границе между двумя плотными фазами.

Поверхностное и/или межфазное натяжение (ПН/МН) по Гиббсу определяется как избыточная свободная энергия ΔF двухфазной системы с учетом и без учета наличия границы раздела фаз [2–9]. Стартуя с общих термодинамических определений для свободной энергии Гельмгольца (F) и Гиббса (G): $F = G - PV_{\text{sys}}$, и $G = \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_i$, где P – давление и V_{sys} – объем системы, μ_i и N_i – химический потенциал и число молекул компонента i смеси, состоящей из s_c сортов молекул, запишем

$$F = \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_i - PV_{\text{sys}}. \quad (1)$$

Тогда избыток свободной энергии на границе определяется как $\Delta F = F - F_\alpha - F_\beta = \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i \Delta N_i + \sigma A$, где F_α и F_β – свободные энергии однородных областей жидкой (α) и паровой (β) фаз, ΔN_i – избыток компонента i на границе, σ и A – ПН и площадь границы раздела фаз. Выражения для F_α и F_β имеют вид аналогичный (1), с характеристиками, относящимися к фазе пара и жидкости.

Условие $\sum_{i=1}^{s_c} \mu_i \Delta n_i = 0$ определяет положение эквимолекулярной разделяющей поверхности, к которой относится величина ПН

$$\sigma = \Delta F/A. \quad (2)$$

В работах [17, 18] был предложен строго равновесный способ расчета ПН на основе определения Гиббса, который исключает появление метастабильных капель. Этот способ качественно отличается от классического термодинамического определения ПН [2–9] тем, что на переходную область переносится требование выполнения соотношения для времен релаксаций процессов переноса импульса и массы, которые отсутствуют в классической термодинамике (оперирующей уравнением Лапласа для искривленных границ) и в статистической термодинамике (интегральные уравнения и метод МД) [3, 7, 19–22]. Эта специфика приводит при расчете ПН к использованию средних величин локальных химпотенциалов и давлений внутри локальных областей границы, а не их тензорных компонентов.

Численный анализ проводится на основе, так называемой, модели решеточного газа (МРГ) [23–25]. МРГ является наиболее распространенной при исследовании фазовых состояний веществ и с ее помощью получены наиболее важные результаты по теории фазовых переходов, включая критические области парожидкостной системы [23–32]. В МРГ выражение для свободной энергии (1) в объемной фазе записывается в виде $F = \sum_{i=1}^s \mu_i N_i$, где свободные ячейки (вакансии) являются частицами сорта $i = s$, ($\mu_s = -PV_0$, т.к. $V_s = v_0 N$, v_0 – объем ячейки) и они отражают объем системы, не блокированный реальными молекулами сорта $1 \leq i \leq s_c = s - 1$; $N = \sum_{i=1}^s N_i$. Уравнение (1) переписывается (в нормированном виде на один узел системы) как

$$F/N = \sum_{i=1}^s \mu_i \theta_i, \quad (3)$$

здесь θ_i – мольная доля частиц компонента i решеточной системы в однородной фазе. По аналогии с выражением (1) выражение (3) отвечает химическому потенциалу компонента решеточной структуры, где введен химпотенциал вакансий μ_s .

Граница раздела фаз представляет собой промежуточную область между сосуществующими фазами пара и жидкости с переменной плотностью вещества, описываемой в рамках слоевых распределений молекул. Т.е. это область с неоднородным распределением компонентов в пространстве. В работах [16, 33] получено, что в нормированном виде свободная энергия переходной области в МРГ может быть записана как

$$F/N = \sum_{q=1}^k \sum_{i=1}^s M_q^i(k) \theta_q^i, \quad (4)$$

где число узлов N относится к переходной области, состоящей из k монослоев, $1 \leq q \leq k$. Величи-

ны $M_q^i(k)$ в (4) характеризуют вклады компонентов i в монослой q в свободную энергию объемной фазы и этих же компонентов в локально неоднородных областях q границы, через которые идет расчет ПН. Формула (4) отличается от аналогичного выражения в работе [1] числом компонентов.

В данной работе величина $k = 1$ и 2 , где $k = 1$ — отвечает выражению, полученному перегруппировкой слагаемых выражения для F с парным потенциалом взаимодействия [16], $k = 2$ — относится к производной от свободной энергии по числу вакансий или переменному числу узлов типа q [33]. Два значения k соответствуют минимальному числу неоднозначного определения ПН/МН. Другие варианты вкладов k из [1, 10] для двухкомпонентной системы не обсуждаются, так как они также не отвечают величинам ПН.

Структурная модель переходной области жидкость—пар [9, 34, 35]. Рассматривается система, состоящая из капли сферической формы радиуса R и окружающим паром как аналог равновесной двухфазной системы при данной температуре T . Переходная область разделяется на ячейки со стороной λ (λ — среднее расстояние между молекулами в жидкой фазе) и объемом $v_0 = \lambda^3$. В переходной области между фазами выделяются монослои (сферические или кубические в зависимости от выбранной модели). Эти слои нумеруются индексом q , где q — номер узла, относящийся к рассматриваемому монослою, $1 \leq q \leq \kappa$, здесь κ — ширина переходной области плюс по одному монослою от объемных фаз ($q = 1$ отвечает жидкости и $q = \kappa$ отвечает пару).

Каждый тип узлов из монослоя q представлен соответствующим M_q числом узлов и составляет долю f_q от общего числа узлов M в переходной области: $f_q = M_q/M$ или $\sum_{q=2}^{\kappa-1} f_q = 1$ (здесь в сумму не включены типы узлов $q = 1$ и κ , относящиеся к фазам жидкости и пара соответственно). Число узлов q в соответствующем сферическом монослое q с радиусом кривизны R_q равно $M_q = 4\pi R_q^2$.

Каждый узел системы q имеет всего z число связей с окружающими узлами, т.е. имеет z число ближайших соседей. Число связей одного узла типа q с узлами типа p для сферической поверхности обозначим как $z_{qp}(R_q)$, для них выполняется условие баланса: $\sum_p z_{qp}(R_q) = z$.

Числа связей узла из сферического монослоя q с радиусом кривизны R_q с узлами из того же моно-

слоя $p = q$ и из соседних монослоев $p = q \pm 1$ рассчитываются через выражения:

$$\begin{aligned} z_{qq-1}(R_q) &= z_{qq\pm 1}^0(1 - 1/R_q), \\ z_{qq+1}(R_q) &= z_{qq\pm 1}^0(1 + 1/R_q), \\ z_{qq}(R_q) &= z - z_{qq-1}(R_q) - z_{qq+1}(R_q), \end{aligned} \quad (5)$$

где z_{qp}^0 — числа пар на макроскопической плоской границе раздела фаз: $z_{qq}^0 = 4$ и $z_{qq\pm 1}^0 = 1$ при $z = 6$ (в формуле (5) для $z_{qq-1}(R_q)$ работы [1] отсутствует круглая скобка). Для больших радиусов R_q выписанные уравнения переходят в уравнения для плоской границы.

Система уравнений на концентрационный профиль компонентов смеси [9, 34, 35]. Система уравнений на концентрационный профиль в квазихимическом приближении (КХП) учета межчастичных взаимодействий строится из условия равенства химического потенциала μ_q^i частиц $i = A$ и B во всех узлах q переходной области между паром и жидкостью. Плотность θ_q^i компонента смеси i в узлах типа q границы раздела фаз описывается в КХП следующей системой уравнений

$$\begin{aligned} a_q^i P^i &= \theta_q^i \Lambda_q^i / \theta_q^s, \\ \Lambda_q^i &= \prod_p \left[\prod_{j=1}^s t_{qp}^{ij} \exp[\beta(\epsilon^{sj} - \epsilon^{ij})] \right]^{z_{qp}(R)} \end{aligned} \quad (6)$$

Величины $a_q^i P^i$ фиксируют значения химических потенциалов компонентов i в разных узлах заданного типа q . Для объемной фазы величина a_q^i (представляющая собой постоянную удерживания решеточной системой или аналог коэффициента Генри в адсорбции), определяется как отношение $a_q^i = F_q^i / F_i^0$ статсумм молекулы в решеточной структуре (F_q^i) и в объемной фазе (F_i^0). В настоящей работе величина a_q^i не зависит от типа узла q : $a_q^i = a_0^i$. Здесь Λ_q^i — функция неидеальности в КХП, зависящая от размера капли R ; $\beta = (R_b T)^{-1}$; R_b — газовая постоянная; P^i — давление компонента i ; t_{qp}^{ij} — условная вероятность нахождения молекулы сорта j в узле типа p рядом с частицей i в узле типа q ; ϵ^{ij} — энергия взаимодействия частиц сорта i и j , описываемая потенциальной функцией Леннарда-Джонса: $\epsilon^{ij} = 4\epsilon_{ij}^0 \{ (\sigma_{ij}/r_{qp})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{qp})^6 \}$, где σ_{ij} и ϵ_{ij}^0 — параметры, характеризующие расстояние между твердыми несжимаемыми сферами молекул сорта i и j и глубину потенциальной ямы соответственно. Символ s относится к вакансиям; взаимодействия

компонентов с вакансиями равны нулю $\epsilon^{sj} = \epsilon^{is} = 0$.

Решение системы (6) предполагает использование нормировочных связей на унарные ($\sum_{i=1}^s \theta_q^i = 1$) и парные $\sum_{j=1}^s \theta_{qp}^{ij} = \theta_q^i$ функции.

По концентрационному профилю (6) рассчитывается ПН/МН согласно одному из следующих определений:

$$A\sigma = \frac{1}{f_{q^*}} \sum_{i=1}^s \sum_q f_q (M_q^i(1) - M_{(\text{bulk})}^i(1)) \theta_q^i, \quad (7)$$

$$A\sigma = \frac{1}{f_{q^*}} \sum_q f_q (M_q^i(2) - M_{(\text{bulk})}^i(2)), \quad (8)$$

где A — площадь поверхности ячейки решеточного газа; f_q и f_p — доля узлов типа q и узлов, лежащих на реперной поверхности q^* , соответственно от всех узлов переходной области; функции $M_q^i(k)$, $k = 1, 2$, определяются как:

$$M_q^i(1) = v_q^i + kT \ln \theta_q^i + \frac{kT}{2} \sum_p z_{qp} \ln \frac{\hat{\theta}_{qp}^{ii} \hat{\theta}_{qp}^{ik}}{(\theta_q^i)^2 \theta_{qp}^{ki}}, \quad (9)$$

$$\hat{\theta}_{qp}^{ij} = \theta_{qp}^{ij} \exp(-\beta \epsilon_{ij}),$$

$$M_q^V(2) = kT \ln \theta_q^i + \frac{kT}{2} \sum_p z_{qp} \ln \frac{\theta_{qp}^{ii}}{\theta_q^i \theta_p^i}. \quad (10)$$

Во втором определении (8) расчет ПН проводится для выбранного опорного компонента i (в нем отсутствует суммирование по сортам частиц как в выражении (7)). Будем ниже обозначать такие величины ПН/МН по формулам (8) как 2- i ($i = A, B, V$), а величины ПН/МН по формулам (7) как по первому определению.

В качестве реперной поверхности в модели сферической капли используем эквимолекулярную поверхность, лежащую в монослое q^* и определяемую для двухкомпонентной системы как

$$\sum_{i=A,B} \mu_i \left[\sum_{q \leq q^*} f_q (\theta_q^i - \theta_1^i) + \sum_{q > q^*} f_q (\theta_q^i - \theta_k^i) \right] = 0, \quad (11)$$

где выражение для химпотенциала определяется как $\mu_i = \ln(a_0^i P_i) = M^i(1) - M^V(1)$. При $q \leq q^*$ находятся слои с повышенной плотностью, при $q > q^*$ — слои с пониженной плотностью.

УСЛОВИЯ РАСЧЕТА

В расчетах используется простейший вариант МРГ с учетом взаимодействия ближайших соседей в КХП на жесткой решеточной структуре с

числом соседей $z = 6$. Для простоты расчетов принято $a_q^i = 1$, означающее отсутствие внешнего потенциала.

Ширина границы раздела фаз (κ) и радиус равновесных капель (R) измеряется в единицах параметра решеточной структуры λ или в числах монослоев, где $\lambda = 2^{1/6} \rho$ — среднее расстояние в плотной фазе, на котором лежит потенциальный минимум (в метрах), ρ — расстояние между соседними центрами частиц. То есть κ и R являются безразмерными величинами.

Рассчитанные величины ПН и МН представлены в единицах σA [кал/моль]. Перевод к общепринятым единицам [мН/м] выглядит следующим образом: [кал/моль] = 4.187 [мН/м]/($\lambda^2 N_A$), где коэффициент 4.187 относится к переводу калорий в Джоули, $N_A = 6 \times 10^{23}$ моль $^{-1}$ — число Авогадро.

Сравнения величин ПН было проведено на границах расслаивания для трех парожидкостных систем: 1) однокомпонентного Ar (при $\epsilon^{AA} = 238$ кал/моль), $s = 2$, 2) однокомпонентного N₂ (при $\epsilon^{BB} = 190$ кал/моль), $s = 2$, и 3) двухкомпонентной смеси Ar и N₂ (при перекрестном параметре $\epsilon^{AB} = 213$ кал/моль), $s = 3$. Значения энергетических параметров соответствуют рекомендациям [36] (на их основе в работе [37] было получено описание экспериментальных данных по ПН). Здесь эти величины выбраны для анализа физического смысла определений ПН, как избытка свободной энергии, а не для количественного моделирования поверхностных свойств парожидкостных систем. В работе [37] также даны пояснения по технике проведения расчетов в двухкомпонентных системах, связанных с понижением размерности системы КХП уравнений, которые здесь не повторяются (см. также [25]).

Аналогичным образом, для анализа величин МН использовались модельные значения параметров двух плотных расслаивающихся фаз. Сравнение величин МН на границе двух модельных жидкостей проводилось: 4) без учета наличия вакансий ($s = 2$) и 5) в присутствии вакансий ($s = 3$) по определениям 1, 2-A, 2-B и 2-V. Для наглядности, чтобы все величины находились в одном масштабе величин условно принято, что две модельные расслаивающиеся жидкости имеют собственные параметры аналогичные параметрам Ar и N₂ при перекрестном параметре $\epsilon^{AB} = 107$ кал/моль (что примерно в два раза меньше, чем оценка для реальных компонентов Ar и N₂).

Все расчеты проведены для двух приведенных температур $\tau = T/T_{cr} = 0.7$ и 0.85, где T_{cr} — критическая температура рассматриваемой системы.

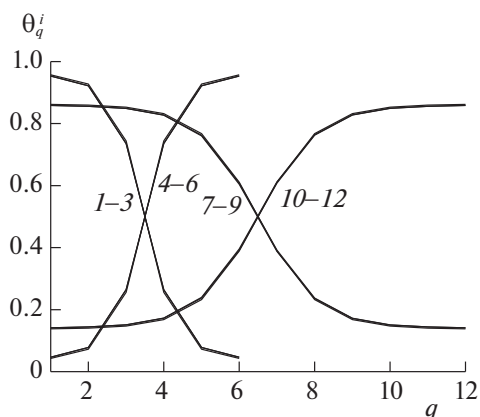


Рис. 1. Профили плотности в переходной области с плоской границей раздела фаз.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Система уравнений (6) для объемной однородной фазы переходит в уравнения расслаивающихся сосуществующих фаз. Объемные значения сосуществующих фаз служат граничными условиями при расчете концентрационных профилей компонентов во всех рассмотренных системах [1, 37].

Из решения системы уравнений (6) на концентрационный профиль для плоской границы раздела фаз ($R \rightarrow \infty$) получены профили плотности компонентов i , θ_q^i , $1 \leq q \leq \kappa$.

На рис. 1 показаны профили плотности А (кривые 1, 2, 7, 8) и В (4, 5, 10, 11) для двух приведенных температур $\tau = 0.7$ (1, 2, 4, 5), 0.85 (7, 8, 10, 11). По оси абсцисс отложены номера монослоев q внутри переходной области границы: для высокой температуры ширина границы больше (она порядка 12 монослоев вместо 6 для низкой температуры). Компоненты А и В соответствуют системам при расслаивании жидкость—жидкость в си-

стеме без учета вакансий (1, 4, 7, 10) и с вакансиями (2, 5, 8, 11).

Также показаны профили суммарной плотности А и В (3, 9) и вакансий V (6, 12) при парожидкостном расслаивании в системе с компонентами А, В и вакансиями для тех же температур $\tau = 0.7$ (3, 6), 0.85 (9, 12).

Профили компонентов А и В при расслаивании жидкость—жидкость совпадают в системах с вакансиями и без. Это связано с малой плотностью вакансий в обеих фазах при расслаивании двух жидкостей. Эти же профили совпадают с профилями суммарной плотности А и В и вакансий V соответственно при парожидкостном расслаивании. (Для всех трех систем получено подобию профилей плотности при общем значении параметра взаимообмена $\omega_{AB} = \epsilon^{AA} + \epsilon^{BB} - 2\epsilon^{AB}$.) В дальнейшем все расчеты по величинам ПН/МН проводились для одинаковых изотермических концентрационных плотностей.

На рис. 2 для плоской границы раздела фаз показаны профили плотности вакансий, θ_q^V , $1 \leq q \leq \kappa$, в системе расслаивания двух жидкостей при учете наличия вакансий для двух температур $\tau = 0.7$ (рис. 2а), 0.85 (рис. 2б).

Кривые показывают, что содержание вакансий в расслаивающейся системе двух жидкостей мало и плотность вакансий больше в той системе, в которой преобладает компонент с меньшей энергией взаимодействия (здесь это компонент В). Плотность вакансий в системе уменьшается с уменьшением температуры (как и в остальных системах А и В).

Таким образом, профили плотности компонентов во всех трех рассмотренных системах сопоставимы: в системах расслаивания двух жидкостей с вакансиями и без профили компонентов А и В совпадают с высокой точностью; в системе парожидкостного расслаивания профиль сум-

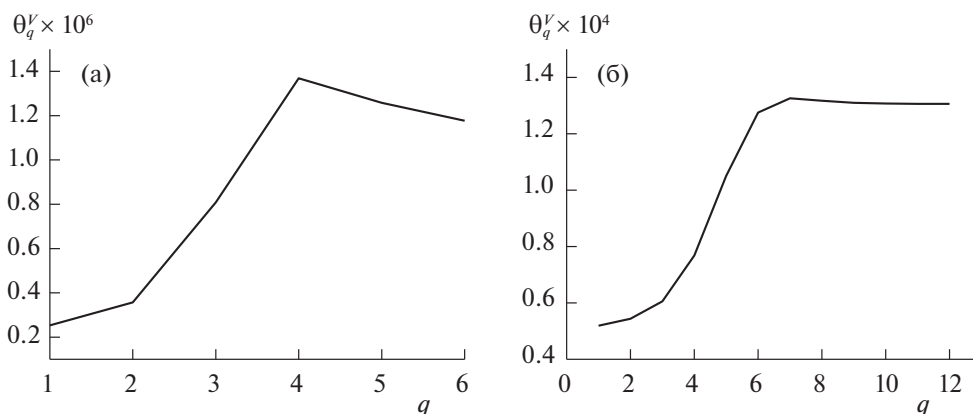


Рис. 2. Профили плотности вакансий в переходной области при $\tau = 0.7$ (а) и 0.85 (б).

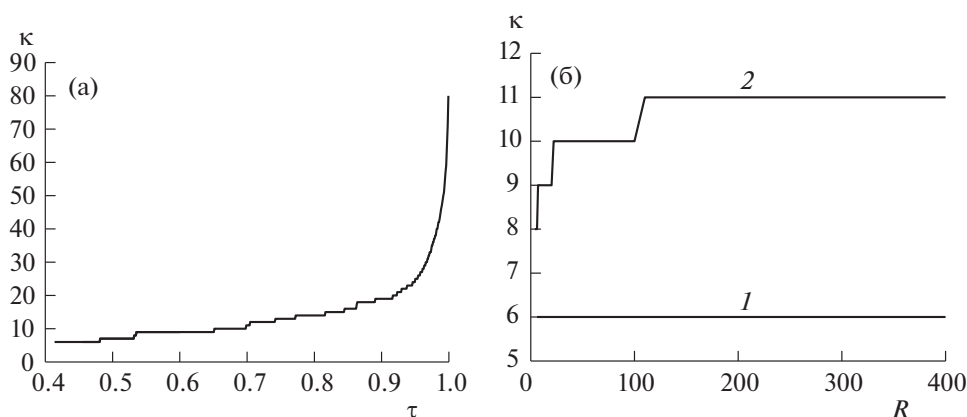


Рис. 3. Зависимости ширины переходной области а) с плоской границей раздела фаз от приведенной температуры и б) с искривленной границей фаз от радиуса капли R .

марной плотности A и B и профиль плотности вакансий V с высокой точностью совпадает с профилями плотности A и B соответственно в системе расслаивания жидкость–жидкость.

Ширина переходной области меняется с температурой и с уменьшением размера фазы. На рис. 3а показана зависимость ширины переходной области k с плоской границей раздела фаз от приведенной температуры τ . На рис. 3б показана зависимость ширины переходной области k капли от ее радиуса R при $\tau = 0.68$ (кривая 1) и 0.85 (2). Все кривые являются универсальными для всех систем как парожидкостного расслаивания, так и расслаивания жидкость–жидкость.

Получено, что ширина переходной области, согласно рис. 3а, уменьшается с уменьшением температуры и, согласно рис. 3б, уменьшается с уменьшением радиуса капли R .

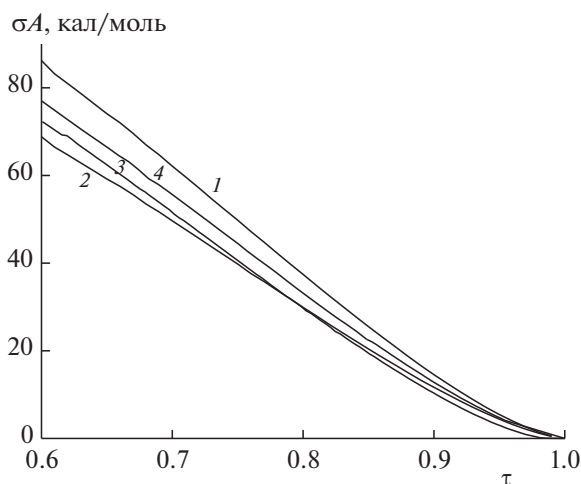


Рис. 4. Температурные зависимости ПН и МН.

По концентрационному профилю (6) рассчитывается ПН на границе парожидкостного расслаивания и МН на границе двух жидкостей, положение которых в переходной области определяется условием (11), по определениям с $k = 1$ (7) и $k = 2$ (8) для разных опорных компонента смеси A , B и V .

Плоские границы раздела фаз. На рис. 4 приведены температурные зависимости ПН жидкого Ag (кривая 1), жидкого N_2 (кривая 2) и смеси Ag и N_2 (кривая 3), а также МН на границе двух модельных жидкостей (кривая 4) с плоской границей раздела фаз.

На плоской границе все определения ПН/МН: 1-е и 2-е (2-V, 2-A и 2-B), совпадают. Также на плоской границе совпадают значения МН без учета вакансий и в их присутствии.

Согласно рис. 4 ПН/МН монотонно убывает с ростом температуры, уходя в ноль в критической точке. При $\tau = 0.6$ наибольшее ПН у Ag (кривая 1), наименьшее – у N_2 (кривая 2), а ПН смеси Ag и N_2 (кривая 3) и МН между двумя модельными смесями разного состава (кривая 4) занимают промежуточное положение.

Кривая 3 ПН смеси Ag и N_2 лежит рядом с кривой 2 для ПН N_2 , приближаясь к кривой 1 для Ag с уменьшением температуры, т.к. с уменьшением температуры в жидкой смеси Ag и N_2 увеличивается содержание компонента Ag с большим потенциальным минимумом, поэтому кривая 3 приближается к кривой 1.

Кривая 4 МН между модельными смесями лежит во всем диапазоне температур строго посередине между кривыми 1 и 2, так что $\sigma_A(4) = (\sigma_A(1) + \sigma_A(2))/2$. Это является прямым следствием того, что энергия системы с расслаиванием жидкостей $\omega = \epsilon^{AA} + \epsilon^{BB} - 2\epsilon^{AB} = 214$ кал/моль имеет промежуточное значение между $\epsilon^{AA} = 238$ кал/моль

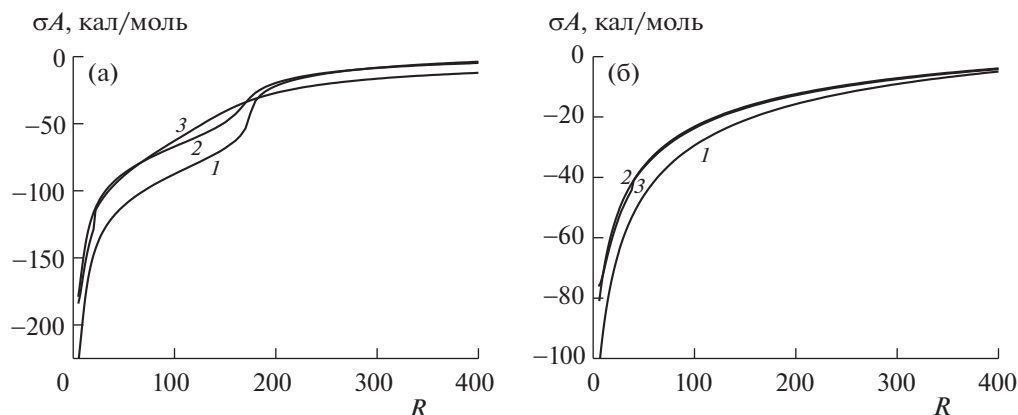


Рис. 5. Размерная зависимость ПН по 1-му определению.

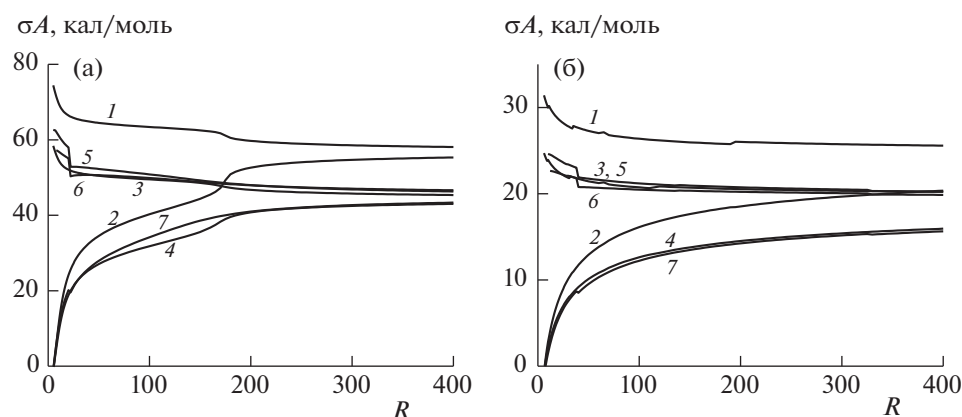


Рис. 6. Размерная зависимость ПН по 2-му определению.

и $\epsilon^{BB} = 190$ кал/моль. Угол наклона кривой 4 будет уменьшаться (увеличиваться) с ростом (уменьшением) параметра ϵ^{AB} .

Размерные зависимости сферических капель

Варьирование радиуса капли меняет числа $z_{qp}(R)$ (5), что изменяет концентрационный профиль и величины ПН/МН.

На рис. 5 показаны размерные зависимости ПН по 1-му определению жидкого Ag (кривая 1, $s = 2$), жидкого N_2 (кривая 2, $s = 2$) и смеси Ag и N_2 (кривая 3, $s = 3$) при $\tau = 0.7$ (рис. 5а) и 0.85 (рис. 5б).

Согласно рис. 5 ПН уменьшается с уменьшением R , причем в рассмотренном диапазоне R ПН по 1-му определению уходит в отрицательные значения. Такое же нефизическое поведение ПН отмечено в работе [1] для чистых жидкостей — оно подтверждается и для бинарных смесей.

При низких температурах (рис. 5а) наблюдаются скачки в изменении ПН при малых R , связанные с дискретным изменением ширины пере-

ходной области k . С понижением температуры эти скачки становятся более выраженными как в [1].

На рис. 6 показаны размерные зависимости ПН по 2-А и 2-V определениям жидкого Ag (кривые 1 и 2 соответственно, $s = 2$), по 2-B и 2-V определениям жидкого N_2 (кривые 3 и 4 соответственно, $s = 2$) и по 2-A, 2-B и 2-V определениям смеси Ag и N_2 (кривые 5–7 соответственно, $s = 3$) при $\tau = 0.7$ (рис. 6а) и 0.85 (рис. 6б).

Получено, что определения 2 с опорным компонентом V (кривые 2, 4 и 7) во всех трех системах дают убывание ПН с уменьшением R до нуля при некотором минимальном размере капли R^* . Такое поведение отвечает равновесным каплям и оно хорошо известно [9, 35]. В то же время определения 2 с опорным компонентом А (кривые 1, 5) и В (кривые 3, 6) дают рост ПН с уменьшением R , что свидетельствует о некорректности использования данных компонентов в качестве опорного.

Это показывает, что выбор опорного компонента влияет на размерные зависимости ПН: прямой учет вакансий во всех трех системах приводит

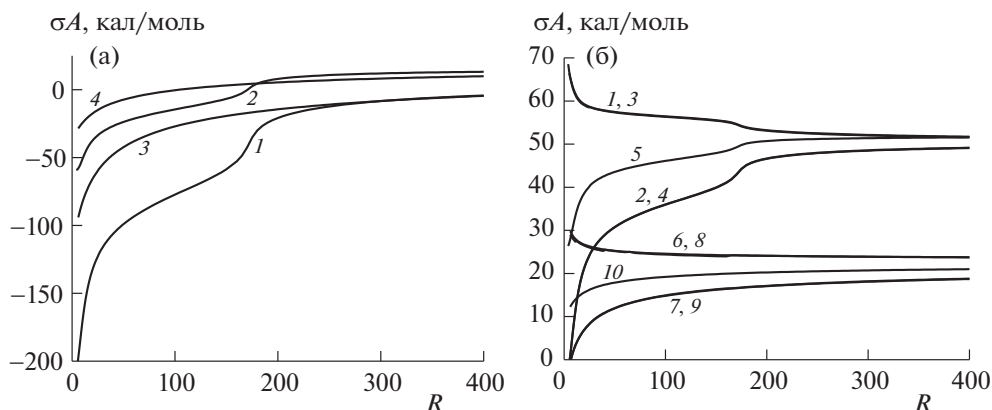


Рис. 7. Размерные зависимости МН.

к корректной размерной зависимости ПН, тогда как использование в качестве опорного компонента любого другого компонента приводит к нефизическим кривым.

Размерные зависимости МН представлены на рис. 7. На рис. 7а даны кривые по 1-му определению, и на рис. 7б — по 2-му определению. На рис. 7а показаны зависимости МН без учета наличия вакансий (кривые 1 и 3) и в присутствии вакансий (кривые 2 и 4) для двух температур $\tau = T/T_{\text{cr}} = 0.7$ (кривые 1–2) и 0.85 (кривые 3–4). Для них получено, что величины МН с учетом вакансий (2 и 4) больше, чем без их учета (1 и 3).

На рис. 7б показаны зависимости МН капель по 2-му определению без учета наличия вакансий по 2-А и 2-В определениям (кривые 1, 2 соответственно и 6, 7 соответственно) и в присутствии вакансий по 2-А, 2-В и 2-В определениям (кривые 3–5 соответственно и 8–10 соответственно) для двух температур $\tau = T/T_{\text{cr}} = 0.7$ (кривые 1–5) и 0.85 (кривые 6–10). При этом значения МН с высокой точностью совпадают для кривых с учетом вакансий (кривые 1, 2 и 6, 7) и без их учета (кривые 3–4 и 8–9) по соответствующему опорному компоненту 2-А и 2-В.

Определение 2-А (1, 3, 6, 8 на рис. 7б) дает рост МН с убыванием R , что указывает на некорректность данного определения. В то же время определение 2-В (2, 4, 7, 9 на рис. 7б) дает убыванием МН (в отличие от ПН на рис. 6) с убыванием R подобно определению 2-В (5 и 10). Это связано с тем, что компонент В (в данном случае N_2) обладает меньшим потенциальным минимумом по сравнению с компонентом А (в данном случае Ag) и поэтому в системе расслаивания двух жидкостей поведение его концентрационного профиля в переходной области подобно поведению концентрационного профиля вакансий V , т.е. концентрация В возрастает одновременно с концентрацией V .

В то же время при парожидкостном расслаивании концентрация В возрастает одновременно с концентрацией А от пара к жидкости, поэтому определение ПН 2-В на рис. 6 дает рост ПН с уменьшением R , так же как и 2-А.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение ПН чистых жидкостей Ag и N_2 , их смеси Ag и N_2 и МН между двумя модельными смесями разного состава на плоской решетке показало, что для систем, где преимущественно преобладает всего два компонента (это парожидкостное расслаивание Ag и N_2 и расслаивание двух модельных смесей разного состава), имеется линейная корреляция между σA ПН/МН и ω система при фиксированной приведенной температуре. В результате, в данной работе получено: $\sigma A(\text{МН}) = (\sigma A(\text{ПН Ag}) + \sigma A(\text{ПН } N_2))/2$ при фиксированной приведенной температуре.

В системе жидкостного расслаивания смеси Ag и N_2 в МРГ имеется три компонента, включая вакансии. Поэтому ПН смеси Ag и N_2 более сложным образом соотносится с ПН чистых жидкостей Ag и N_2 при заданной приведенной температуре.

Получено, что на плоской границе все определения ПН/МН: 1-е и 2-е (2-В, 2-А и 2-В), совпадают, а также совпадают значения МН без учета вакансий и в их присутствии.

Как и в работе [1], использование 1-го определения ПН/МН приводит на размерных кривых к отрицательным величинам, что противоречит традиционному смыслу этой поверхностной характеристики.

Сравнение использования различных опорных компонентов для 2-го определения показало, что формально (по признаку уменьшения величины ПН с убыванием радиуса капли) ПН может быть рассчитано только по определению 2-В, в

котором явно выделены механические характеристики системы. Определения же 2-А и 2-В для ПН дают нефизический рост ПН/МН с уменьшением R капли.

То же самое получается при расчете МН по определению 2-А — такой же нефизический рост ПН/МН с уменьшением R капли.

В случае же использования определений 2-В и 2-В при расчете МН реализуется уменьшение ее величины с убыванием радиуса капли. Это обстоятельство приводит к необходимости контроля моделей за присутствием в них механических свойств (деформируемости решетки и присутствие вакансий для жесткой решетки МРГ). Иначе можно получить аналоги качественно корректных кривых (2 и 4, 7 и 9) на рис. 7б, которые будут численно отличаться от реальных кривых МН (5 и 10).

Обнаруженная возможность маскировки реальных величин МН при использовании компонента с наименьшей энергией межатомного взаимодействия вместо вакансий требует жесткой дифференциации моделей, используемых для описания поверхностных характеристик. Широко обсуждаемая аналогия [23, 24, 28–31] между МРГ и моделью Изинга [38, 39] становится сомнительной, если в традиционной МРГ с жесткой решеткой [9–18] используются модели без явного привлечения вакансий в качестве одного из компонентов (такого рода модели активно используются также и в теории сплавов [40–43]) или без учета влияния состава смеси на постоянную решетки. Напомним, что сама исходная модель Изинга сформулирована как модель с учетом только парного потенциала взаимодействия между спинами и без учета внутренних степеней свободы для атомов, обладающих этими спинами. Т.е. в ней нет никаких механических свойств: ни вакансий, ни деформируемости решетки. Хотя такие модели годятся для расчетов объемных термодинамических свойств, они не пригодны для расчета ПН/МН. Когда эти факторы вводят в модель Изинга, то она сразу теряет свою привлекательность как математическая модель фазовых переходов, и ее решение резко усложняется.

Поэтому только в МРГ можно говорить о прямой связи между термодинамикой и модельными подходами в статфизике многофазных систем. Здесь есть прямая связь между объемом системы (точнее, удельным объемом, приходящимся на частицу) и давлением, которое является механической характеристикой. Удельный объем в твердом теле или жидкости может быть отражен в МРГ двумя факторами: через размер постоянной решеточной структуры и через долю вакансий (узлов, не содержащих атомы системы). Для парожидкостных систем, видимо, основную роль играет доля вакансий, т.к. в ней применяется еди-

ная решеточная структура. Для твердых тел оба фактора могут быть сопоставимы. Учет изменения постоянной решеточной структуры является основным фактором в теории твердого тела.

Однако чтобы учесть свойства реальных систем нужно дополнительно в МРГ учитывать вклады от внутренних движений, варьирование постоянной решеточной структуры и сопутствующие им взаимосвязи, меняющие их межатомные взаимодействия.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 10. С. 1411.
2. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
3. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. [S. Ono and S. Kondo, Molecular Theory of Surface Tension in Liquids (Springer, Berlin, 1960; Inostr. Liter., Moscow, 1963)].
4. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 387 с.
5. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
6. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 269 с.
7. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. [J. Rowlinson and B. Widom, Molecular Theory of Capillarity (Oxford Univ., Oxford, UK, 1978).]
8. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. школа, 1992. 416 с.
9. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с. (Tovbin Yu.K., Small systems and fundamentals of thermodynamics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2018)
10. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 11. С. 1547.
11. Lane J.E. // Austr. J. Chem. 1968. V. 21. P. 827.
12. Пиотровская Е.М., Смирнова Н.А. // Коллоидн. журн. 1979. Т. 41. С. 1134.
13. Товбин Ю.К. // Там же. 1983. Т. 45. № 3. С. 707.
14. Окунев Б.Н., Каминский В.А., Товбин Ю.К. // Там же. 1985. Т. 47. № 6. С. 1110.
15. Смирнова Н.А. Молекулярные растворы. Л.: Химия, 1987. 334 с.
16. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1395.
17. Товбин Ю.К. // Там же. 2018. Т. 92. № 12. С. 1902.
18. Товбин Ю.К. // Там же. 2019. Т. 93. № 9. С. 1311.
19. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1961. 280 с.
20. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979. (Croxton C.A. Liquid State Physics — A Statistical

- Mechanical Introduction. Cambridge Univer. Press. Cambridge. 1974.)
21. Жуховицкий Д.И. // Коллоидный журнал. 2003. Т. 65. № 4. С. 480.
 22. Arinshteyn E.A. // J. Stat. Phys. (2011) 144: 831-845. <https://doi.org/10.1007/s10955-011-0275y>
 23. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. (Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw-Hill Book Comp.Inc., 1956).
 24. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с. (Huang K. Statistical mechanics. N.Y.: Wiley H. & Sonds, Inc. 1963)
 25. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело, М.: Наука, 1990.
 26. Yang C.N., Lee T.D. // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 404.
 27. Onsager L. // Ibid. 1944. V. 65. P. 117.
 28. Domb C. // Adv. Phys. 1960. V. 9. P. 149.
 29. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 400 с.
 30. Паташинский А.З., Покровский В.П. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1975. 256 с.
 31. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 300 с.
 32. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Metallurgiya, 1981. 336 с.
 33. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 7. С. 1059.
 34. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2009. № 11. С. 2127.
 35. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Там же. 2010, № 4. С. 663.
 36. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: изд-во иностр. лит., 1961. 929 с. (Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B. Molecular Theory of Gases and Liquids. N.Y.: Wiley. 1954)
 37. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1730.
 38. Ising E. // Zeits. f. Physik. 1925. B. 31. S. 253.
 39. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1972. 592 с.
 40. Кривоглаз А.М., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
 41. Мута Т., Такаги Ю. Теория явления упорядочения в сплавах. М.: ИЛ, 1959.
 42. Хачатурян А.Г. Теория фазовых переходов и структура твердых тел. М.: Наука, 1974. 384 с.
 43. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 320 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК: 544.332,539.374

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА
С 90 мас. % НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ
ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2023 г. В. А. Жорин^{a,*}, М. Р. Киселев^{b,**}

^a учреждение Российской академии наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
119991, Москва, Россия

^b Учреждение Российской академии наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119991, Москва, Россия

*e-mail: vzhorin@mail.ru

**e-mail: kisselev@phych.ac.ru

Поступила в редакцию 14.05.2022 г.

После доработки 13.10.2022 г.

Принята к публикации 14.10.2022 г.

Смеси полипропилена (10 мас. %) с антраценом, фталоцианином, индиго, адамантаном, конго красным, спиропираном, сафранином, метилоранжем, бромкрезоловым пурпурным, фенолфталеином, флуоресцеином, феноловый красный, тимоловый синий, аспарагиновой кислотой, циануровой кислотой, тимолфталеином, родамином подвергали пластическому деформированию под давлением 1 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален. Методом ДСК установлено, что на термограммах нагревания деформированных смесей в температурном диапазоне ниже $T_{пл}$ полимера присутствуют эндотермические пики плавления мелких полимерных кристаллитов с энтальпиями, достигавшими в некоторых образцах 220–240 Дж г⁻¹, а также экзотермические пики холодной кристаллизации с энтальпиями достигавшими 430–470 Дж г⁻¹. Процесс плавления в некоторых смесях описывался би- и тримодальными пиками, суммарная энтальпия которых в некоторых смесях достигала 2200–2400 Дж г⁻¹. Процесс кристаллизации полимера в деформированных смесях описывался одиночными экзотермическими пиками, энтальпии которых мало отличались от энтальпии кристаллизации исходного полипропилена. Увеличение энтальпий тепловых процессов в деформированных смесях связывали с возникновением на границах раздела разнородных фаз двойных электрических слоев.

Ключевые слова: высокое давление, пластическая деформация, полипропилен, плавление, кристаллизация

DOI: 10.31857/S0044453723040350, **EDN:** EBDKQU

При пластическом деформировании под высоким давлением, проводимом на аппарате высокого давления типа наковален, в твердых телах с различным типом химических связей деформации могут достигать тысяч раз без нарушения макросплошности. В бикомпонентных смесях пластическому деформированию подвергаются оба компонента. При такой обработке отдельные частицы с размером 50 мкм вытягиваются в плоскости течения — формируется слоистая структура, в которой тонкие слои одного компонента (толщиной несколько десятков нм) перемежаются слоями другого. По мере увеличения степени деформации увеличивается число атомов и молекул на поверхности образовавшихся слоев, которые контактируют с атомами и молекулами вто-

рого компонента. На сформированной таким образом протяженной межфазной границе формируются двойные электрические слои — на разнородных поверхностях возникают заряды противоположного знака. Атомы и молекулы, находящиеся на поверхности, а также ближайшие к поверхности атомно-молекулярные слои оказываются в зоне действия градиентов сильных электрических полей, приводящих к поляризации электронной структуры атомов и молекул.

При пластическом деформировании под высоким давлением в твердых телах формируется большое количество структурных дефектов. В бикомпонентных смесях количество структурных дефектов в каждом из компонентов существенно

больше, чем при деформировании индивидуальных веществ [1].

В работе [1] установлено, что в полипропилене (ПП) в результате пластического деформирования под давлением 0.5–2.0 ГПа происходит снижение молекулярной массы. Деструкция полимеров в таких условиях слабо зависит от давления обработки, но сильно от степени деформации — угла поворота наковален. Так, если в исходном полимере характеристическая вязкость составляла 6.25, то после деформирования под давлением 1 ГПа и угле поворота наковален 600 град характеристическая вязкость снижалась до 1.25.

В работах [2, 3] показано, что на дифрактограммах ПП, деформированного под давлением 1 ГПа, отсутствовали рефлексы кристаллической фазы, а два широких диффузных гало свидетельствовали либо о потере трехмерного порядка, либо о формировании кристаллитов с размером областей когерентного рассеяния не более 2–4 нм.

По данным ИК-спектроскопии макромолекулы ПП в результате деформирования под давлением 2 ГПа переходили из спиральной конформации в конформацию плоского зигзага [4]. Этот результат свидетельствует о высокой сегментальной подвижности в полимере в процессе пластического деформирования.

В работе [5] исследовали молекулярную подвижность в деформированном ПЭ методом ЭПР и методом измерений спада свободной индукции и установили, что в аморфной фазе полимера образуются упорядоченные области малого размера, плотность которых оказалась выше плотности исходной аморфной фазы.

В работах [6, 7] методом ДСК было установлено, что на термограмме деформированного под давлением ПП при $T = 66^\circ\text{C}$ присутствует экзотермический пик с энтальпией 4.9 Дж г^{-1} , который связывали с плавлением и рекристаллизацией очень маленьких кристаллитов. В работе [7] на термограмме деформированного ПП наряду с эндотермическим пиком плавления регистрировали экзотермический пик с максимумом при 110°C , который можно было наблюдать только при первом нагревании. Этот пик связывали с процессом холодной кристаллизации ПП. Было также установлено, что энтальпии тепловых процессов в деформированных образцах зависели от электрофизических условий, при которых проводили деформирование. Изменить электрофизические условия, в которых пребывает материал образца во время обработки под высоким давлением, можно за счет формирования в смесях двойных электрических слоев путем введения в полимер различных компонентов.

Таким образом, в полиолефинах в процессе пластического деформирования реализуется подвижность на сегментальном уровне. Это обстоятельство, по-видимому, во многом определяет

перестройки надмолекулярной структуры, как в аморфной фазе, так и в кристаллической. В бicomпонентных смесях за счет высокой молекулярной подвижности можно ожидать формирование в приграничных слоях разнородных компонентов метастабильных фаз, создание которых в обычных условиях невозможно из-за их термодинамической несовместимости.

По завершению деформирования и снятию давления в смесевых образцах сохраняются межфазные границы, а значит и двойные электрические слои, а также связанная с ними поляризация атомов и молекул. При нагревании таких неравновесных смесей в них будут протекать релаксационные процессы, которые могут сопровождаться тепловыми эффектами разного знака.

Представляет интерес исследовать методом ДСК тепловые процессы в деформированных смесях компонентов, которые не испытывают химических превращений при обработке под давлением ни сами по себе, ни в смесях и, таким образом, исключить влияние межкомпонентного химического взаимодействия на релаксационные процессы в смесях при их нагревании.

В качестве одного из компонентов бинарных смесей можно использовать полипропилен (ПП) — полимер химически малоактивный при обычных условиях и, который не испытывает химических превращений при пластическом деформировании под давлением. В качестве второго компонента целесообразно использовать ряд низкомолекулярных органических соединений, значительно различающихся своей электронной структурой и при этом не испытывающих химических превращений при деформировании под давлением.

В работе [8] исследовали влияние различных низкомолекулярных органических соединений на плавление бензойной кислоты и установили, что органические компоненты в разной мере увеличивали энтальпию плавления кислоты по мере увеличения содержания компонента в деформированной смеси. Энтальпия плавления бензойной кислоты составляет 140 Дж г^{-1} и при содержании в смесях второго компонента до 40–50 мас. % не менялась, а по мере увеличения содержания второго компонента возрастала — в смеси с 80 мас. % метилоранжа энтальпия плавления бензойной кислоты достигала 250 Дж г^{-1} .

В работе [9] установили, что энтальпия плавления ПЭСВМ в деформированных смесях с 90 мас. % галогенидов и оксидов металлов достигала $1100\text{--}1520 \text{ Дж г}^{-1}$, а в случае смесей с ПЭНП — $279\text{--}340 \text{ Дж г}^{-1}$. В деформированных смесях ПЭСВМ с 90 мас. % органических компонентов энтальпия плавления полимера достигала 760 Дж г^{-1} [10]. Энтальпия плавления ПП в деформированных смесях с V_2O_3 и AgNO_3 энтальпия плавления

полимера составила 1840 и 1620 Дж г⁻¹ соответственно [11].

В связи с вышеизложенным, деформированию под давлением и последующему ДСК-исследованию подвергали смеси ПП с 90 мас. % различных низкомолекулярных компонентов. Результаты исследований процессов формирования зарядов противоположного знака на разнородных соприкасающихся поверхностях могут быть важны при изучении механизма гетерогенного катализа, формирования композитов на основе наноразмерных частиц, формировании пленочных покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали порошкообразный полипропилен (ПП) с размером частиц 20–50 мкм, температурой плавления 161°C и энтальпией плавления 65 Дж г⁻¹, а в качестве низкомолекулярных компонентов: антрацен ($T_{\text{пл}} = 215^\circ\text{C}$), фталоцианин ($T_{\text{пл}} = 315^\circ\text{C}$), индиго ($T_{\text{пл}} = 390^\circ\text{C}$), адамантан ($T_{\text{пл}} = 270^\circ\text{C}$), конго красный ($T_{\text{пл}} = 360^\circ\text{C}$), спиропиран ($T_{\text{пл}} = 270^\circ\text{C}$), сафранин, метилоранж ($T_{\text{пл}} = 300^\circ\text{C}$), бромкрезоловый пурпурный ($T_{\text{пл}} = 241^\circ\text{C}$), фенолфталеин ($T_{\text{пл}} = 260^\circ\text{C}$), флуоресцеин ($T_{\text{пл}} = 315^\circ\text{C}$), феноловый красный ($T_{\text{пл}} = 285^\circ\text{C}$), тимоловый синий ($T_{\text{пл}} = 221^\circ\text{C}$), аспарагиновая кислота ($T_{\text{пл}} = 270^\circ\text{C}$), циануровая кислота ($T_{\text{пл}} = 320^\circ\text{C}$), тимолфталеин ($T_{\text{пл}} = 248^\circ\text{C}$), родамин ($T_{\text{пл}} = 210^\circ\text{C}$); использовали компоненты марки ЧДА. Смеси, содержавшие 10 мас. % ПП и 90 мас. % низкомолекулярного компонента, готовили в ступке, а затем подвергали пластическому деформированию под давлением 1 ГПа при комнатной температуре на аппарате высокого давления типа наковален. Диаметр рабочих поверхностей наковален составлял 20 мм, а угол поворота наковален – 500 град. Для анализа использовали материал из кольцевой зоны 10–20 мм. Анализ образцов проводили на микрокалориметре Q100 TA Instruments; массу образцов варьировали в пределах 2–7 мг; скорость нагрева составляла 20 К мин⁻¹. При исследовании процесса кристаллизации образцы, нагретые до 180°C, охлаждали со скоростью 20 К мин⁻¹.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На термограмме нагревания исходного ПП в диапазоне 95–190°C присутствовал одиночный эндотермический пик плавления с максимумом при 161°C и энтальпией $\Delta H = 65$ Дж г⁻¹. На термограмме охлаждения регистрировали экзотермический пик кристаллизации в диапазоне 70–120°C с максимумом при 105°C и энтальпией $\Delta H = 70$ Дж г⁻¹. Ширина эндотермического и эк-

зотермического пиков практически не различалась и составляла на полувысоте пика 12 град.

На термограммах нагревания исходных низкомолекулярных компонентов и деформированных под давлением 1 ГПа в диапазоне до 180°C отсутствовали какие-либо тепловые эффекты. Деформированные вещества полностью растворялись в соответствующих растворителях.

На термограмме нагревания ПП, деформированного под давлением 1 ГПа, присутствовали несколько пиков (рис. 1). Так при температуре 67°C присутствовал экзотермический пик с энтальпией $\Delta H = 2.7$ Дж г⁻¹, который, скорее всего, связан с кристаллизацией коротких фрагментов макроцепей, образовавшихся при деформации полимера [6]. Процесс плавления в деформированном ПП описывается двумя близко лежащими эндопиками с максимумами при 158 и 161°C. Термограмма нагревания деформированного полимера свидетельствует о том, что в диапазоне 100–180°C наряду с эндопроцессом плавления в образце протекает экзопроцесс. Эндо- и экзотермические пики, соответствующие этим процессам, перекрываются поэтому точно рассчитать их энтальпии не представляется возможным. Если оценивать энтальпию плавления по интенсивности эндопика ниже линии БВ, то его энтальпия составит 23 Дж г⁻¹. Если же считать энтальпию плавления по интенсивности эндопика ниже линии ДЕ, то в этом варианте энтальпия плавления составит 33 Дж г⁻¹. Энтальпию экзопроцесса можно оценить как сумму пиков выше линий АВ и ВГ – в этом случае энтальпия экзопроцесса составит 13 Дж г⁻¹. Если же оценивать энтальпию по интенсивности пика внутри контура АБВГДЕ, то в этом случае энтальпия экзопроцесса составит 22 Дж г⁻¹.

Выделение тепла при нагревании регистрируют, как при кристаллизации твердых тел, так и при химических реакциях. Если бы в полимере, как при деформировании, так и при нагревании, протекали химические процессы, то это непременно сказалось бы на протекании процесса кристаллизации полимера из расплава. Но, на термограмме охлаждения деформированного ПП нагретого до 180°C присутствовал экзотермический пик, который по своим параметрам ($T_{\text{пл}}$, энтальпия) совпадал с пиком кристаллизации исходного полимера. Тот факт, что параметры процесса кристаллизации из расплава для деформированного полимера совпадали с аналогичными параметрами исходного ПП, свидетельствует о том, что экзопроцесс на термограмме нагревания деформированного полимера относится скорее к кристаллизации ПП, а не к химическому процессу.

Термограммы деформированных смесей по виду можно разделить на несколько групп. Так на термограммах некоторых смесей доминировали

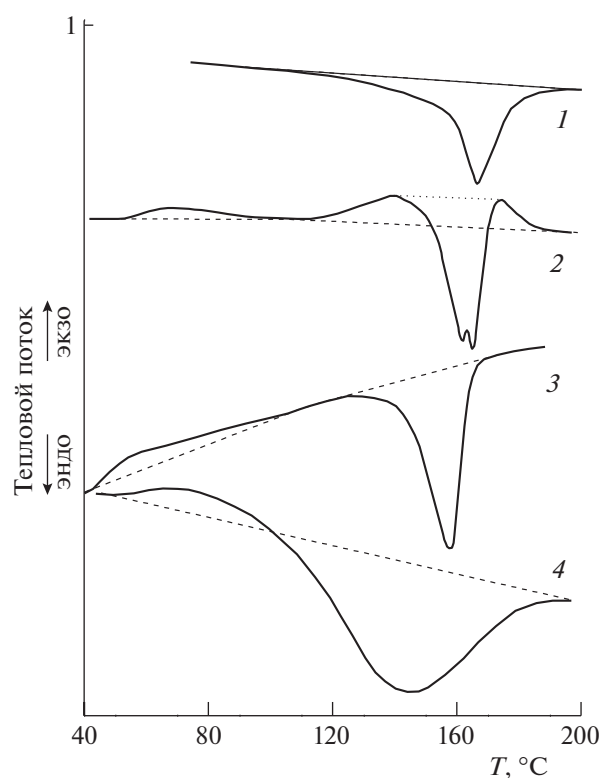


Рис. 1. Термограммы исходного (1) и деформированного ПП (2); термограммы деформированных смесей ПП с 90 мас. % индиго (3) и конго красным (4).

одиночные эндотермические пики плавления ПП, максимумы которых находились в диапазоне 100–161 °С (рис. 1, 2). Во всех смесях этой группы энтальпии плавления полимера превышали энтальпию плавления исходного ПП. В некоторых смесях энтальпии варьировались в пределах 70–90 Дж г⁻¹ в других же достигали 2200–2500 Дж г⁻¹ (табл. 1).

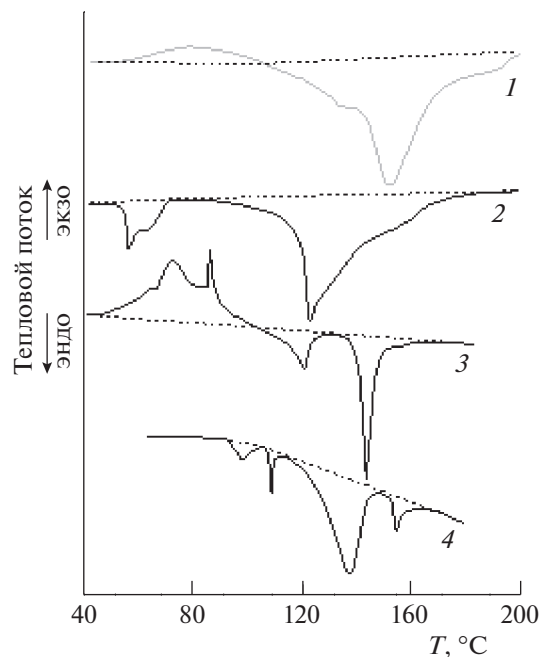


Рис. 2. Термограммы деформированных смесей ПП с 90 мас. % сафранина (1), метилоранжа (2), спиропирана (3), адамантана (4).

На термограммах некоторых смесей (антрацен, фталоцианин) присутствовали только эндопики плавления полимера, температуры которых варьировались в пределах 156–159 °С. В других же смесях (сафранин, метилоранж) плавление описывалось двумя близко расположенными перекрывающимися пиками, максимумы которых были расположены при 137 и 154 °С (сафранин) и 123 и 159 °С (метилоранж). На термограмме смеси с адамантаном присутствовали два малоинтенсивных эндопика с максимумами при 100 и 108 °С

Таблица 1. Параметры тепловых процессов в низкотемпературном диапазоне (эндо/экзо), плавления и кристаллизации полипропилена в смесях с различными компонентами после деформирования под давлением 1 ГПа

Компонент	Экзо/Эндо		Плавление		Кристаллизация	
	T, °C	ΔH , Дж/г	T, °C	ΔH , Дж/г	T, °C	ΔH , Дж/г
ПП, исходный			161	65	105	77
Антрацен			156	68	119	93
Фталоцианин			159	89	119	115
Индиго	экзо 58	14	161	67	120	102
Адамантан	эндо 99	5				
	эндо 108	4	137, 154	142, 12	112	155
Конго красный	экзо 76	74	141	649	110	110
Спиропиран	экзо 72, 85	133	120, 142	641	102	127
Сафранин	экзо 75	70	154	2210	122	84
Метилоранж	эндо 56, 62	220	123	2493	113	95

Таблица 2. Параметры тепловых процессов в низкотемпературном диапазоне (эндо/экзо), плавления и кристаллизации полипропилена в смесях с различными компонентами после деформирования под давлением 1 ГПа

Компонент	Экзо/Эндо		Плавление		Кристаллизация	
	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$
Бромкрезол. пурп.	экзо 60, 114	12, 70	130, 150	270	112	100
	эндо 96	150				
Фенолфталеин	экзо 117, 133	125	143, 160	75	116	125
	эндо 78, 95	240				
Флуоресцеин	эндо 96	155	158	30	114	96
Феноловый красн.	экзо 76	70	115, 137, 157	296	121	76
Тимоловый синий	экзо 62	35	127, 131, 155	155	104	89
Аспарагиновая к-та	экзо 38, 64, 37	120	125, 154	95	122	50
Циануровая к-та	экзо 81	65	101, 150	70	108	95
Тимолфталеин	экзо 68, 106	38, 470	156	60	116	100
Родамин	экзо 67, 110	45, 430	155	520	121	80

и эндопик с максимумом 154°C , а доминировал эндопик с максимумом при 137°C .

Энтальпии плавления полимера в этих смесях были больше энтальпии плавления исходного ПП. Если в смесях с антраценом и индиго энтальпия плавления лишь на несколько Дж г^{-1} превышала энтальпию плавления исходного полимера, то в смеси со спиропираном энтальпия составила 641 Дж г^{-1} , а в смесях с сафранином и метилоранжем энтальпия плавления полимера достигала 2210 и 2493 Дж г^{-1} соответственно. Следует отметить, что энтальпия плавления 100% кристаллического ПП по разным оценкам может варьироваться в пределах $150\text{--}210 \text{ Дж г}^{-1}$. Столь высокие значения энтальпий эндопроцессов в деформированных смесях не могут быть связаны с увеличением кристалличности полимера. Энтальпия плавления полимера отражает энергию необходимую для разрушения межмолекулярных связей в полимерном кристалле, которая определяется энергией ван-дер-ваальсового взаимодействия. Можно предположить, что увеличение энтальпии теплового процесса связано с тем, что существенный вклад в энергию межмолекулярного взаимодействия вносит электростатическое взаимодействие при формировании в деформированных смесях двойных электрических слоев.

На термограммах смесей с индиго, конго-красным, спиропираном и сафранином присутствовали экзопики при температурах 58, 76, 73 и 75 соответственно энтальпии которых варьировались от 70 до 133 Дж г^{-1} (табл. 1).

Результаты, полученные для смесей с компонентами, перечисленными в табл. 1, свидетельствуют о том, что в деформированных смесях в температурном диапазоне ниже $T_{\text{пл}}$ полимера могут протекать как эндотермические, так и экзо-

термические процессы. Ширина температурного диапазона, в котором протекают эндопроцессы, составляет $15\text{--}25$ град, а ширина температурного диапазона экзотермических процессов составляет $50\text{--}60$ град. Низкотемпературные эндотермические процессы обычно связывают с плавлением мелких кристаллов, а низкотемпературные экзопроцессы могут быть связаны с процессами кристаллизации или перекристаллизации.

Отдельную группу составляют смеси, в которых в качестве низкомолекулярного компонента использовали органические соединения, перечисленные в табл. 2. На термограммах деформированных смесей с бромкрезоловым пурпурным и фенолфталеином в диапазоне $30\text{--}140^\circ\text{C}$ присутствует суперпозиция эндо- и экзотермических пиков (рис. 3). Эндопики (плавление мелких кристаллитов) проявлялись при более низких температурах, экзопики (холодная кристаллизация) следовали за ними и переходили в эндопики бимодального плавления полимера с максимумами при $130, 150^\circ\text{C}$ (бромкрезол пурпурный) и 143 и 160°C (фенолфталеин). Эти данные свидетельствуют о том, что в обеих смесях полимер сначала плавится (или аморфизуется), потом кристаллизуется и лишь после этого плавится в обычном температурном диапазоне. Параметры тепловых процессов ($T^\circ\text{C}$ и энтальпия $\Delta H, \text{Дж/г}$) на термограммах этих смесей приведены в табл. 2.

Энтальпии эндо- и экзопроцессов в обеих смесях различались. Энтальпии низкотемпературных эндо- и экзопроцессов в смеси с бромкрезоловым пурпурным были в 1.6 раза и в 1.8 раза, соответственно, меньше, чем в смеси с фенолфталеином. В то же время энтальпия плавления полимера в смеси с бромкрезоловым пурпурным была в 3.6 раза больше, чем в смеси с фенолфталеином.

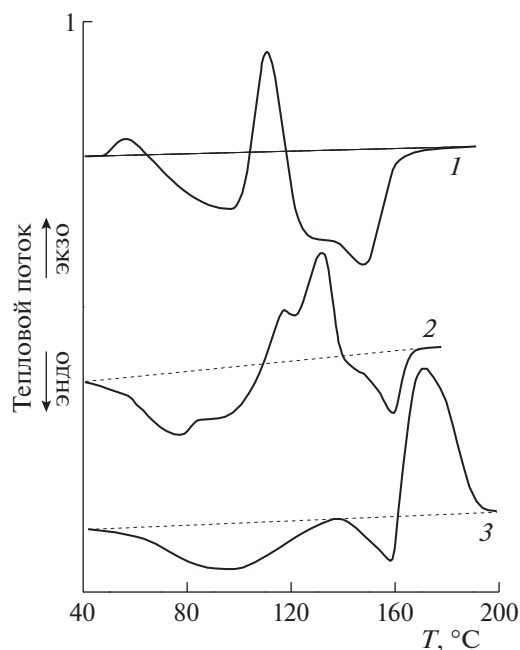


Рис. 3. Термограммы деформированных смесей ПП с 90 мас. % бромкрезол пурпурным (1), фенолфталеином (2), флуоресцеином (3).

На термограмме нагрева смеси с флуоресцеином в диапазоне 40–160°C присутствовали только эндопики, а в диапазоне 160–200°C присутствовал экзопик с максимумом при 170°C с энтальпией 225 Дж/г. Возникновение этого экзопика может быть связано с упорядочиванием полимерных цепей, перешедших в расплав и обладающих высокой подвижностью, на поверхности низкомолекулярного компонента — эпитаксиальный механизм формирования кристаллической структуры. При такой перестройке полимерных цепей будет выделяться энергия, как и при кристаллизации.

На термограммах смесей с феноловым красным и тимоловым синим в диапазоне 40–110°C присутствовали экзопики с максимумом при 76 и 62°C соответственно, а на термограмме смеси с аспарагиновой кислотой — суперпозиция трех экзопиков с максимумами при 38, 64 и 73°C. В диапазоне 90–170°C на термограммах всех смесей присутствовали суперпозиции 2–3 эндопиков, описывающих плавление полимера (рис. 4).

На термограммах смесей с циануровой кислотой, тимолфталейном и родамином в низкотемпературном диапазоне присутствовали экзопики с максимумами при 67, 68 и 82°C, а при 147, 156 и 155°C — эндопики плавления полимера. При 101°C на термограмме с циануровой кислотой присутствовал узкий (ширина на полувысоте 3.5 град) эндопик, а на термограммах смесей с тимолфталейном и родамином — узкие экзопики с

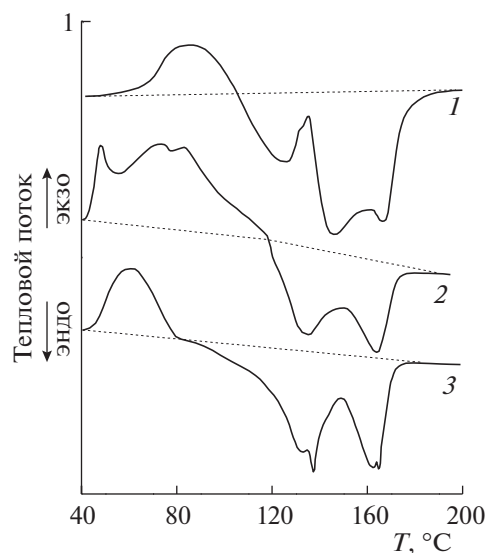


Рис. 4. Термограммы деформированных смесей ПП с 90 мас. % фенолфталеина (1), аспарагиновой кислоты (2), тимолового синего (3).

максимумами при 106 и 110°C соответственно (рис. 5). Параметры тепловых процессов в этих смесях приведены в табл. 2. Полученные данные свидетельствуют о том, что энтальпии низкотемпературных экзопроцессов в смесях различались мало так же как и энтальпии плавления. Энтальпии экзопроцессов при 106–109°C в смесях с тимолфталейном и родамином практически совпадали.

Таким образом, на термограммах некоторых смесей (антрацен, фталоцианин) присутствуют только эндопики плавления ПП. А на термограммах большинства смесей при температурах ниже $T_{пл}$ полимера могут присутствовать, как эндо-, так и экзопики. Низкотемпературные эндопики свидетельствуют о плавлении мелких полимерных кристаллитов. Экзопики свидетельствуют о протекании процессов кристаллизации-перекристаллизации в полимерной фазе. Экзопик при 170°C на термограмме флуоресцеина может быть связан с упорядочиванием полимерных цепей на поверхности низкомолекулярной фазы, чему способствует высокая молекулярная подвижность полимерных цепей в расплаве.

Представляет интерес вопрос о химической стабильности компонентов смесей при деформировании под давлением. Для ответа на этот вопрос низкомолекулярный органический компонент в деформированных смесях отмывали соответствующим растворителем и установили, что во всех случаях низкомолекулярных компонент отмывался практически полностью, а термограмма отмывотого ПП совпадала с термограммой исходного полимера.

Мультимодальное плавление — несколько эндопиков на термограммах нагревания — описано в литературе и связано с несколькими причинами. При нагревании бикомпонентных смесей индивидуальных полимеров на термограммах присутствуют эндопики, соответствующие плавлению обоих компонентов [12, 13]. Бимодальное плавление установили в привитых сополимерах [14], а также в статистических [15, 16].

Мультимодальное плавление регистрировали также и в индивидуальных полимерах. Так плавление сверхразветвленного полиэтилена низкой плотности и кристалличности описывалось несколькими эндопиками [11]. Бимодальное плавление проявилось в образцах поли-3-гидроксипропиридата высаженного из хлороформа [17]. Бимодальность плавления в большей степени выражена в образце с большей молекулярной массой. Эндопик при более низкой температуре связывали с формированием мелких кристаллитов.

Формирование надмолекулярной структуры полимеров при охлаждении из расплава зависит от скорости охлаждения. Однако, перестройки в надмолекулярной структуре протекают и при хранении полимера при комнатных условиях. Так на термограмме свежеприготовленного ПП присутствовали два эндотермических пика, а через 50 суток хранения при комнатных условиях на термограмме можно было наблюдать пять эндопиков [13].

На термограмме синдиотактического полистирола, закристаллизованного при 260°C присутствовал одиночный эндопик плавления полимера с максимумом при 272°C и энтальпией 30.5 Дж г⁻¹. На термограмме образца, закристаллизованного при 230°C можно было наблюдать четыре эндопика в интервале температур 257–273°C, суммарная энтальпия которых составила 25.2 Дж г⁻¹ [18].

На термограмме смеси поливинилового спирта с 4 и 10 мас. % монтмориллонита присутствовали два эндотермических пика — при 222°C плавление исходного ПВС и второй пик при 215°C [19].

Холодная кристаллизация также не уникальное явление, присущее только материалам, прошедшим специальную обработку. Так на термограмме аморфного полиэтилентерефталата при 78°C полимер переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое, кристаллизуется при 136°C, а при 246°C — плавится. В работе [20] было установлено, что в отожженном поли(L-лактиде) на термограмме ДСК присутствует одиночный эндопик плавления с максимумом при 175°C. На термограмме закаленного образца регистрировали скачок теплоемкости при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состо-

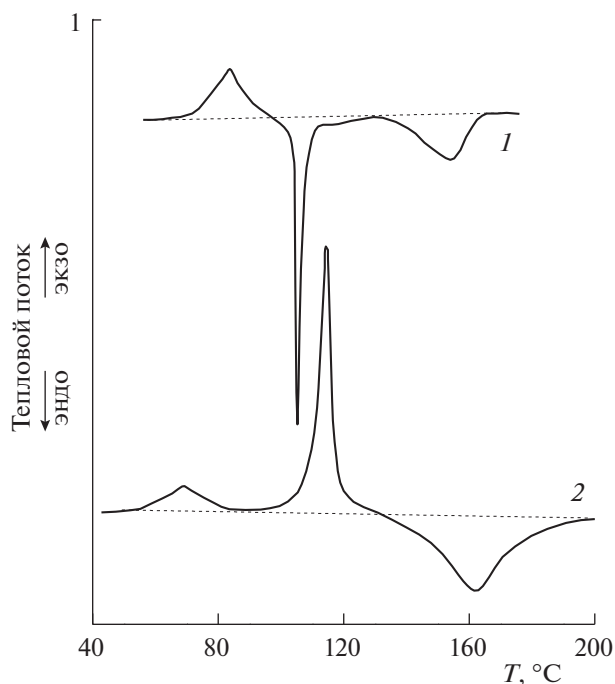


Рис. 5. Термограммы деформированных смесей ПП с 90 мас. % циануровой кислоты (1), тимолфталейна, родамина (2).

яние, экзопик кристаллизации при 130°C и эндопик плавления при 175°C. Полилактид при $T = 60^\circ\text{C}$ происходит переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое, в диапазоне 85–140°C протекает холодная кристаллизация, а при $T = 150\text{--}155^\circ\text{C}$ полимер плавится [21].

Как видно из данных табл. 3 на термограммах деформированных смесей в диапазоне 40–180°C можно выделить шесть преимущественных температурных диапазонов, в которых протекают тепловые процессы, как экзо- так и эндотермические: 38, 58–64, 75–81, 96–108, 115–125, 130–140, 155–160. В работе использовали различающиеся по своей химической природе компоненты, а температуры тепловых процессов совпадают. Это обстоятельство может означать, что тепловые процессы протекают именно в полимерной фазе. Для протекания тепловых процессов в твердом теле — кристаллизация, плавление — необходима атомно-молекулярная подвижность.

В работе [22] при исследовании термостимулированных токов в деформированном ПП в температурном диапазоне 30–140°C установили, что на температурных зависимостях тока при 40, 60, 80 и 105°C присутствуют максимумы тока. В исходном полимере пик тока регистрировали при 60°C — при этой температуре возрастает сегментальная подвижность полимерных цепей. При сравнении температур тепловых эффектов в деформированных смесях и температур миниму-

Таблица 3. Температуры тепловых процессов в деформированных смесях с низкомолекулярными компонентами

Компонент	$T, ^\circ\text{C}$						
ПП исходный							161
Конго красный			75			141	
Индиго		58					161
Антрахинон							158
Адамантан				100, 108		137	154
Метилоранж		56, 62			123		159
Сафранин			75			137	154
Спиропиран			72, 85		120	142	
Бромкрезол. пурп.	38			96	114	130	150
Фенолфталеин			78	95	117	132, 143	160
Флуоресцеин				96			158
Фенолов. красный			75		115	131	157
Тимоловый синий		62			127	131	155
Аспарагиновая к-та	38	64	73		125		153
Циануровая к-та			81	101			147
Тимолфталеин		68		108			156

мов термостимулированных токов в деформированном ПП видно, что температуры 40, 60, 80 и 103°C совпадают. Таким образом, протекание тепловых процессов в деформированных смесях связано с возрастанием молекулярной подвижности в полимере в определенных температурных диапазонах при нагревании смесей.

Термостимулированный ток определяется электронами, захваченными структурными дефектами. При нагревании полимера дефекты с захваченными электронами выходят из материала образца — это и проявляется в виде пиков на температурных зависимостях тока. Наличие максимумов на температурной зависимости тока свидетельствует об увеличении молекулярной подвижности при температурах, при которых проявляются максимумы термостимулированного тока. Таким образом, в деформированном ПП на температурной зависимости тока наряду с пиком при 60°C, который присутствует и в исходном полимере, присутствуют пики и при других температурах. Это обстоятельство свидетельствует о том, что при этих температурах возрастает молекулярная подвижность в полимере.

В табл. 4 низкомолекулярные компоненты расположены в порядке увеличения энтальпии плавления ПП в деформированных смесях. В ряду низкомолекулярных компонентов присутствуют соединения, являющиеся кислотно-основными индикаторами с различными значениями pH. Видно, что минимальное значение энтальпии плавления полимера составило 60 Дж г⁻¹ в смеси с тимолфталеином, проявляющим сильные основные свойства, а максимальное — 2490 Дж г⁻¹ в

смеси с метилоранжем, являющимся сильным кислотным индикатором. По мере ослабления основных свойств низкомолекулярного компонента происходит двукратное увеличение энтальпии плавления ПП (тимолфталеин — тимоловый синий). При переходе от индикатора слабощелочной среды (тимоловый синий) к индикатору нейтральной среды (феноловый красный) энтальпия скачкообразно возрастает в два раза. При усилении кислотных свойств от фенолового красного к конго красному энтальпия плавления полимера в смеси возрастает в два раза и достигает 650 Дж г⁻¹. При дальнейшем усилении кислотных свойств возрастает и энтальпия плавления полимера, достигая в смеси с метилоранжем 2490 Дж г⁻¹. Таким образом, энтальпия плавления ПП в смесях с низкомолекулярными соединениями после пластического деформирования под высоким давлением возрастает по мере усиления способности низкомолекулярного компонента акцептировать (захватывать) протоны в водных растворах кислот и оснований. Эти результаты свидетельствуют о сильной поляризации структурных фрагментов макромолекул вплоть до образования свободных протонов.

Известно, что растворы спиропирана при УФ-облучении приобретают синюю окраску, а кислотная (протонированная) форма молекул спиропирана имеет красную окраску. В работе [23] сообщалось, что смесь спиропиран-полиэтилен после деформирования под высоким давлением имела красную окраску. Появление такой окраски означает, что при деформировании под высо-

Таблица 4. Энтальпии плавления полипропилена в деформированных смесях с различными низкомолекулярными компонентами и значения рН для кислотно-основных индикаторов

Компонент	рН	ΔH , Дж/г
Тимолфталейн	8.2–10	60
ПП исходный		65
Индиго		67
Антрацен		68
Фенолфталейн		74
Антрахинон		80
Фталоцианин		89
Аспарагиновая к-та	8.0–9.6	94
Адамантан		142
Тимоловый синий		155
Феноловый красн.		296
Бромкрезол. пурпур.		272
Родамин		522
Спиропиран		640
Конго красный	3.0–5.2	650
Сафранин		2210
Метилоранж	3.1–4.4	2490

ким давлением полиэтилен способен протонировать молекулы спиропирана.

Представляло интерес исследовать процесс кристаллизации ПП в деформированных смесях. С этой целью смеси нагревали до 190°C, а затем охлаждали со скоростью 20 град/мин. На термограммах охлаждения всех смесей присутствовали одиночные экзотермические пики. В табл. 1, 2 приведены параметры кристаллизации в разных смесях. Температуры максимумов экзопиков во всех смесях были выше, чем в исходном ПП и варьировались в диапазоне 110–122°C, и только в смеси со спиропираном температура оказалась ниже, чем в исходном полимере — 102°C. Во всех смесях энтальпии кристаллизации были выше, чем в исходном полимере. Максимальное превышение энтальпии было зарегистрировано в смеси с фенолфталейном и составило 75%.

При пластическом деформировании в бикомпонентных смесях формируются разветвленные, плотно прилегающие друг к другу разнородные поверхности. При этом увеличивается число поверхностных атомов и молекул по сравнению с внутренними. На разнородных соприкасающихся поверхностях формируются двойные электрические слои — возникают заряды противоположного знака. При этом между атомами и молекулами разнородных материалов реализуется электростатическое взаимодействие. Таким образом, не только атомы и молекулы в поверхностных слоях,

но и прилегающие к поверхности оказываются в зоне действия градиентов сильных электрических полей. Это обстоятельство приводит к поляризации электронной структуры большого числа атомов и молекул. В исходном полимере энергия необходима для разрушения межмолекулярных связей при плавлении полимера определяется энергией ван-дер-ваальсового взаимодействия. В деформированных смесях в энергию межмолекулярного взаимодействия дополнительный вклад дает формирующееся в процессе деформирования межфазное электростатическое взаимодействие.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания; тема 0082-2019-003 “Разработка методологии синтеза новых высокополимеров, олигомеров и макромономеров и изучение влияния структуры полимеров на их свойства”; АААА-А17-117032750201-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жорин В.А. // Высокомолекуляр. соединения А. 1994. Т. 36. № 4. С. 559.
2. Купцов С.А., Ерина Н.А., Жорин В.А. и др. // Там же. 1995. Т. 37. № 10. С. 1692.
3. Компаниец Л.В., Красоткина И.А., Ерина Н.А. и др. // Там же. 1996. Т. 38. № 5. С. 792.
4. Жорин В.А., Киссин Ю.В., Луизо Ю.В. и др. // Там же. 1976. Т. 18. № 12. С. 2677.
5. Жорин В.А., Сапрыгин О.Н., Барашкова И.И. и др. // Там же. 1988. Т. 31. № 6. С. 1311.
6. Жорин В.А., Годовский Ю.К., Ениколопан Н.С. // Там же. 1982. Т. 24. № 5. С. 953.
7. Жорин В.А., Киселев М.Р. // Там же. 2010. Т. 52. № 3. С. 403.
8. Zhorin V.A., Kiselev M.R., Kotenev V.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. № 5. P. 853.
9. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 2. С. 172.
10. Жорин В.А., Киселев М.Р. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 93. № 7. С. 987.
11. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 4. С. 436.
12. Исаев А.Ф., Жорин В.А., Туманов В.В., Ениколопан Н.С. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1989. Т. 31. № 1. С. 6.
13. Кучменова Л.Х. Термические свойства полимер-полимерных композитов на основе полипропилена. Дисс.... канд. техн. наук. ФГБУ Кабардино-Балкарский гос. университет. Нальчик. 2014.
14. Ushakova T.M., Starchak E.E., Krashenninnikov V.G. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. . <https://doi.org/10.1002/app.40151>

15. Селихова В.И., Неверов В.М., Синевич Е.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 228.
16. Qiu J., Xu J., Niu Y., Wang Z. // J. Polymer Sci.: part B: Polymer Physics. DOI . 2100. <https://doi.org/10.1002/polb/P>
17. Бычук М.А. Получение и свойства полимерных пленок на основе поли-3-гидроксibuтирата и поли- ξ -капролактона. Дисс.... канд. техн. наук. ФБГУ Московский государственный университет дизайна и технологии. М. 2016.
18. Sun Y.S., Woo E.M. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 7836.
19. Мир материалов и технологий. Полимерные нанокompозиты. Под ред. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. М.: Техносфера, 2011. С. 276.
20. Седуш Н.Г. Кинетика полимеризации лактида и гликолида, свойства и биомедицинские применения полученных полимеров. Дисс.... канд. физ.-мат. наук. ФГБУ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт". М. 2015.
21. Гужова А.А. Электретные композиционные материалы на основе полилактида. Дисс. ...канд. техн. наук. ФГБУ Казанский национальный исследовательский университет. Казань. 2016.
22. Жорин В.А., Луцкейкин Г.А., Разумовская И.В. // Высокомолек. соединения. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2163.
23. Жорин В.А., Зеленецкий А.Н., Киселев М.Р. и др. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 6. С. 977.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 546.722+546.723+661.744.5

ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O

© 2023 г. Дж. А. Давлатшоева^а, Г. Б. Эшова^а, М. Рахимова^{а,*}, Ф. Мираминзода^а

^аТаджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан

*e-mail: muboshira09@mail.ru

Поступила в редакцию 03.06.2022 г.

После доработки 13.09.2022 г.

Принята к публикации 14.09.2022 г.

Методом окислительного потенциала Кларка–Никольского изучены процессы образования координационных соединений в системе Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O при температуре 298.16 К, ионной силе раствора 1.0 моль/л на сульфатном фоне. Установлено образование комплексов следующего состава: [FeHSal(H₂O)₅]²⁺, [Fe(HSal)₂(H₂O)₄]⁺, [Fe(HSal)₂OH(H₂O)₃][–], [Fe(HSal)₂(OH)₂(H₂O)₃]^{3–}, [Fe^{III}Fe^{II}(HSal)₂(OH)₂(H₂O)₈]⁺, [FeHSal(H₂O)₅]⁺, [Fe(HSal)(OH)(H₂O)₄]⁰, [Fe^{II}Fe^{III}(HSal)₂(OH)₂(H₂O)₈]⁺. Методом итерации окислительной функции рассчитаны константы образования всех комплексов, а также определены области их доминирования и максимальные степени накопления.

Ключевые слова: окислительный потенциал, ЭДС, комплексы железа, салициловая кислота, итерация, константы образования, области существования

DOI: 10.31857/S0044453723030093, EDN: DXPXYG

Салициловая кислота входит в состав многих лекарств. Она является нестероидным лекарственным препаратом с большим спектром противовоспалительного действия. Последние годы для получения медицинских препаратов пролонгированного действия находят широкое применение координационные соединения переходных металлов, например, железа с салициловой кислотой. Это связано с биологическими функциями железа, которые заключаются в транспорте электронов, кислорода, обеспечении окислительно-восстановительных реакций и активации перекисного окисления. Железо жизненно необходимо для нормального функционирования иммунной системы (Т-лимфоциты, фагоцитоз), для формирования костей и нервной системы, для работы желудочно-кишечного тракта, эндокринных желез. Кроме того, при образовании комплексов происходит изменение растворимости, доступности и стабильности биологически активных координационных соединений и лиганда [1, 2].

Поэтому изучение процессов комплексообразования металлов с лигандами салициловой кислоты, синтез координационных соединений, определение их устойчивости, физико-химических свойств имеет большое теоретическое и практическое значение.

Анализ литературных данных показывает, что работ непосредственно по комплексам железа с

салициловой кислотой, кроме наших, нет. Есть работы по гетероядерным салицилатным комплексам Fe–Ba, Fe–Sr, кристаллическим и молекулярным структурам двоядерных комплексов [Cu–M] (M–Cu, Sr, Ba) на основе салициловой кислоты, образованию салицилатных комплексов железа Fe(III) в водных растворах ПАВ, одно- и смешанно-лигандным комплексам Cr(III) с салициловой кислотой [3–9].

Ранее нами были опубликованы результаты исследований процессов образования салицилатных комплексов железа(II) и железа(III) в водных растворах и на фоне Na(H)ClO₄ при ионной силе раствора 0.5 моль/л, температуре 298.16 К [10–12]. Установлено образование комплексов следующего состава: [FeHL]²⁺, [FeHL(OH)]⁺, [Fe₂(HL)₂]⁴⁺, [Fe₂L₂(OH)₂]⁰, [Fe^{III}Fe^{II}L₂OH]⁰, [Fe₂L₂(OH)₄]^{2–}, [FeHL]⁺, [FeL(OH)][–], [Fe₂L₂]⁰, где HL[–] и L^{2–} – анионы салициловой кислоты.

В настоящей работе процессы комплексообразования в системе Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O изучены методом окислительного потенциала Кларка–Никольского при температуре 298.16 К на сульфатном фоне при ионной силе раствора 1.0 моль/л. В этаноле хорошо растворяется салициловая кислота, образуются комплексы и быстро устанавливается в системе равновесие, поэтому выбран смешанный растворитель. Методика проведения оксидометриче-

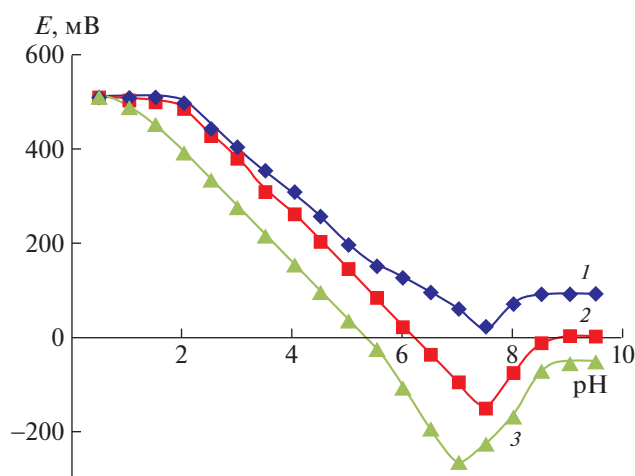


Рис. 1. Зависимости ЭДС (E , мВ) от рН для системы Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O при температуре 298.16 К, ионной силе раствора 1.0 моль/л и различным концентрациях (моль/л): $C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$ (1), 1×10^{-3} (2, 3); $C_{\text{Fe(II)}} = 1 \times 10^{-4}$ (1), 1×10^{-3} (2, 3); $C_L = 1 \times 10^{-3}$ (1), 1×10^{-2} (2), 5×10^{-2} (3).

ских экспериментов, составление гальванических элементов для определения ЭДС, синтез необходимых химических соединений, приготовление рабочих растворов и принцип титрования подробно описаны в работах [13–17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В соответствии с теорией метода оксрeдметрии, ЭДС системы является функцией следующих параметров: рН, pC_0 , pC_r и pC_L , где C_0 и C_r – общие концентрации окисленной и восстанов-

ленной форм железа, C_L – общая концентрация салициловой кислоты.

Ядерность комплексов окисленной (g) и восстановленной (p) форм железа установлена по кривым зависимостям ЭДС системы от pC_0 и pC_r . Число координированных ацидолигандов (l) можно определить по угловому коэффициенту прямолинейных участков зависимости ЭДС– pC_L . Совместный анализ экспериментальных зависимостей ЭДС системы от каждой из концентрационных переменных при постоянстве остальных позволяет определить составы комплексов и количество гидроксильных групп (k) (из зависимости ЭДС–рН) во внутренней координационной сфере смешанно-лигандных гидроксокомплексов (если они образуются).

Количество протонов в координированном лиганде (s) определяется из диаграммы распределения диссоциированных и недиссоциированных форм салициловой кислоты. Указанные количества окисленной, восстановленной форм железа, протонов, лигандов и гидроксильных групп g , p , s , l и k , соответственно, являются основными базисными частицами и приводятся в индексе обозначения констант образования комплексов β_{gplsk} . В качестве примера на рис. 1 представлена зависимость ЭДС системы от рН. Видно, что процесс комплексообразования идет в очень широком интервале рН от 0.5 до 9.5 (область ступенчатого комплексообразования 9.0 единиц рН).

По результатам анализа наклонов экспериментальных кривых составлена табл. 1 стехиометрических коэффициентов.

Общее уравнение окислительного потенциала системы с лигандами многоосновных кислот раз-

Таблица 1. Стехиометрические коэффициенты наклонов экспериментальных кривых ЭДС для системы Fe(II) – Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O при температуре 298.16 К, ионной силе раствора 1.0; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$ и $C_L = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

№ п/п	рН	Зависимости ЭДС от				Состав комплексов
		рН	pC_0	pC_r	pC_L	
1	0.5–6.0	– v	– v	–	+ v	[FeHSal(H ₂ O) ₅] ²⁺
2	1.5–7.5	–2 v	– v	–	+2 v	[Fe(HSal) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺
3	2.0–8.0	–3 v	– v	–	+2 v	[Fe(HSal) ₂ OH(H ₂ O) ₃] [–]
5	3.5–9.5	–3 v	– v	–	+2 v	[Fe(HSal) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₃] ^{3–}
4	6.0–9.5	–2 v	– v	+ v	+2 v	[Fe ^{III} Fe ^{II} (HSal) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺
6	1.5–7.5	– v	–	+ v	+ v	[FeHSal(H ₂ O) ₅] ⁺
7	4.0–8.0	–2 v	–	+ v	+ v	[Fe(HSal)(OH)(H ₂ O) ₄] ⁰
8	6.0–9.5	–2 v	– v	+ v	+2 v	[Fe ^{II} Fe ^{III} (HSal) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺

Таблица 2. Химическая модель ионных равновесий системы Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O для Fe(III) при температуре 298.16 К, ионной силе раствора 1.0; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$ и $C_L = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

№ п/п	q	p	s	l	k	Уравнения реакций образования комплексов
	Fe ³⁺	Fe ²⁺	H ⁺	L [–]	OH [–]	
1	1	0	1	1	0	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{HSal}^- \leftrightarrow [\text{FeHSal}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
2	1	0	2	2	0	$[\text{FeHSal}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{HSal}^- \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{HSal})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{H}_2\text{O}$
3	1	0	2	2	1	$[\text{Fe}(\text{HSal})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{HSal})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^0 + \text{H}_3\text{O}^+$
4	1	0	2	2	2	$[\text{Fe}(\text{HSal})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^0 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{HSal})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^- + \text{H}_3\text{O}^+$
5	1	1	2	2	2	$[\text{Fe}(\text{HSal})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^- + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \leftrightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HSal})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^+$

Таблица 3. Химическая модель ионных равновесий системы Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O для Fe(II) при температуре 298 К, $I = 1.0$; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$ и $C_L = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

№ п/п	q	p	s	l	k	Уравнения реакций образования комплексов
	Fe ³⁺	Fe ²⁺	H ⁺	L [–]	OH [–]	
1	0	1	1	1	0	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{HSal}^- \leftrightarrow [\text{FeHSal}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ + \text{H}_2\text{O}$
2	0	1	1	1	1	$[\text{FeHSal}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{HSal})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0 + \text{H}_3\text{O}^+$
3	1	1	2	2	2	$[\text{Fe}(\text{HSal})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0 + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{HSal}^- \leftrightarrow$ $\leftrightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HSal})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^+ + \text{H}_3\text{O}^+$

Таблица 4. Фрагменты уравнений окислительного потенциала областей pH формирования комплексов Fe(III), β_{gplsk} – константа образования

№ п/п	Состав комплекса	β_{gplsk}	Фрагмент уравнений
1	$[\text{FeHSal}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$	β_{10110}	$\text{vlg}(h^6 + \beta_{10110}K_{a1}C_a h^5)$
2	$[\text{Fe}(\text{HSal})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	β_{10220}	$\text{vlg}(h^6 + \beta_{10220}K_{a1}^2C_a^2 h^4)$
3	$[\text{Fe}(\text{HSal})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^0$	β_{10221}	$\text{vlg}(h^6 + \beta_{10221}K_{a1}^2K_{a2}^2C_a^2 h^3)$
4	$[\text{Fe}(\text{HSal})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	β_{10222}	$\text{vlg}(h^6 + \beta_{10222}K_{a1}^2K_{a2}^2C_a^2 h^2)$
5	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HSal})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^+$	β_{11222}	$\text{vlg}(h^6 + 2\beta_{11222}K_{a1}^2C_a^2 h^2[\text{Fe}^{2+}])$

личной степени протонизации имеет следующий вид [16, 17, 19, 20]:

$$\begin{aligned} \varphi = & \varphi^0 + (v/e) \lg C_0/C_r + \\ & + (v/e) \lg \sum_{q=1}^q \sum_{p=0}^p \sum_{s=0}^s \sum_{l=0}^l \sum_{k=0}^k q p \beta_{\text{gplsk}}^{1/q} \times \\ & \times G_{\text{gplsk}}^{(q-1)/q} [\text{H}_{b-n} \text{L}^{n-}]^{1/q} h^{-k/q} [\text{M}^{(z-e)+}]^{q/p} - \\ & - (v/e) \lg \sum_{q=0}^q \sum_{p=1}^p \sum_{s=0}^s \sum_{l=0}^l \sum_{k=0}^k p q \beta_{\text{gplsk}}^{1/p} \times \\ & \times G_{\text{gplsk}}^{(p-1)/p} [\text{H}_{b-n} \text{L}^{n-}]^{1/p} h^{-k/p} [\text{M}^{z+}]^{p/q}, \end{aligned} \quad (1)$$

где φ – окислительный потенциал системы; φ^0 – стандартный окислительный потенциал; C_r – концентрация восстановленной формы металла; C_0 – концентрация окисленной формы металла; G_{gplsk} – концентрация полиядерных форм, Н – водород, L – лиганд, n – ступени ионизации поли-

карбоновой кислоты, М – металл комплексообразователь, z – заряд металла, e – число электронов, участвующих в реакции, а $v = 2.303 RT/F$, обозначения g, p, s, l, k и β_{gplsk} приведены выше. Это уравнение выведено с учетом возможности образования гетеровалентных координационных соединений и координации лигандов различной степени протонизации, но оно успешно может быть применено и для изучения процессов образования мооядерных (МЯКС), полиядерных (ПЯКС), гетероядерных координационных соединений (ГЯКС).

Сопоставление первой производной уравнения (1) от указанных переменных с наклонами экспериментальных кривых позволяет определить количество всех базисных частиц и составить химическую модель ионных равновесий изученной системы (табл. 2 и 3).

В табл. 4 и 5 приведены фрагменты уравнений окислительного потенциала областей pH, соот-

Таблица 5. Фрагменты уравнений окислительного потенциала областей рН формирования комплексов Fe(II)

№ п/п	Состав комплекса	β_{qpslk}	Фрагмент уравнений
1	$[\text{FeHSal}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$	β_{01110}	$\text{vlg}(h^6 + \beta_{01110}K_{a1}C_a h^5)$
2	$[\text{Fe}(\text{HSal})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$	β_{01111}	$\text{vlg}(h^6 + \beta_{01111}K_{a1}C_a h^4)$
3	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HSal})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^+$	β_{11222}	$\text{vlg}(h^6 + 2\beta_{11222}K_{a1}^2C_a^2h^2[\text{Fe}^{3+}])$

ветствующих образованию каждого координационного соединения, суммирование которых дает его общее выражение.

В приведенных таблицах K_{a1} и K_{a2} — первая и вторая константы диссоциации салициловой кислоты, а C_a — ее общая концентрация.

Далее, необходимо было определить константы образования формирующихся координационных соединений. Для этого использована окислительная функция Юсупова [18, 19], теоретические и экспериментальные значения которой при последовательном приближении (итерации) позволяют определить истинные значения констант образования комплексов. Экспериментальная

окислительная функция (f_3) вычисляется по экспериментально измеренным значениям ЭДС (E , мВ) от рН (рис. 1) при условии: $C_0 < C_r$ или $C_0 > C_r$ (их неравенстве), согласно выражению:

$$f_3^0 = C_r/C_0 \exp(E - E^0)n/\nu. \quad (2)$$

В приведенном уравнении приняты следующие обозначения: E — экспериментально измеренное значение ЭДС, E^0 — значение стандартного ЭДС, n — число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции, $\nu = 2.303 RT/F$.

Общее выражение для теоретической окислительной функции (f_3^0) с учетом всех составов образующихся комплексов имеет следующий вид:

$$f_3^0 = \frac{C_r}{C_0} \frac{\left\{ \sum_{q=0}^q \sum_{p=0}^p \sum_{s=0}^s \sum_{l=0}^l \sum_{k=0}^k pq\beta_{qpslk}^{1/p} G_{qpslk}^{(p-1)/p} [\text{H}_s\text{L}^{n-}]^{1/p} h^{-k/p} [\text{M}^{Z+}]^{q/p} \right\}}{\left\{ \sum_{q=1}^q \sum_{p=0}^p \sum_{s=0}^s \sum_{l=0}^l \sum_{k=0}^k qp\beta_{qpslk}^{1/q} G_{qpslk}^{(q-1)/q} [\text{H}_s\text{L}^{n-}]^{1/q} h^{-k/q} [\text{M}^{(Z-e)+}]^{p/q} \right\}}, \quad (3)$$

где обозначения те же, что и в приведенных выше уравнениях. С учетом констант диссоциации салициловой кислоты и констант образования координационных соединений для изученной системы теоретическая окислительная функция будет иметь следующий вид:

$$f_3 = (h^6 + \beta_{01110}K_{a1}C_a h^5 + \beta_{01111}K_{a1}C_a h^4 + 2\beta_{11222}K_{a1}^2C_a^2h^2[\text{Fe}^{3+}]) / (h^6 + \beta_{01110}K_{a1}C_a h^5 + \beta_{01020}K_{a1}^2C_a^2h^4 + \beta_{10221}K_{a1}^2K_{a2}^2C_a^2h^3 + \beta_{10222}K_{a1}^2K_{a2}^2C_a^2h^2 + \beta_{11222}K_{a1}^2C_a^2h^2[\text{Fe}^{2+}]). \quad (4)$$

Численные значения окислительных функций представлены в табл. 6.

Затем, строится зависимость логарифма f_3 от рН (рис. 2). Зависимости логарифма теоретической и экспериментальной окислительной функции от рН после 7–8 приближений кривых 1 и 2, максимальное совпадение которых свидетельствует о достоверности результатов, дают числен-

ные значения констант образования комплексов (табл. 7).

Полученные результаты использованы для расчета мольных долей (степеней накопления) комплексов с участием ионов окисленной (a_{qpslk}^0)

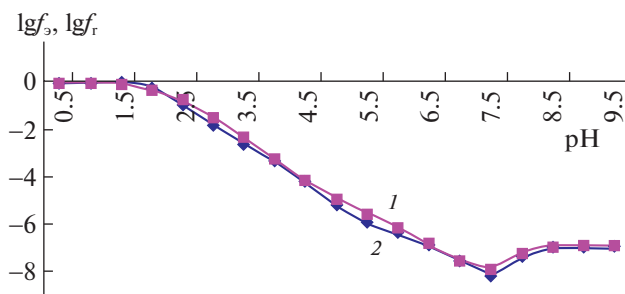


Рис. 2. Зависимости логарифмических значений экспериментальной (1) и теоретической (2) окислительной функции от рН для системы Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O при $I = 1.0$; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$ и $C_L = 1 \times 10^{-3}$ моль/л.

Таблица 6. Значения ЭДС, экспериментальной (f_3^0), теоретической (f_T^0) окислительных функций, их логарифмов в зависимости от pH для системы Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O при температуре 298.16 K, $I = 1.0$; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$ и $C_L = 1 \times 10^{-3}$ моль/л. Значение кажущейся стандартной ЭДС $E^0 = 510$ мВ

№	pH	E , мВ	f_3^0	f_T^0	$\lg \lg f_3^0$	$\lg f_T^0$
1	0.5	510	1.00E–00	9.71E–01	0.00000	–0.01296
2	1.0	510	1.00E–00	9.12E–01	0.00000	–0.04016
3	1.5	512	1.08E–00	7.59E–01	0.03389	–0.11973
4	2.0	502	7.32E–01	4.73E–01	–0.13559	–0.32525
5	2.5	452	1.04E–01	1.78E–01	–0.98305	–0.75051
6	3.0	404	1.60E–02	3.56E–02	–1.79661	–1.44863
7	3.5	354	2.27E–03	4.93E–03	–2.64407	–2.30687
8	4.0	310	4.07E–04	5.91E–04	–3.38983	–3.22865
9	4.5	260	5.79E–05	7.50E–05	–4.23729	–4.12493
10	5.0	200	5.57E–06	1.23E–05	–5.25424	–4.90844
11	5.5	156	1.00E–06	3.07E–06	–6.00000	–5.51272
12	6.0	130	3.63E–07	1.08E–06	–6.44068	–5.96658
13	6.5	100	1.12E–07	2.83E–07	–6.94915	–6.54821
14	7.0	64	2.76E–08	4.60E–08	–7.55932	–7.33724
15	7.5	26	6.26E–09	1.40E–08	–8.20339	–7.85387
16	8.0	74	4.08E–08	6.40E–08	–7.38983	–7.19382
17	8.5	95	9.25E–08	1.18E–07	–7.03390	–6.92812
18	9.0	95	9.25E–08	1.28E–07	–7.03390	–6.89279

Таблица 7. Численные значения констант образования (β_{gpslk}) салицилатных комплексов железа, формирующихся в системе Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O при температуре 298.16 K, ионной силе раствора 1.0; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$ и $C_L = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

№ п/п	Состав комплекса	β_{gpslk}	$\lg \beta_{\text{gpslk}}$
1	[FeHSal(H ₂ O) ₅] ²⁺	β_{10110}	2.95 ± 0.03
2	[Fe(HSal) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	β_{10220}	5.15 ± 0.03
3	[Fe(HSal) ₂ OH(H ₂ O) ₃] [–]	β_{10221}	6.08 ± 0.04
4	[Fe(HSal) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₃] ^{3–}	β_{10222}	22.47 ± 0.05
5	[Fe ^{III} Fe ^{II} (HSal) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺	β_{11222}	13.89 ± 0.03
6	[FeHSal(H ₂ O) ₅] ⁺	β_{01110}	0.018 ± 0.01
7	[Fe(HSal)(OH)(H ₂ O) ₄] ⁰	β_{01111}	6.28 ± 0.03
8	[Fe ^{II} Fe ^{III} (HSal) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺	β_{11222}	13.89 ± 0.03

Таблица 8. Модельные параметры координационных соединений Fe(II) системы Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O при температуре 298.16 K, $I = 1.0$ моль/л; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$ и $C_L = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

№ п/п	pH*	Состав комплексов	α , %	pH
1	1.5–7.5	[FeHSal(H ₂ O) ₅] ⁺	62.97	5.5
2	3.5–8.0	[Fe(HSal)(OH)(H ₂ O) ₄] ⁰	74.34	6.5
3	6.5–9.5	[Fe ^{II} Fe ^{III} (HSal) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺	99.83	9.0

* Область существования комплексов по pH, α – максимальная степень накопления.

Таблица 9. Модельные параметры координационных соединений Fe(III) системы Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O при температуре 298.16 К, $I = 1.0$; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$ и $C_L = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

№ п/п	pH*	Состав комплексов	α , %	pH
1	0.5–6.0	$[\text{FeHSal}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$	40.38	2.0
2	1.0–8.0	$[\text{Fe}(\text{HSal})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	38.45	5.0
3	2.0–8.0	$[\text{Fe}(\text{HSal})_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3]^-$	61.18	5.0
4	4.0–9.5	$[\text{Fe}(\text{HSal})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{3-}$	93.14	7.5
5	6.5–9.5	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HSal})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^+$	99.83	9.5

и восстановленной (α_{qpslk}^r) форм металла согласно общим уравнениям:

$$\alpha_{\text{qpslk}}^0 = [\text{M}_q\text{M}_p\text{H}_s\text{L}(\text{OH})_k]^{q+} / \sum_1^q \sum_0^p \sum_0^s \sum_0^l \times$$

$$\times \sum_0^k qp\beta_{\text{qpslk}}^{1/q} G_{\text{qpslk}}^{(q-1)/q} [\text{H}_{b-n}\text{L}^{n-}]^{1/q} \times$$

$$\times h^{-k/q} [\text{M}^{(z-e)+}]^{q/p} / [\text{M}^{z+}]^{p/q},$$

$$\alpha_{\text{qpslk}}^r = [\text{M}_q\text{M}_p\text{H}_s\text{L}(\text{OH})_k]^{(q-1)+} / \sum_0^q \sum_1^p \sum_0^s \sum_0^l \times$$

$$\times \sum_0^k pq\beta_{\text{qpslk}}^{1/p} G_{\text{qpslk}}^{(p-1)/p} [\text{H}_{b-n}\text{L}^{n-}]^{1/p} \times$$

$$\times h^{-k/p} [\text{M}^{z+}]^{p/q} / [\text{M}^{(z-e)+}]^{q/p}.$$

По степеням накопления комплексов построены диаграммы их распределения по шкале pH (рис. 3 и 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные результаты показывают, что в изученной системе при указанных температуре, ионной силе раствора и концентрационных параметрах на сульфатном фоне образуются координационные соединения следующего состава:

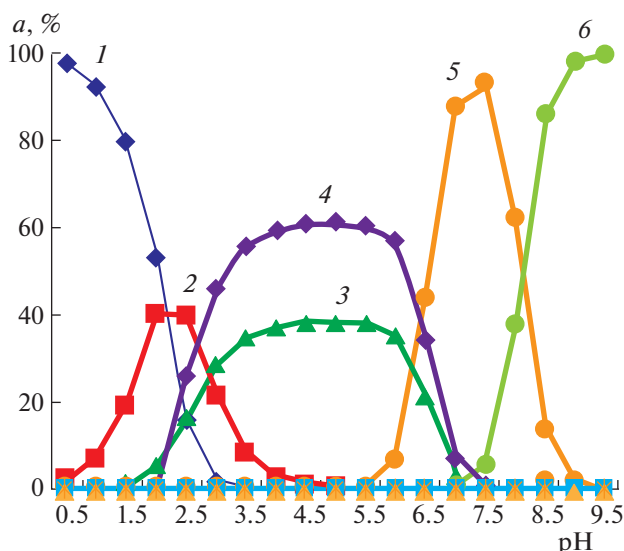
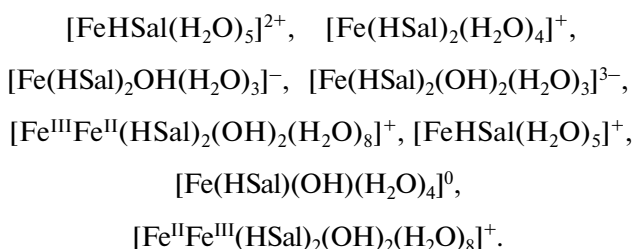


Рис. 3. Зависимости степени накопления комплексов Fe(III) от pH для системы Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O при температуре 298.16 К, $I = 1.0$; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$, $C_L = 1 \times 10^{-3}$ моль/л; 1 – $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 2 – $[\text{FeHSal}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, 3 – $[\text{Fe}(\text{HSal})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, 4 – $[\text{Fe}(\text{HSal})_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, 5 – $[\text{Fe}(\text{HSal})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{3-}$, 6 – $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HSal})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^+$.

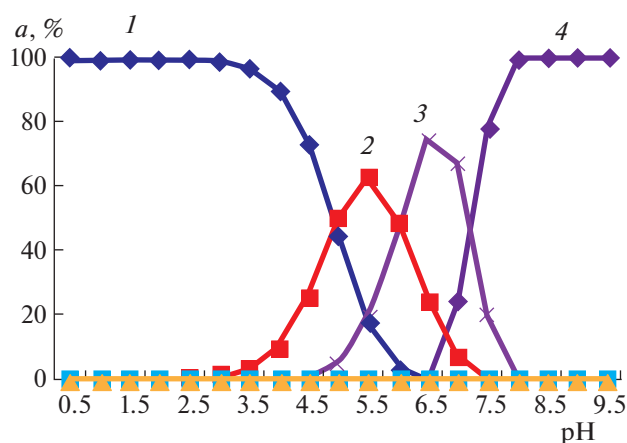


Рис. 4. Зависимости степени накопления комплексов Fe(II) от pH для системы Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O при температуре 298.16 К, $I = 1.0$; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$, $C_{\text{Sal}} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л; 1 – $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, 2 – $[\text{FeHSal}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, 3 – $[\text{Fe}(\text{HSal})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$, 4 – $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HSal})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^+$.

Первый комплекс трехвалентного железа $[\text{FeHSal}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ начинает формироваться в кислой области и существует в интервале pH от 0.5 до 6.0, где салициловая кислота в растворе доминирует в форме HSal^- . Из всех образующихся координационных соединений ее константа образования минимальная ($\lg \beta_{10110} = 2.95$), а максимальная степень накопления составляет всего 40.38%, поэтому при выделении этого комплекса из раствора в твердом виде выход продукта будет незначительным.

Второй комплекс образуется ступенчато вслед за первым и имеет состав $[\text{Fe}(\text{HSal})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, к центральному иону комплексообразователю присоединяются два лиганда. Он также имеет очень продолжительную область существования от pH 1.0 до 8.0 (7 единиц pH), константа его образования $\lg \beta_{10110} = 5.15$, он относительно первого комплекса прочнее, так как при присоединении двух лигандов вероятность образования прочных координационных соединений хелатного типа возрастает. Максимальная степень его накопления незначительная и составляет 38.45% при pH 5.0. При таких параметрах вести направленный синтез такого комплекса неэффективно, так как практический выход будет также незначительным.

Следующий комплекс $[\text{Fe}(\text{HSal})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ формируется при pH от 2.0 до 6.0 и существует в области 4.0 единицы pH. Смешанно-лигандные гидроксокомплексы железа с анионами других органических кислот обычно прочнее, чем гомолигандные. Указанное соединение также более устойчивое, чем два предыдущих комплекса, а $\lg \beta_{10221} = 6.08$. Такие комплексы имеют хелатное строение. Максимальная его степень накопления при pH 5.0 равна 61.16%. Это соединение удастся выделить в твердом состоянии, причем выход конечного продукта составляет чуть выше 54.0%.

Четвертое координационное соединение имеет состав $[\text{Fe}(\text{HSal})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{3-}$, оно начинает формироваться при pH 4.0 и существует до pH 9.5 (область доминирования 5.5 единицы pH), самый устойчивый салицилатный комплекс трехвалентного железа, $\lg \beta_{10222} = 22.47$. Максимальная степень его накопления также высока и составляет 93.14% в нейтральной среде при pH 7.5. Практика показывает, что направленный синтез комплекса с такими базисными показателями осуществим, при этом выход конечного продукта составляет выше 85%.

Гетеровалентное координационное соединение состава $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HSal})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^+$ образуется с возрастанием pH, в интервале 6.5–9.5. Этот комплекс наиболее устойчивый среди образующихся соединений в изученной системе,

$\lg \beta_{11222} = 13.89$, имеет самую высокую максимальную степень накопления 99.83% при pH 9.5. Выделение этого соединения в твердом виде не представляет трудностей, так как высокие устойчивость и степень накопления позволяют без трудностей осуществить синтез.

Координационные соединения двухвалентного железа, кроме гетеровалентного, о котором шла речь выше, формируются после pH 2.0. Они имеют состав $[\text{FeHSal}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ и $[\text{Fe}(\text{HSal})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$, второе из них более прочное $\lg \beta_{01111} = 6.28$ (для первого $\lg \beta_{01110} = 0.018$). Эти комплексы имеют достаточно высокие значения максимальных степеней накопления (62.97 и 74.34%) почти в нейтральной среде, но выделение их из раствора затруднительно, вследствие процесса окисления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крисс Е.Е. Координационные соединения металлов в медицине / Под ред. Е.Е. Крисс. Киев: Наукова думка, 1986. 215 с.
2. Ребров В.Г., Громова О.А. Витамины, макро- и микроэлементы. М.: Гэотар Мед, 2008. 957 с.
3. Горинчой В.В., Туртэ К.И., Симонов Ю.А. и др. // Коорд. химия. 2009. Т. 35. № 4. С. 283.
4. Горинчой В.В., Симонов Ю.А., Шова С.Г. и др. // Журн. структурн. химии. 2009. Т. 50. № 6. С. 1196.
5. Мирсайязнова С.А., Амиров Р.Р., Ибрагимова З.З. и др. // Ученые записки Казанск. гос. ун-та. Естественные науки. 2007. Т. 149. № 4. С. 55.
6. Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А., Ибрагимова З.З. // Коллоидн. журн. 1998. Т. 60. № 4. С. 437.
7. Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А., Ибрагимова З.З. // Там же. 1998. Т. 60. № 3. С. 293.
8. Корнев В.И., Микрюкова М.А. // Вестн. Удмуртск. ун-та. 2006. № 8. С. 163.
9. Белякова Л.А., Варварин А.М., Ляшенко Д.Ю. и др. // Коллоидн. журн. 2007. Т. 69. № 5. С. 586.
10. Rahimova M.M., Yusufov N.S., Nurmatov T.M. et al. // Amer. J. Chem. 2013. V. 3. № 2. March. P. 23.
11. Рахимова М.М. Комплексообразование ионов Fe, Co, Mn и Cu с одно- и многоосновными органическими кислотами, нейтральными лигандами в водных растворах: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Душанбе: Эр-граф, 2013. 32 с.
12. Рахимова М.М., Нурматов Т.М., Юсупов З.Н. // Вестн. ТГУ. Душанбе. 1991. № 4. С. 17.
13. Никольский Б.П., Пальчевский В.В., Пендин А.А., Якубов Х.М. Оксрeдметрия. Л.: Химия, 1975. 303 с.
14. Захарьевский М.С. Оксрeдметрия. Л.: Химия, 1967. 118 с.

15. *Якубов Х.М.* Применение оксрeдметрии к изучению комплексообразования. Душанбе: Дониш, 1966. 121 с.
16. *Никольский Б.П., Пальчевский В.В., Якубов Х.М.* Краткие сообщения о применении метода окислительного потенциала к изучению комплексообразования в водных растворах. Л.: ЛГУ, 1964. С. 203–243.
17. *Никольский Б.П., Пальчевский В.В.* Протолитические процессы в обратимых окислительно-восстановительных системах: Сб. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах. Душанбе: ТГУ. Вып. II. С. 89–107.
18. Патент РТ № TJ 295. Способ определения состава и констант образования координационных соединений / З.Н. Юсупов // Заявка № 97000501. Оpub. в бюлл. № 21. 2001 г.
19. *Юсупов З.Н.* Координационные соединения некоторых 3d-переходных элементов с биоактивными лигандами: дис. ...докт. хим. наук. Душанбе, 1998. 330 с.

КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ ГЛИКОЗИЛ-ГЛИКОЗНЫХ СВЯЗЕЙ ДИСАХАРИДОВ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

© 2023 г. М. А. Кушнер^{a,*}, Т. С. Селиверстова^a, Л. Г. Матусевич^a

^aБелорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

*e-mail: makushner@yandex.ru; makushner@yandex.by

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.

После доработки 17.09.2022 г.

Принята к публикации 19.09.2022 г.

Определены кинетические параметры (константы скорости, энергии и энтропии активации) реакций кислотно-каталитического гидролиза восстанавливающих дисахаридов целлобиозы и лактозы в широком диапазоне составов смесей воды с органическими растворителями (диоксаном, ацетоном, ДМСО и уксусной кислотой). Показано, что увеличение содержания органического растворителя по-разному ускоряет реакции гидролиза гликозидной связи. Обсуждено влияние растворителей на скорость и механизм изученной реакции на основе сольватационных представлений.

Ключевые слова: целлобиоза, лактоза, кислотный гидролиз, влияние растворителя

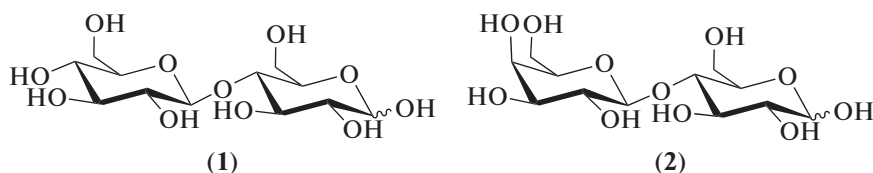
DOI: 10.31857/S0044453723030160, **EDN:** DXSSCY

Гликозидная связь — элемент структуры большинства низкомолекулярных природных соединений и практически всех биологических олигомеров и полимеров. Присутствие и расщепление именно гликозидных связей определяющим образом влияет как на существование и функционирование многообразных вариантов живой природы, так и на результат промышленных способов выделения и переработки природного растительного и животного сырья с целью получения целлюлозы, натуральных волокон, лекарственных и биологически активных соединений, продуктов питания, биотоплива и т.д. Изучение реакций гидролиза связей молекул углеводов с агликонами различной природы не теряет своей актуальности и ведется достаточно постоянно и активно [1–3]. При этом сложность проблем, связанных с расщеплением гликозидных связей, очевидно, не уместается в рамках химии углеводов, во-первых; и, во-вторых, в литературе практически отсутствуют результаты исследований влияния состава смешанных водно-органических растворителей на скорость и механизм гидролиза

гликозидной связи, что и послужило целью данного исследования. Известно, что применение смешанных растворителей может открывать новые возможности для повышения избирательности целого ряда многочисленных путей и методов переработки натурального сырья и более эффективной и целенаправленной их реализации [4–7]. Между тем, как показано нами при исследовании влияния состава водно-органических растворителей на кислотный гидролиз бензилэфирных связей [8], изменение содержания органического растворителя не только вызывает изменение скорости гидролиза, но и приводит к изменению механизма таких реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами исследовано влияние органических растворителей (диоксана, ДМСО, ацетона и уксусной кислоты) на скорость и механизм кислотного гидролиза β -D-глюкопиранозил(1 $\rightarrow$ 4)-D-глюкопиранозы (целлобиозы) (1) и β -D-галактопиранозил(1 $\rightarrow$ 4)-D-глюкопиранозы (лактозы) (2):



Кислотно-катализируемый гидролиз дисахаридов осуществляли в смесях органический растворитель—вода переменного состава в диапазоне температур 35–90°C, в качестве катализатора использовали HCl или H₂SO₄.

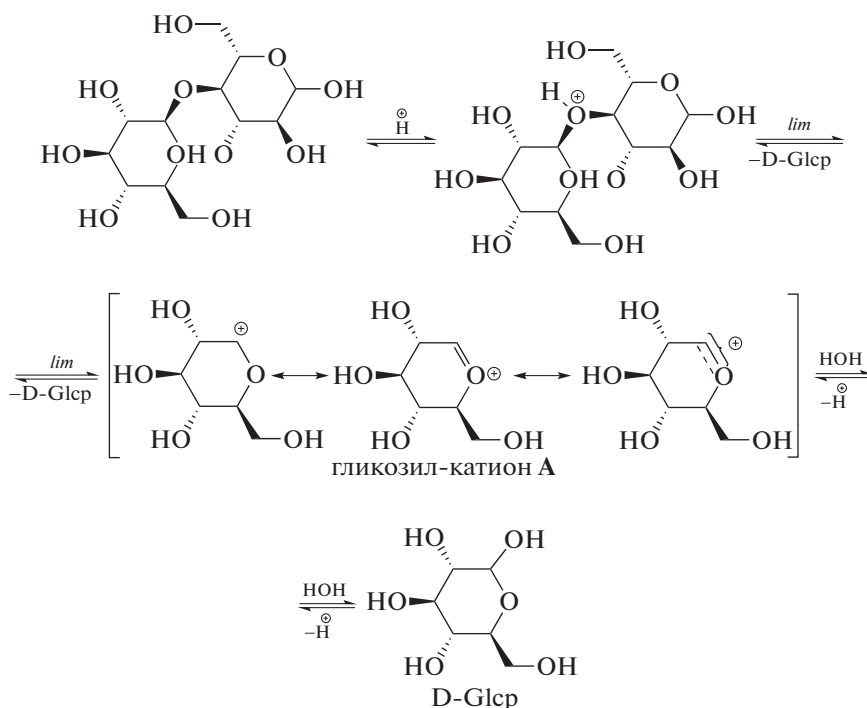
Для исследований кинетики гидролиза использовали целлобиозу и лактозу марки “ч.”, глюкозу марки “х.ч.”. Диоксан очищали согласно [9], ДМСО перегоняли под вакуумом, ацетон марки “ч.д.а.” и ледяную уксусную кислоту использовали без дополнительной очистки.

Кинетические исследования по определению констант скоростей реакций проводили ампульным методом. Из полученных зависимостей концентрации продуктов реакции от времени были построены кинетические кривые и их полулогарифмические анаморфозы в соответствии с уравнением реакции первого порядка, удовлетворительно описывающим кинетику данных реакций. Пробы с реакционной смесью выдерживали в запаянных ампулах в термостате. Через определенные промежутки времени ампулы охлаждали, вскрывали и определяли содержание моносахаридов (глюкозы и галактозы) по реакции с *o*-толуидиновым реагентом спектрофотометрически при длине волны 630 нм [10]. При этом для расчета текущей концентрации восстанавливающего дисахарида учитывали, что целлобиоза и лактоза также дают окрашенные соединения при взаимодействии с *o*-толуидиновым реагентом. Поэтому использовали уравнение: $c_{\text{дс}} = D - 2\epsilon_{\text{мс}}c_{0\text{дс}}/\epsilon_{\text{дс}} -$

$-2\epsilon_{\text{мс}}$, где D — оптическая плотность раствора при длине волны 630 нм; $c_{0\text{дс}}$ — исходная концентрация целлобиозы (лактозы); $\epsilon_{\text{мс}}$ и $\epsilon_{\text{дс}}$ — коэффициенты экстинкции моносахаридов и целлобиозы (лактозы), вычисленные по калибровочным графикам. Из полученных зависимостей концентрации продуктов реакции от времени были построены кинетические кривые и их полулогарифмические анаморфозы в соответствии с уравнением реакции первого порядка, удовлетворительно описывающим кинетику данных реакций.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кислотный гидролиз гликозидных связей может быть отнесен к одному из наиболее распространенных типов органических реакций — мономолекулярному нуклеофильному замещению у насыщенного атома углерода S_N1. Особенность реакций разрыва гликозидных связей в том, что расщеплению предшествует протонирование кислорода гликозидной связи с последующим расщеплением гликозил-гликозной связи и освобождением одной молекулы моносахарида. При этом на скоростьлимитирующей стадии реакции образуется сопряженный гликозил-катион А, который быстро взаимодействует с водой, и образуется вторая молекула соответствующего моносахарида. Так, кислотный гидролиз лактозы приводит к получению галактозы и глюкозы, а гидролиз целлобиозы приводит к получению глюкозы:



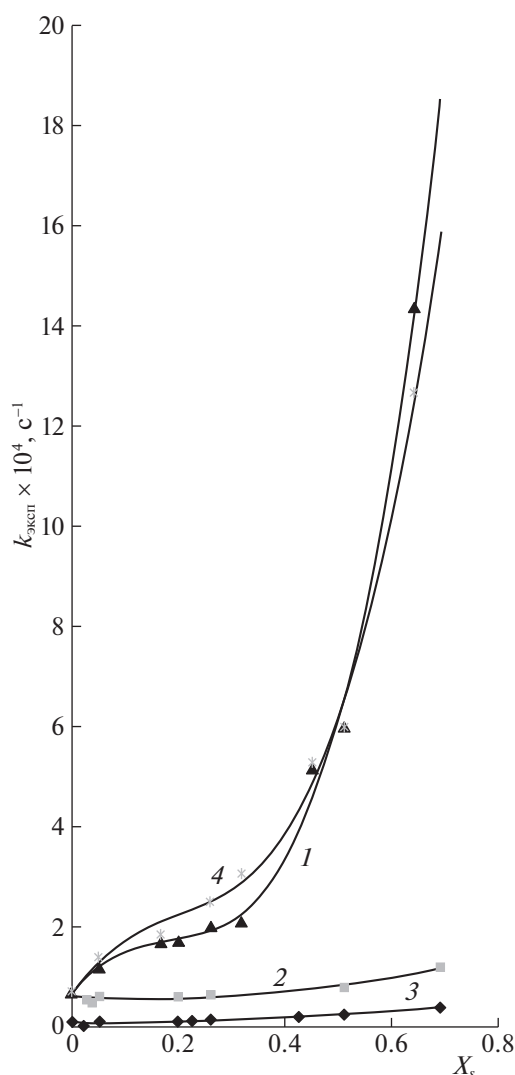


Рис. 1. Зависимости константы скорости гидролиза дисахаридов от состава смешанного растворителя, 90°C: 1 – 1, вода–диоксан, 0,2 н. HCl; 2 – 1, вода–ДМСО, 0,2 н. HCl; 3 – 1, вода–уксусная кислота, 0,1 н. H₂SO₄; 4 – 2, вода–диоксан, 0,2 н. HCl; X_s – концентрация апротонного растворителя, мол. доли.

Однако в отличие от других S_N -реакций изучению влияния растворителей на механизм гидролиза гликозидов уделялось недостаточно внимания, как и на механизм гидролиза малоактивных в таких реакциях других простых эфиров. Для исследования гидролиза дисахаридов нами использованы апротонные растворители различной полярности (ДМСО, ацетон, диоксан) и протонный растворитель уксусная кислота, которые широко используются при изучении многих типов реакций, а также представляют интерес для химической промышленности при разработке технологических процессов с участием гликозидных связей.

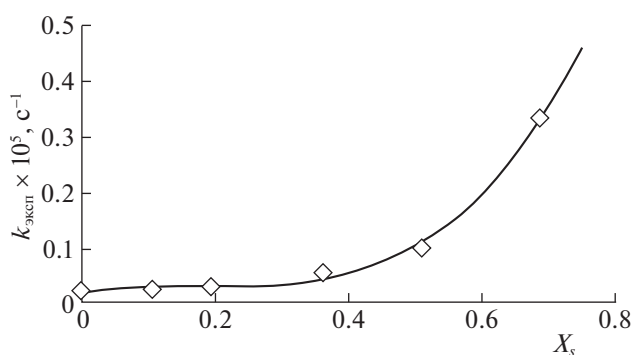


Рис. 2. Зависимость константы скорости кислотного гидролиза целлобиозы от состава смешанного растворителя вода–ацетон, 0,2 н HCl, 50°C.

На рис. 1 и 2 приведены зависимости константы скорости гидролиза дисахаридов 1 и 2 от состава смешанных растворителей. Как следует из приведенных данных, использованные растворители по-разному влияют на скорость гидролиза гликозил-гликозных связей. В то же время в растворителях с большим содержанием как апротонных растворителей, так и уксусной кислоты скорость расщепления гликозидной связи увеличивается. Причем в случае диоксана и ацетона скорость реакции возрастает существенно (в ≈ 20 раз) как для целлобиозы, так и для лактозы. Характер зависимости $k_{\text{эксп}}$ от концентрации растворителя (X_s , мол. доли) практически одинаков для обоих дисахаридов.

Полученные зависимости скорости гидролиза от состава водно-органического растворителя могут быть интерпретированы на основании сольватационных представлений. Характер зависимостей $k_{\text{эксп}}$ от концентрации растворителей с различной полярностью свидетельствует о значительном вкладе специфической (неэлектростатической) сольватации. Для оценки вклада таких эффектов среды как специфическая и неспецифическая сольватация реагирующих частиц, переходного состояния или уходящих групп нами построены зависимости $\ln k$ от полярности растворителя ($1/\epsilon$) (рис. 3).

Полученные зависимости характеризуются отклонениями от прямолинейности в области низких содержаний органического компонента растворителя. Наблюдаемые отклонения могут быть вызваны существенным вкладом специфической сольватации в рассматриваемых системах смешанных растворителей. Специфическая сольватация (образование водородных и (или) донорно-акцепторных связей) с реагирующими частицами в растворах воды с органическими растворителями тесно связана с изменением структурированности смешанного растворителя по сравнению с водой. В области небольших концентраций воды

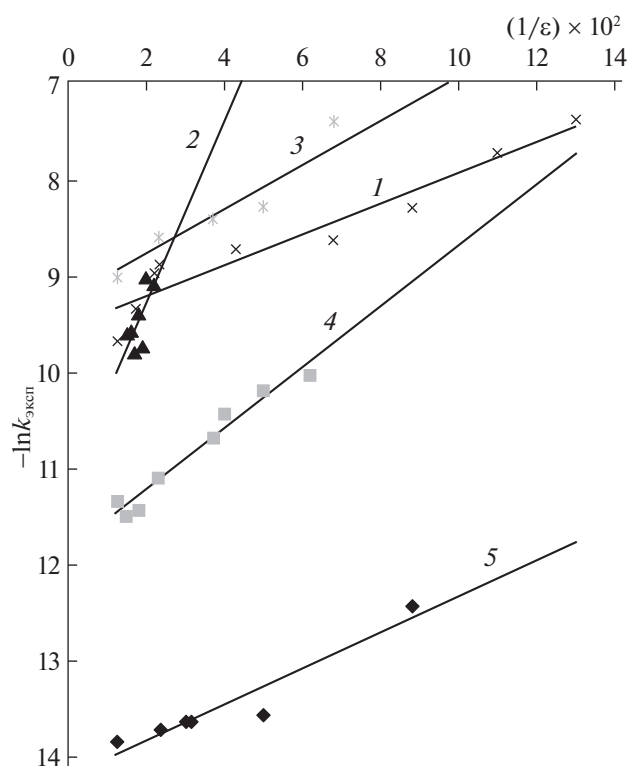


Рис. 3. Зависимости $\ln k$ от $1/\epsilon$ для гидролиза дисахаридов: 1 — целлобиоза, вода—диоксан; 2 — целлобиоза, вода—ДМСО; 3 — лактоза, вода—диоксан; 4 — целлобиоза, вода—уксусная кислота; 5 — целлобиоза, вода—ацетон.

эти зависимости практически линейны и имеют положительный наклон, что указывает на преобладание влияния электростатических взаимодействий в растворе, без существенного вклада специфической сольватации.

Для учета электростатических взаимодействий в растворе используются эмпирические зависимости константы скорости и диэлектрической проницаемости среды [11]. Для ион-дипольного взаимодействия, к которому может быть отнесен гидролиз гликозидной связи, эта зависимость описывается уравнением $\lg k_\epsilon = \lg k_{\epsilon=\infty} + [Z]e\mu/kTr^\# \epsilon$, где $k_{\epsilon=\infty}$ — константа скорости при бесконечно большом значении ϵ ; Z — число единиц заряда иона; e — заряд электрона; μ — дипольный момент воды; k — постоянная Больцмана; T — температура; $r^\#$ — расстояние максимального сближения реагирующих частиц в лимитирующем акте реакции (радиус активированного комплекса). В соответствии с данным уравнением, положительный наклон зависимостей подтверждает участие в лимитирующей стадии гидролиза

положительного иона во всем диапазоне составов смесей, что указывает на отсутствие влияния растворителя на механизм реакции.

Смешивание органических растворителей с водой, очевидно, приводит к изменению сил межмолекулярного взаимодействия в смеси. В отличие от индивидуальных компонентов таких смесей изменяется структурированность жидкостей, обусловленная преобразованием водородных связей между молекулами воды и органического компонента. Оценку сил межмолекулярных взаимодействий воды с органическими растворителями осуществляют на основе изучения энтальпий образования смешанного растворителя. Теплоты смешения для водно-органических систем определялись неоднократно [12, 13]. При этом во всем диапазоне составов смешанных растворителей имеются особые точки, в которых наблюдаются перегибы изотермы теплот смешения. Так, для водно-диоксановых смесей первая точка наблюдается при 0.12 мол. доли 1,4-диоксана, характеризующая экзотермический эффект смешения. Этот эффект объясняется упрочнением связей между молекулами воды за счет гидрофобного влияния молекул 1,4-диоксана. При 0.166 мол. доли 1,4-диоксана энтальпия смешения данных растворителей равна нулю. Максимальный эндотермический эффект смешения находится в области составов с 0.7–0.8 мол. доли 1,4-диоксана. Эндотермический эффект обусловлен наибольшим преобразованием структуры растворителя, вызванным полным разрывом водородных связей между молекулами воды и доминированием собственной структуры 1,4-диоксана, в которой отдельные молекулы воды заключены внутри кластеров, образованных органическим растворителем. Такой же вывод следует из анализа интегралов Кирквуда—Баффа для этой системы [14]. Необходимо отметить, что кластерная структура смеси диоксан—вода — одна из важных отличительных особенностей таких смесей. Эти особенности изменения структурированности смешанного растворителя находятся в полном соответствии с характером изменения скорости гидролиза дисахаридов в зависимости от содержания органического компонента в смеси. Подобные результаты получены авторами [15] при изучении влияния состава водно-ацетонового растворителя на сольволиз алкилгалогенидов (S_N1 -механизм).

Увеличение содержания ДМСО и уксусной кислоты не вызывает такого значительного ускорения расщепления гликозидной связи целлобиозы (в ~2 раза). Наблюдаемый результат, очевид-

но, показывает различие в структуре данных водно-органических растворителей, вызывающих специфические взаимодействия в реакционной среде.

ДМСО – протофильный растворитель, для которого характерно легкое разрушение собственной межмолекулярной структуры при смешении с протогенными веществами. Смешивание воды и ДМСО представляет собой сильно экзотермический процесс, протекающий с разрывом собственных ван-дер-ваальсовых связей данного растворителя и приводящий к созданию новых водородных связей, что влечет за собой образование новых структур с высокой степенью упорядоченности [14]. В области до 0.2 мол. доли ДМСО вода сохраняет собственную структуру, существующую за счет водородных связей. В системах с содержанием более 0.28 мол. доли ДМСО вода, главным образом, связана с двумя молекулами ДМСО с помощью новых водородных связей. Максимальные значения теплот смешения для данных смесей находятся в области 0.35 мол. доли органического компонента. Состав таких смесей примерно соответствует соотношению органический растворитель : вода 1 : 2. Молекулы ДМСО выступают акцепторами протона, образуя с водой локальные ассоциаты состава 1 : 2. В смесях вода–ДМСО выше данной области содержания ДМСО в бинарной смеси присутствуют разные структуры, с доминированием структур, характеризующихся большей долей свободных молекул воды [16]. Нами обнаружено повышение скорости гидролиза целлобиозы также при $X_S(\text{ДМСО})$ выше указанного значения.

Скорость кислотного гидролиза дисахарида в смесях воды с уксусной кислотой меньше, чем в случае водно-апротонных сред, что обусловлено использованием в качестве катализатора H_2SO_4 , каталитическая активность которой ниже, чем активность HCl [17]. В водных растворах уксусной кислоты наблюдается, как и в случае протофильного растворителя ДМСО, аналогичное изменение скорости реакции с возрастанием концентрации уксусной кислоты (рис. 1). Скорость реакции гидролиза целлобиозы при добавке к воде уксусной кислоты первоначально незначительно снижается, достигая минимального значения в области $X_S = 0.02$ мол. доли, затем до содержания уксусной кислоты 0.22 мол. доли скорость реакции остается приблизительно постоянной, после чего реакция ускоряется, однако не так существенно, как в случае смесей с 1,4-диоксаном и ацетоном. Однако известно, что уксусная кислота влияет на структуру воды незначительно. С учетом общепринятого механизма гидролиза гликозидной связи можно предположить, что уксусная

кислота, как ионизирующий растворитель, оказывает благоприятное влияние на скорость лимитирующей стадии – гетеролиз гликозидной связи и, тем самым, способствует ускорению реакции.

В кислотно-каталитических реакциях немаловажное значение имеет активность катализатора. Как растворитель вода способна влиять на кислотно-основные свойства и реакционную способность растворенных в них соединений. Варьирование состава растворителя приводит к изменению степени сольватации ионов катализирующей кислоты, что увеличивает либо уменьшает ее протонодонорную способность. Поскольку для рассматриваемого нами гидролиза гликозидной связи в лимитирующей стадии принимает участие протонированная форма субстрата, то скорость реакции будет зависеть от ее концентрации.

Как протонодонорный растворитель вода обладает большой способностью сольватировать катионы (ионы водорода) за счет образования водородных связей. Апротонные растворители, разрушая структурированность воды, снижают степень сольватации ионов водорода. Благодаря этому активность ионов водорода возрастает в смесях воды с апротонными растворителями, что и приводит к увеличению скорости реакции.

Тесная связь между сольватацией ионов водорода и их каталитической активностью подтверждается тем фактом, что изменение константы гидролиза дисахаридов от содержания диоксана хорошо согласуется с данными работы [18], в которой показано, что первые порции диоксана резко уменьшают свободную энтальпию сольватации ионов водорода (HCl) вплоть до $X_S = 0.15$ мол. доли. Далее это изменение происходит более плавно, и только после достижения 0.32 мол. доли энтальпия снова снижается. Характер зависимости $k = f(X_S)$ для смеси ДМСО–вода также находится в соответствии с изменением коэффициента активности ионов водорода (HCl) в этой системе [19]. Коэффициент активности сначала увеличивается очень медленно при добавлении ДМСО и только после $X_S = 0.3$ мол. доли наблюдается увеличение коэффициента активности. Эти данные коррелируют с приведенными выше значениями концентраций диоксана и ДМСО, при которых происходят изменения структурированности смешанного растворителя.

Для оценки эффектов среды на гидролиз гликозидов нами также получены зависимости $\ln k$ от X_S (рис. 4). Анализ полученных зависимостей позволяет сделать вывод о том, что наиболее характерный характер влияния специфической сольватации имеет место при использовании ДМСО, ацетона и уксусной кислоты, так как в этих случаях наблюдаются заметные отклонения от линейности. Напротив, линейность зависимо-

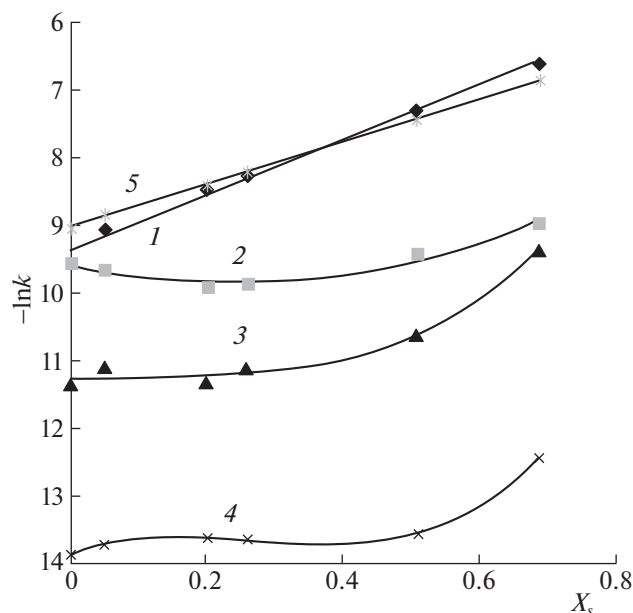


Рис. 4. Зависимость $\ln k$ от X_s для гидролиза дисахаридов: 1 – целлобиоза, вода–диоксан; 2 – целлобиоза, вода–ДМСО; 3 – целлобиоза, вода–уксусная кислота; 4 – целлобиоза, вода–ацетон; 5 – лактоза, вода–диоксан.

стей $\ln k = f(X_s)$ для гидролиза целлобиозы и лактозы в смесях воды и 1,4-диоксана указывает на большее преобладание неспецифических (электростатических) взаимодействий при осуществлении гидролиза гликозидных связей дисахаридов.

Кроме того, нами обнаружена линейная корреляция между логарифмом константы скорости кислотного гидролиза целлобиозы в смеси вода–диоксан и в смесях вода–ДМСО, вода–ацетон и вода–уксусная кислота при одинаковом содержании воды (рис. 5). Соблюдение такой зависимости указывает на единый механизм гидролиза гликозидной связи дисахарида в исследованном диапазоне состава смешанных растворителей – S_N1 -механизм.

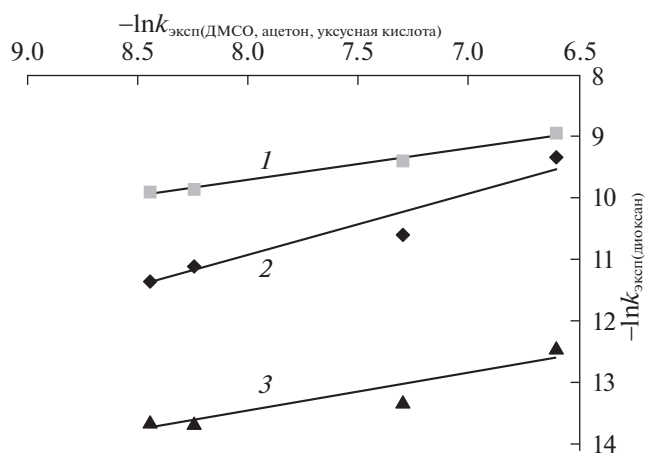


Рис. 5. Зависимости $\ln k_{(\text{диоксан})} = f(\lg k_{(\text{ДМСО, ацетон, уксусная кислота})})$ для кислотного гидролиза целлобиозы в водно-органических средах переменного состава: 1 – ДМСО; 2 – уксусная кислота; 3 – ацетон.

На основании кинетических измерений для различных составов смешанных растворителей и различных температур рассчитаны термодинамические активационные параметры изученных реакций кислотно-катализируемого гидролиза дисахарида целлобиозы – энтальпии и энтропии активации в воде и в смесях воды с органическим компонентом в соотношении 1 : 9 (табл. 1).

Полученные значения термодинамических параметров реакции кислотного гидролиза целлобиозы позволяют сделать вывод о механизме исследуемой реакции в смешанных растворителях. В смесях вода–апротонный растворитель и в смесях с уксусной кислотой получены сравнимые значения энтальпии и энтропии активации. Для данной реакции $\Delta S^\ddagger > 0$ как при гидролизе в воде, так и при гидролизе в водно-органических средах. Это свидетельствует о том, что добавка органического растворителя не вызывает изменения механизма реакции гидролиза гликозидной свя-

Таблица 1. Термодинамические активационные параметры реакций кислотно-каталитического гидролиза дисахаридов (X_s – концентрация органического растворителя)

Дисахарид	Органический растворитель	X_s , мол. доли	$\Delta E^\ddagger$, кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$, кДж/(моль К)
1	Вода	0	137	44
	Диоксан (0.2 н. HCl)	0.64	133	36
	ДМСО (0.2 н. HCl)	0.7	133	37
	Уксусная кислота (0.1 н. H ₂ SO ₄)	0.75	133	27
	Ацетон (0.2 н. HCl)	0.69	123	41
2	Диоксан (0.2 н. HCl)	0.64	133	56

зи. Полученные значения энергии активации гидролиза гликозидной связи дисахаридов согласуются с результатами определения энергии активации кислотного гидролиза полисахарида целлюлозы с использованием в качестве катализатора серной кислоты [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Книрель Ю.А., Науменко О.И., Севченкова С.Н. и др.* // Успехи химии. 2019. Т. 88. Вып. 4. С. 406. = label:RUSSIFN
<https://doi.org/10.1070/RCR4856?locant>
2. *Кучина Ю.А., Дубровин С.Ю., Коновалова И.Н.* // Рыбное хоз-во. 2009. № 4. С. 115.
3. *Бочков А.Ф., Афанасьев В.А., Заиков Г.Е.* Образование и расщепление гликозидных связей. М.: Наука, 1978. 180 с.
4. *Корольков И.И.* Перколяционный гидролиз растительного сырья. М.: Изд-во "Лесн. пром-сть". 1990. 272 с.
5. *Барбаш В.А.* // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2012. № 1. С. 27.
6. *Гермер Э.И.* // Лесной журнал. 2003. № 4. С. 99.
7. *Синицын А.П., Синицына О.А.* // Успехи биол. химии. 2021. Т. 61. С. 347.
8. *Селиверстова Т.С., Кушнер М.А., Матусевич Л.Г.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 2. С. 230.
<https://doi.org/10.31857/S0044453720020314>
9. *Денеи И.* Титрование в неводных средах. М.: Мир, 1971. 413 с.
10. *Усов А.И., Яроцкий С.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 4. С. 877.
11. *Амис Э.А.* Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. М.: Мир, 1968. 328 с.
12. *Богачев Н.А., Любичев Д.А., Никольский А.Б. и др.* // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 1. С. 3.
13. *Suzuki T., Fujisawa M., Takagi S. et al.* // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2006. V. 85. № 3. P. 545.
<https://doi.org/10.1007/s10973-006-7658-3>
14. *Guang Y., Masaaki W., Toshiyuki T.* // J. Mol. Liq. 2001. V. 94. P. 273. [https://doi.org/10.1016/S0167-7322\(01\)00275-6](https://doi.org/10.1016/S0167-7322(01)00275-6)
15. *Bunton C.A., Mhalo M.M., Moffatt J.N.* // J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 3639.
16. *Верстаков Е.С., Коробкова С.А., Носаева Т.А.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 4. С. 564.
17. *Wong D.B., Sokolowsky K.P., El-Barghouthi M.I. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 5479.
<https://doi.org/10.1021/jp301967e>
18. *Бакирова Г.А.* // Изв. НАН КР. 2010. № 2. С. 108.
19. *Гринева Н.Ф.* Термодинамика хлористого водорода и его кислотность в смесях диоксана с водой: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Харьков, 1974, 22 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДА НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА $\text{Co/MgAl}_2\text{O}_4$ КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ СО

© 2023 г. Г. В. Панкина^{a,*}, А. Н. Харланов^{a,**}, П. А. Чернавский^a

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, 119992, Россия

*e-mail: pankina5151@inbox.ru

**e-mail: kharl@kge.msu.ru

Поступила в редакцию 25.07.2022 г.

После доработки 25.07.2022 г.

Принята к публикации 08.08.2022 г.

Исследованы катализаторы $\text{Co/MgAl}_2\text{O}_4$, промотированные глюкозой с мольным соотношением Co/C , равным 16.5, 3.2 и 1.6 последовательным и совместным способами введения. Магнитным методом и методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО установлено, что увеличение содержания углерода в катализаторе способствует восстановлению кобальта, независимо от методики его введения. Методом ИК-спектроскопии показано, что основные центры адсорбции — катионы кобальта и металлический Со. В системах, полученных совместным нанесением, выявлен существенный вклад центров адсорбции, характерных для крупных частиц Со, причем центры адсорбции, связанные с Co^{2+} и $\text{Co}^{\delta+}$ структурно более однородны, чем связанные с металлическим Со.

Ключевые слова: глюкоза, Со-нанесенные катализаторы, адсорбция, промотирование, алюмо-магнетитовая шпинель, ИК-спектры, магнитный метод *in situ*

DOI: 10.31857/S0044453723030214, EDN: DXWYXV

Кобальтовые катализаторы наряду с железосодержащими катализаторами, нанесенными на оксидные носители, в частности, на шпинели, традиционно применяются в процессе гидрирования СО или синтезе Фишера–Тропша (СФТ). Отмечается их высокая активность, незначительная скорость реакции водяного сдвига и достаточное сопротивление к реакции дезактивации [1, 2]. Кобальтсодержащие катализаторы, нанесенные на высокопористые инертные носители, используют при селективном получении $\text{C}_2\text{--C}_4$ — алкенов, C^{5+} — углеводородов и жидких парафинов в процессе гидрирования СО (СФТ), где металлический кобальт выполняет роль активного центра [1–3]. Известно, что катализаторы СФТ должны отвечать основным требованиям, таким как оптимальный размер частиц кобальта, развитая удельная поверхность и высокая способность к восстановлению [1, 4].

Чтобы повысить дисперсность кобальта, используют различные приемы: например, оксид металла (прекурсор) осаждают на высокопористые носители со значительной удельной поверхностью, используя высококислотные соли нитратов кобальта, что обеспечивает высокое содержание прекурсора в катализаторе [4, 5]. Известно, что соосаждение нитратов кобальта с хелатообра-

зующими реагентами также существенно уменьшает размер частиц металлического кобальта [6–8]. Проводят замену лиганда H_2O в комплексе $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_2]$ на органический лиганд, формирующий многообразие хелатообразующих ионов Со вида $[\text{Co}(\text{ligand})(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{2+}$ посредством реакции комплексообразования с целью повышения дисперсности Со [6]. Китайские ученые изучали влияние координационных особенностей комплекса Co(II) — глицин на свойства катализатора Co/SiO_2 [7]. Отмечено, что глицин, эффективный хелатообразующий реагент, улучшает дисперсность кобальта и активность в СФТ при молярном соотношении глицин/ $\text{Co}^{2+} = 3$ в комплексе Co(3gly)/SiO_2 , причем, независимо от методики приготовления катализатора. Однако, для комплекса Co(3gly)/SiO_2 , приготовленного взаимодействием глицина с гидроксидом кобальта, характерны гомогенные более мелкие и стабильные наночастицы кобальта по сравнению с полученными по методике, согласно которой, глицин смешивали с раствором нитрата кобальта, а затем пропитывали силикагель [7, 8].

Влияние предварительного углеродного покрытия на диоксиде кремния в управлении структурой и характеристиками кобальтовых катализаторов СФТ исследовано в работе [9]. Обнаруже-

но, что покрытие углеродом SiO_2 привело к стабилизации высокодисперсного оксида кобальта с частичным восстановлением до металлического кобальта при термообработке в инертной атмосфере. Размер наночастиц оксида кобальта уменьшился с 10–15 до 5–6 нм по сравнению с обычным катализатором Co/SiO_2 , приготовленным без предварительного покрытия углеродом. Прокаливание на воздухе образцов, приготовленных с использованием углеродного покрытия, привело лишь к частичному увеличению размера наночастиц оксида кобальта до 7–8 нм и равномерному распределению частиц по размерам. Высокие каталитические характеристики наблюдались у кобальтовых катализаторов с высоким содержанием углерода. Капсулирование наночастиц кобальта углеродом считается основной причиной низкой активности катализаторов, содержащих тонкий углеродный слой. Последующее удаление углеродного слоя привело к повышению активности [10, 11].

Поверхностные свойства, в частности, адсорбционная способность катализатора оказывает заметное влияние на способность к восстановлению активной фазы катализатора и, как следствие, на каталитическую активность в процессе гидрирования CO .

В настоящей работе изучено влияние на адсорбционные свойства способов послойного промотирования глюкозой, как источника углерода, кобальтсодержащего катализатора на алюмо-магниевого шпинеля в качестве носителя. Сопоставлены данные по адсорбционным и восстановительным свойствам таких катализаторов, промотированных углеродом, магнитным методом *in situ* и методом ИК-спектроскопии адсорбированного CO .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Носителем Co -содержащих катализаторов, промотированных глюкозой $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (GL) послужила стехиометрическая алюмо-магниевого шпинель MgAl_2O_4 фирмы “SASOL Germany GmbH”, марки Puralox MG 30 Spinel (далее обозначаемая нами как S) с $S_{\text{уд}} = 23 \text{ м}^2/\text{г}$ фракции с размером частиц $< 0.08 \text{ мкм}$ [12].

Пропитку носителей проводили водным раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Количественное содержание глюкозы в пропиточном растворе определяли из условия формирования x молекулярных слоев глюкозы GL ($x = 0, 1, 5$ и 10) в составе катализатора. Расчет проводили с учетом шарообразной формы частицы глюкозы с заданным средним размером $d_{\text{ср}} = 0.7 \text{ нм}$ и величиной удельной поверхности шпинеля $S_{\text{уд}} = 23 \text{ м}^2/\text{г}$, определяли

поверхность 1 моля глюкозы и рассчитывали необходимое количество глюкозы для получения заданного количества монослоев на поверхности катализатора.

Готовили две серии катализаторов, различающиеся способом введения глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (GL) в состав катализатора: последовательное нанесение и совместное нанесение.

Для первой серии катализаторов носитель готовили следующим образом. Предварительно алюмо-магниевого шпинель пропитывали водным раствором глюкозы заданной концентрации. Смесь сушили в роторном испарителе в течение 4–5 ч, затем высушенные образцы помещали в кварцевый реактор с целью разложения глюкозы до углерода. Прокаливание проводили в муфельной печи с использованием контроллера температуры при 450°C в течение 3 ч в температурно-программированном режиме (скорость нагрева 7 К/мин) в атмосфере азота (скорость потока газа составляла 10 мл/с). Приготовленные таким образом носители затем пропитывали раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из расчета 3 мас. % Co с последующими процедурами сушки и прокаливания в описанных выше условиях. Катализаторы первой серии обозначали как $\text{Co}/(1)\text{GLS}$, $\text{Co}/(5)\text{GLS}$ и $\text{Co}/(10)\text{GLS}$.

Для второй серии катализаторов носитель MgAl_2O_4 сначала пропитывали смесью водных растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ заданной концентрации, сушили в роторном испарителе и прокаливали в описанном выше режиме. Катализаторы второй серии обозначали как $(\text{Co1GL})/\text{S}$, $(\text{Co5GL})/\text{S}$ и $(\text{Co10GL})/\text{S}$, соответственно.

Расчет показал, что мольное соотношение кобальта и углерода Co/C составляет 16.5 для образцов $\text{Co}/(1)\text{GLS}$ и $(\text{Co1GL})/\text{S}$, 3.2 — для образцов $\text{Co}/(5)\text{GLS}$ и $(\text{Co5GL})/\text{S}$, 1.6 — для образцов $\text{Co}/(10)\text{GLS}$ и $(\text{Co10GL})/\text{S}$.

Образцы тщательно измельчали в агатовой ступке до порошкообразного состояния и отбирали фракции с размером гранул $< 0.08 \text{ мм}$.

ИК-спектральное исследование

Инфракрасные спектры диффузного отражения (ИК ДО) регистрировали на ИК-фурье-спектрометре EQUINOX 55/S (Bruker). Порошкообразную фракцию исследуемого образца помещали в кварцевую ампулу с окошком из CaF_2 и прокаливали при температуре 400°C (1 ч на воздухе и 2 ч под вакуумом не ниже $5 \times 10^{-5} \text{ Торр}$). Газообразный CO очищали перепусканием через ловушку с жидким азотом и длительно выдерживали над прокаленным цеолитом. Дифференциальные спектры адсорбированного CO получали вычитанием фонового спектра из экспериментального спектра образца, содержащего адсорби-

рованный СО, с последующей коррекцией базовой линии в программе OPUS 6.0 (Bruker). Для улучшения качества спектров осуществляли цифровое вычитание шума.

Магнитометрические измерения *in situ*

Используемый магнитометрический метод включает температурно-программируемое восстановление в водороде (ТПВ) с одновременной регистрацией намагниченности (*in situ*) и магнитную гранулометрию (полевые зависимости). Образцы исследовали на оригинальном вибрационном магнитометре (лабораторная установка) в режиме *in situ* для измерения намагниченности ферромагнитных компонентов, образующихся в ходе химической реакции [13]. Кобальт обладает значительным магнитным моментом, что и обуславливает намагниченность образцов. В ходе протекающих процессов при изменении температуры во времени намагниченность (J) изменяется, что позволяет следить за динамикой процесса восстановления во времени (dJ/dT), где температура линейно зависит от времени.

Катализаторы массой 10–20 мг восстанавливали в токе H_2 при нагреве до температуры $600^\circ C$ и скорости нагрева 10 К/мин в измерительной ячейке вибрационного магнитометра. Ячейка вибрационного магнитометра представляла собой проточный кварцевый микрореактор объемом 0.3 см^3 , позволяющий изучать топахимические превращения в условиях *in situ* [13]. Исследуемый образец неподвижно фиксировали между двумя мембранами из пористого кварца, и при нагреве непрерывно с частотой 1 Гц регистрировали изменение намагниченности. Перед каждым экспериментом магнитометр калибровали по эталону – образцу Со марки “ос.ч.”. По достижении заданной температуры катализатор выдерживали в изотермическом режиме до постоянного значения намагниченности, свидетельствующей об окончании процесса восстановления. После восстановления образцы охлаждали в токе газа-восстановителя H_2 со скоростью 10 К/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Магнитометрический метод *in situ* применяли для определения размеров металлического Со (после восстановления в H_2), активного центра в реакции гидрирования СО, а также для выяснения влияния присутствия углерода на восстановительную способность кобальта. На основании этих данных рассчитывали размеры частиц прекурсора Co_3O_4 . При помощи метода магнитометрии можно охарактеризовать совокупность процессов, протекающих как на поверхности, так и в объеме катализатора.

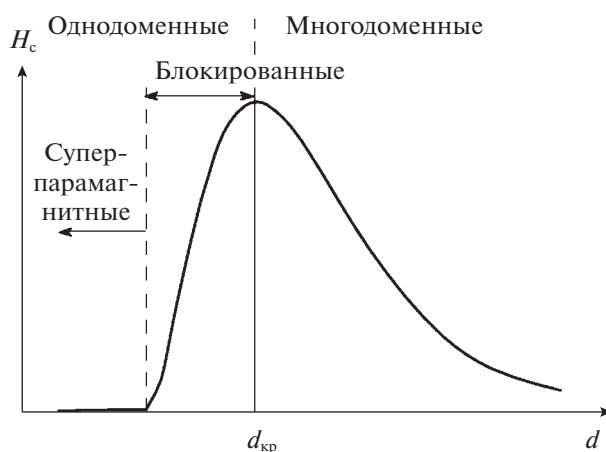


Рис. 1. Модельная зависимость коэрцитивной силы от размера частиц (d , нм) [16].

Метод гранулометрии применяли для определения магнитных характеристик систем. Для восстановленных катализаторов проводили измерения намагниченности J от H (величины магнитного поля) и определяли коэрцитивную силу H_c и остаточную намагниченность J_r . Величину магнитного поля H изменяли в диапазоне ± 8 кЭ. Намагниченность насыщения находили путем экстраполяции намагниченности к нулевому полю и, полагая намагниченность насыщения массивного Со равной 165 эл.магн.ед./г, рассчитывали концентрацию Со в восстановленном образце. Процедуру магнитной гранулометрии проводили по методике, приведенной в работе [13]. Предварительно проводили незначительное окисление исследуемого образца, после чего снова измеряли коэрцитивную силу. Коэрцитивная сила экстремально зависит от размера частиц Со [14], причем максимуму H_c отвечает $d = 20$ нм. При окислении эффективный размер частицы металла уменьшается, и, следовательно, следует рассматривать два случая изменения H_c . Рост H_c соответствует правой ветви зависимости H_c от d , а уменьшение H_c с уменьшением d соответствует левой ветви зависимости H_c от d (рис. 1).

При $d < 20$ нм частицы Со можно считать однодоменными [14], и для таких частиц справедливо отношение: $\gamma = 2J_r/J_s$, где J_r – остаточная намагниченность, J_s – намагниченность насыщения, а γ – доля не суперпарамагнитных частиц в системе [15]. Проведя измерения H_c при двух температурах, можно получить два значения $\gamma(T)$:

$$\gamma_1 = 1 - \int_{V(T_1)}^{V_{20}} F(V; \mu, \sigma) dV / \int_0^{V_{20}} F(V; \mu, \sigma) dV,$$

Таблица 1. Содержание, средние размеры частиц (d , нм) расчетные величины удельной поверхности (S , м²/г) и удельного объема (V , см³/г) Co и Co₃O₄

Катализатор	Co, мас. %	d_{Co}	S_{Co}	$V_{\text{Co}} \times 10^3$	$V_{\text{Co}_3\text{O}_4} \times 10^3$	$d_{\text{Co}_3\text{O}_4}$	$S_{\text{Co}_3\text{O}_4}$
Co/S	2.3	8.4	1.8	2.6	5.1	10.5	2.9
Co/(1)GLS	1.6	15	0.7	1.8	3.6	19	1.1
Co/(5)GLS	1.2	7.6	1.1	1.3	2.7	9.5	1.7
Co/(10)GLS	3	>20	—	3.4	6.7	>25	—
(Co1GL)/S	2	7.4	1.8	2.2	4.4	9	2.9
(Co5GL)/S	0.6	6.3	0.64	0.7	1.3	8	1
(Co10GL)/S	0.4	>20	—	0.4	0.9	>25	—

$$\gamma_2 = 1 - \int_{V(T_2)}^{V_{20}} F(V; \mu, \sigma) dV / \int_0^{V_{20}} F(V; \mu, \sigma) dV,$$

и полагая распределение частиц по размерам лог-нормальным [16], найти распределение частиц по размерам:

$$F(V; \mu, \sigma) = \frac{1}{V \sigma (2\pi)^{1/2}} \exp \left[-\frac{(\ln V - \mu)^2}{2\sigma^2} \right].$$

Удельную площадь поверхности Co и оксида Co₃O₄ рассчитывали по формуле:

$$S_{\text{уд}} = 6M/\rho d,$$

где M — соответствующая масса (г/г катализатора), ρ — плотности Co и Co₃O₄ соответственно, d — средние размеры частиц Co и Co₃O₄. В предположении о сферической форме частиц Co и Co₃O₄ рассчитаны средние размеры частиц, величины удельной поверхности и удельного объема.

В табл. 1 приведены полученные на основании магнитных измерений значения содержания металлического Co и средние размеры частиц Co в исследуемых образцах, а также рассчитанные удельные поверхности и объемы Co и Co₃O₄. Как видно из представленных данных, по мере повышения концентрации углерода сохраняется тенденция к уменьшению размера частиц как оксида кобальта, так и металлического кобальта. При этом их удельная поверхность увеличивается для способа последовательного нанесения, и, следовательно, можно ожидать увеличение и адсорбционной способности катализаторов. Для случая совместного нанесения, напротив, отмечено понижение значений удельной поверхности.

Для определения структурного и электронного состояния катионов и атомов кобальта на поверхности использовали метод ИК-спектроскопии адсорбированного СО в качестве молекулы-зонда. К сожалению, после восстановления в водород образцы сильно темнели, что делало невозможным использование метода ИК-спектроско-

пии, поэтому мы сравнили с состоянием поверхности катализаторов после термовакuumной обработки. При термовакuumной обработке происходит частичное восстановление поверхности и приповерхностного слоя. Мы полагаем, что закономерности изменения состояния кобальта при глубоком восстановлении в атмосфере водорода и частичном восстановлении приповерхностного слоя в условиях термовакuumной обработки схожи, и термовакuumная обработка отражает начальный этап восстановления кобальта в объеме.

На рис. 2 приведены разностные ИК-спектры СО, адсорбированного при комнатной температуре и давлениях СО 5, 20 и 50 Торр на катализаторе Co/S и катализаторах, полученных последовательным осаждением углерода и кобальта на шпинели. Как следует из рис. 2а, спектры адсорбированного при комнатной температуре на поверхности образца Co/S монооксида углерода образованы суперпозицией нескольких полос поглощения (пп). Группа перекрывающихся пп 2135, 2152–2153 и 2166 см^{−1} относится к карбонильным комплексам на катионах Co²⁺ в различном координационном окружении [17], а пп 2180–2181 см^{−1} — к комплексам с катионами Co³⁺ [18–21]. При этом согласно [18], пп 2152 см^{−1} соответствует комплексам СО с катионами Co²⁺, в координационную сферу которых входит кислородная вакансия. Интенсивная асимметричная пп 2070 см^{−1} может быть отнесена к комплексам СО с катионами Co^{δ+} ($\delta < 1$) [18–21]. Асимметрия этой пп указывает на то, что она соответствует неразрешенной суперпозиции с более низкочастотными полосами поглощения. Поглощение в области 1983–1995 см^{−1} относится к карбонильным комплексам с атомами Co⁰ [17].

Спектр СО, адсорбированного на образце Co/(1)GLS (рис. 3б), также образован суперпозицией трех групп полос поглощения. При этом заметим, что вклад пп, соответствующих комплек-

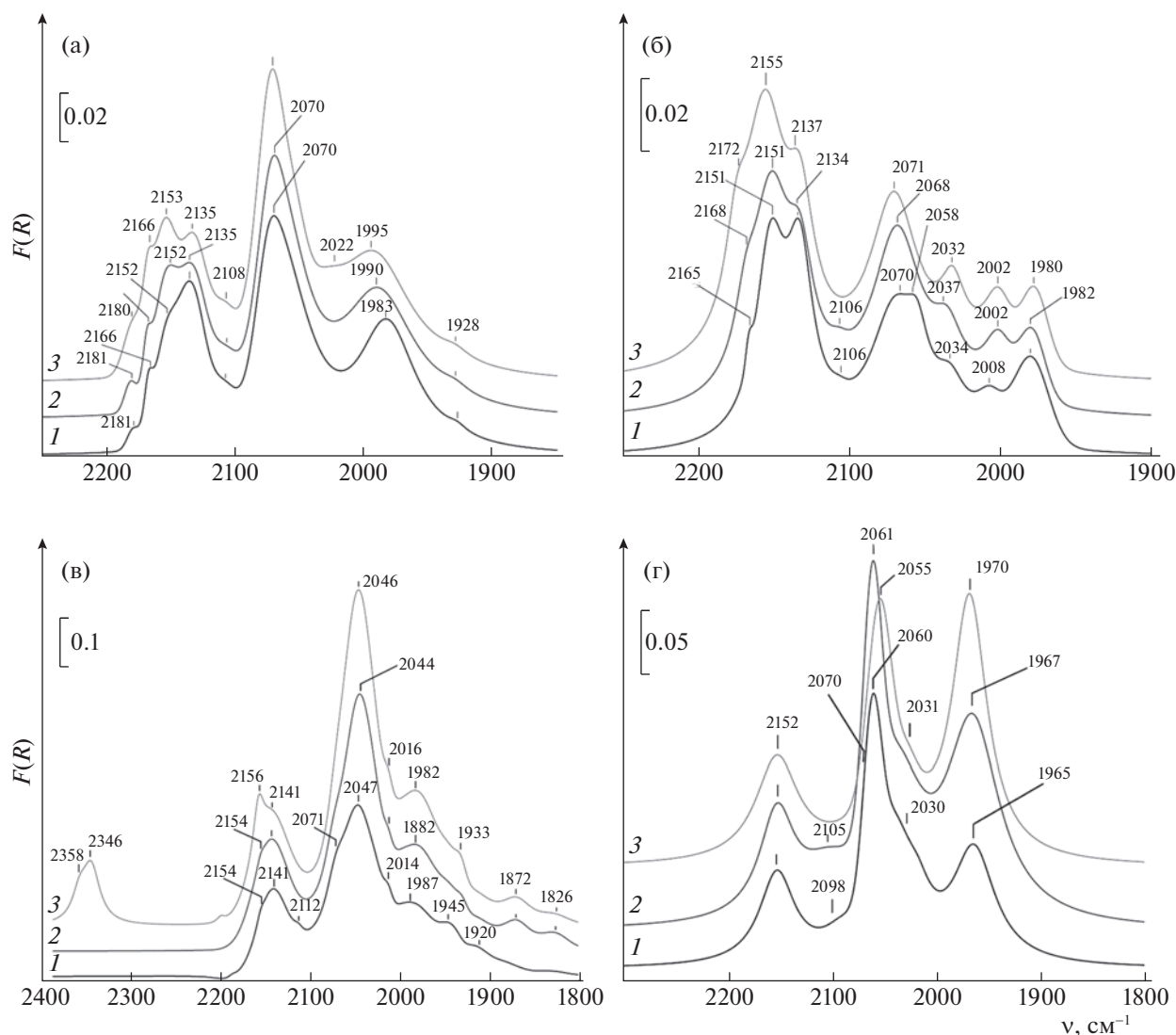


Рис. 2. Разностные ИК-спектры CO, адсорбированного при комнатной температуре на катализаторах: а – Co/MA, б – Co/(1)GLS, в – Co/(5)GLS, г – Co/(10)GLS; давление CO: 1 – 5, 2 – 20, 3 – 50 Торр.

сам с Co^{2+} (2165–2168, 2151–2155 и 2134–2137 cm^{-1}) существенно выше и по интенсивности превосходит суперпозицию пп 2070 и 2058 cm^{-1} , относимую к комплексам CO с $\text{Co}^{\delta+}$. В низкочастотной области спектра наблюдаются пп 1980–1982, 2002–2008 и 2032–2037 cm^{-1} . Как отмечено выше, пп 1980 cm^{-1} может быть отнесена к комплексам CO с атомами Co^0 . При этом предполагается [21], что эта частота соответствует комплексам с атомами кобальта на поверхности крупных частиц, а более высокочастотная пп при 2002–2008 cm^{-1} может быть отнесена к адсорбции CO на изолированных атомах кобальта. Действительно, данные табл. 1 показывают, что на восстановленных в водороде образцах размер частиц металлического

кобальта для Co/S составляет 8.4 нм и 15 нм – для Co/(1)GLS.

Природа пп 2032–2037 cm^{-1} может быть дискуссионной. Мы полагаем, что появление этой пп обусловлено присутствием углерода в составе катализатора, и она может соответствовать адсорбции CO на $\text{Co}^{\delta+}$ в составе карбида кобальта.

При увеличении концентрации углерода до концентрации, соответствующей Co/C = 3.2 (образец Co/(5)GLS, рис. 2в) заметно снижается вклад высокочастотных полос в диапазоне 2100–2170 cm^{-1} . При этом из спектра исчезают пп 2168–2172 и 2134–2137 cm^{-1} . Наблюдаемая суперпозиция образована преимущественно пп 2141 и 2154–2156 cm^{-1} с небольшим вкладом пп 2112 cm^{-1} . Доминирующей в спектре становится суперпозиция

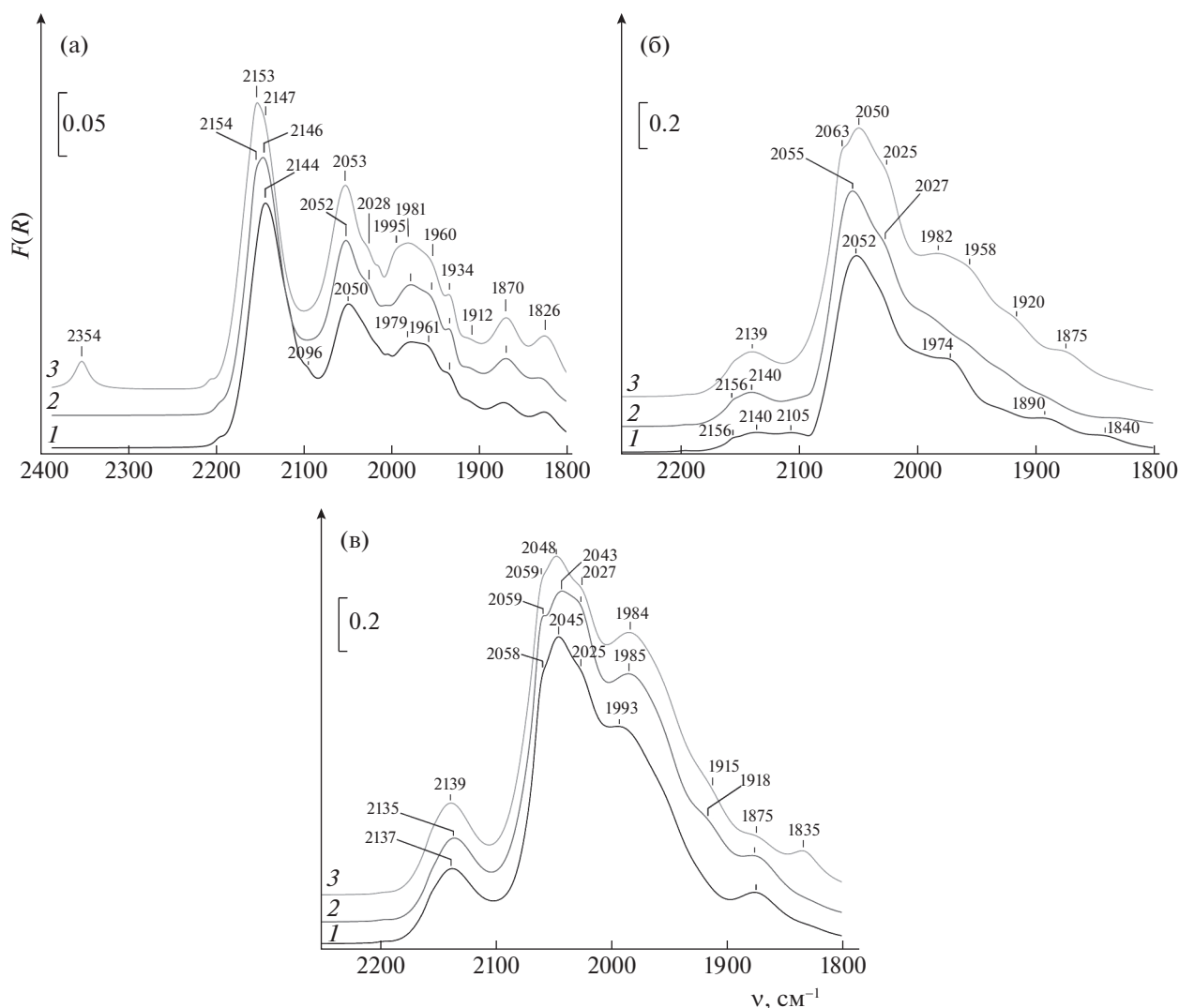


Рис. 3. Разностные ИК-спектры CO, адсорбированного при комнатной температуре на катализаторах: а – (Co1GL)/S, б – (Co5GL)/S, в – (Co10GL)/S; давление CO: 1 – 5, 2 – 20, 3 – 50 Торр.

пп 2044–2047 и 2071 см^{-1} , соответствующих комплексам CO с катионами $\text{Co}^{\delta+}$. В низкочастотной части спектра на эту интенсивную сложную пп накладываются пп с частотами 2014–2016 см^{-1} , соответствующая комплексам CO с изолированными атомами Co, а также пп 1982–1987 см^{-1} и новые пп 1933–1945, 1920, 1872, 1826 см^{-1} . Подобные полосы наблюдались авторами [17, 22, 23] при длительной выдержке Co_3O_4 в атмосфере CO и соответствуют комплексам CO с атомами кобальта, находящимися на частицах металлического кобальта или кластерах со структурой металла.

При восстановлении в водороде размер частиц Co для этого образца уменьшается до 7.6 нм по сравнению с образцом Co/(1)GLS – 15 нм (табл. 1).

При увеличении концентрации углерода до $\text{Co}/\text{C} = 1.6$ (образец Co/(10)GLS, рис. 2г) оптические характеристики образца существенно ухудшаются. Эксперимент показал, что, во-видимому, происходит “зауглероживание” поверхности образца, и поэтому после фильтрации шума информация о малоинтенсивных компонентах спектра оказывается утраченной. Видно, что соотношение вкладов комплексов CO с Co^{2+} (пп 2152 см^{-1}) и с $\text{Co}^{\delta+}$ (пп 2055–2061 см^{-1}) сравнимо с образцом Co/(5)GLS. Однако существенно возрастает вклад комплексов с атомами Co^0 на поверхности частиц металлического кобальта (пп 1965–1970 см^{-1}). Отмечается также вклад пп 2030 см^{-1} комплексов CO с изолированными атомами кобальта. Магнитным методом (табл. 1) по-

сле восстановления в водороде отмечено возрастание размера частиц Co до значений >20 нм.

Введение углерода в катализатор в концентрации, эквивалентной 1 монослою прекурсора (Co/C = 16.5), совместным нанесением с кобальтом (рис. 3а, образец (Co1GL)/S) также приводит к увеличению вклада комплексов CO с Co^{2+} по отношению к вкладу комплексов с $\text{Co}^{\delta+}$ в сравнении с образцом Co/S. Однако в отличие от образца Co/(1)GLS вклада пп 2165 и 2172 см^{-1} не отмечено. Максимум пп комплексов CO с $\text{Co}^{\delta+}$ отмечен при пп 2050–2053 см^{-1} , что ниже, чем для аналогичных пп образца, полученного последовательным нанесением Co/(1)GLS. Заметим также, что, если для образца Co/(1)GLS наблюдается суперпозиция пп 2058 и 2070 см^{-1} с доминированием пп 2070 см^{-1} при высоких давлениях CO, то в данном спектре пп при 2070 см^{-1} отсутствует. Таким образом, в спектре отсутствуют высокочастотные компоненты комплексов CO как с Co^{2+} , так и с $\text{Co}^{\delta+}$. В то же время в низкочастотной части спектра наблюдается больше полос, чем для аналогичного образца последовательного синтеза. Наблюдается суперпозиция пп 1995, 1979–1981 и 1960–1961 см^{-1} . Полосу при 1995 см^{-1} мы относим к комплексам CO с изолированными атомами Co, а все остальные из перечисленных — к взаимодействию с атомами на металлических частицах и кластерах со структурой металлической частицы. Кроме этого, заметен вклад пп 1934, 1912, 1870 и 1826 см^{-1} , аналогично спектру адсорбированного CO на образце Co/(5)GLS последовательного синтеза, т.е. центры адсорбции, связанные с Co^{2+} и $\text{Co}^{\delta+}$, структурно более однородны, чем связанные с атомами Co^0 .

В спектре CO, адсорбированном на (Co5GL)/S (рис. 3б) вклад пп комплексов с катионами Co^{2+} (суперпозиция полос 2156, 2139–2140 и 2105 см^{-1}) существенно ниже, чем для образца (Co1GL)/S и ниже, чем для аналогичного Co/(1)GLS, полученного последовательным введением глюкозы и кобальта. Доминируют в спектре пп 2050–2055 и 2063 см^{-1} комплексов CO с $\text{Co}^{\delta+}$. При этом вклад комплексов CO с Co^0 также существенен.

При увеличении концентрации углерода Co/C = 1.6 (образец (Co10GL)/S) спектр адсорбированного CO (рис. 3в) сравним со спектром CO, адсорбированного на образце (Co5GL)/S, однако в области ниже 2000 см^{-1} увеличивается вклад пп 1984 см^{-1} и пп с меньшими частотами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами сопоставлены данные, полученные обоими методами, и показано, что введение углерода в состав катализатора в количестве, эквивалентном 1 монослою прекурсора

(Co/C = 16.5), независимо от метода введения, приводит к существенно большему вкладу в спектр комплексов на катионах Co^{2+} по отношению к вкладу комплексов с катионами $\text{Co}^{\delta+}$. Следовательно, в присутствии углерода в таком малом количестве кобальт восстанавливается незначительно. Кроме того, наличие в спектре образца Co/(1)GLS пп 2002–2008 см^{-1} указывает на присутствие заметного количества изолированных атомов кобальта, тогда как в спектре образца (Co1GL)/S, полученного совместным нанесением, присутствуют преимущественно пп, характерные для комплексов с атомами кобальта в составе кластеров со структурой металла.

Увеличение концентрации углерода до эквивалентной пяти монослоям прекурсора (Co/C = 3.2), независимо от метода приготовления, приводит к существенному уменьшению вклада комплексов с катионами Co^{2+} и росту вкладов комплексов с катионами Co^+ и металлическим кобальтом. Следовательно, в этих системах кобальт восстанавливается легче, чем в случае системы без углерода и систем, содержащих углерод в концентрации 1 монослой прекурсора.

Отметим, что вклад комплексов с Co^0 в составе кластеров и металлической фазы на образце (Co5GL)/S больше, чем на системе Co/(5)GLS. Возможно, что кобальт в системе, полученной совместным введением с углеродом, обладает более высокой способностью к восстановлению.

При концентрации углерода, эквивалентной 10 монослоям прекурсора (Co/C = 1.6), вклад комплексов с металлическим кобальтом возрастает, что указывает на еще большую способность кобальта к восстановлению. Однако в системе Co/10GLS снижается вклад пп в диапазоне 2010–2030 см^{-1} , соответствующих комплексам CO с изолированными атомами кобальта. Вероятно, в данной системе произошла сегрегация кобальта в крупные частицы. Относительно малую интенсивность пп комплексов CO с катионами Co^{3+} мы объясняем восстановлением в условиях термовакуумной обработки Co_3O_4 в приповерхностном слое до CoO с образованием CO_2 [23–25].

Согласно полученным данным (как магнитным методом *in situ*, так и методом ИК-спектроскопии адсорбированного CO), увеличение содержания углерода способствует восстановлению кобальта независимо от способа его введения. Однако, из данных табл. 1 следует, что восстановление КТ, полученных последовательным промотированием углерода, эффективнее за счет процесса адсорбции.

Основными центрами адсорбции CO — катионы кобальта и металлический Co. В системах, полученных совместным нанесением, наблюдается существенный вклад центров адсорбции, харак-

терных для крупных частиц металлического Co. При этом центры адсорбции, связанные с Co^{2+} и $\text{Co}^{\delta+}$, как правило, более однородны, а связанные с Co^0 – разнородны. Магнитометрические данные в основном подтвердили результаты метода ИК-спектроскопии. Однако, следует учитывать, что полученные методом ИК-спектроскопии данные соответствуют начальному этапу восстановления в мягких условиях термовакuumной обработки и отражают процессы исключительно на поверхности и в приповерхностном слое катализаторов, в то время как данные метода магнитометрии способны отражать процессы, происходящие и в объеме системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1692.
2. Qi Z.Y., Chen L.N., Zhang S.C. et al. // Appl. Catal. A Gen. 2020. V. 602. P. 117701.
3. Zhang Q., Kang J., Wang Y. // ChemCatChem. 2010. V. 2. P. 1030.
4. Girardon J.S., Quinet G., Griboval-Cocstant A. et al. // J. Catal. 2007. V. 248. P. 143.
5. Shi L., Zeng C.Y., Lin Q.H. et al. // Catal. Today. 2014. V. 228. P. 206.
6. Jos van Dillen A., Terörde R.J.A.M., Lensveld D.J. et al. // J. Catal. 2003. V. 216. P. 257.
7. Qing-Qing Hao, Min Hu, Zhi-Xia Xie et al. // Catalysts. 2020. V. 10. P. 1295.
8. Machizuki T., Hara T., Koizumi N., Yamada M. // Appl. Catal. A. Gen. 2007. V. 317. P. 97.
9. Kang Cheng, Vijayanand Subramanianb, Alexandre Carvalho et al. // J. Catal. 2016. V. 337. P. 260.
10. Munnik P., de Jough P.E., de Jong K.P. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 7333.
11. den Breejen J.P., Sietsma J.R.A., Friedrich H. et al. // J. Catal. 2010. V. 270. P. 146.
12. Панкина Г.В., Харланов А.Н., Чернавский П.А. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 5. С. 651.
13. Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лукин В.В. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 6. С. 605.
14. Sort J., Surinach S., Munoz J.S. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1997. V. 68. P. 014421.
15. Barbier A., Tuel A., Arcon I. et al. // J. Catal. 2001. V. 200. P. 106.
16. Chernavskii P.A., Vei Chu, Khodakov A.Yu. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. № 6. P. 951.
17. Davydov A. Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces. Wiley, 2003. 668 p.
18. Jansson J., Palmqvist A.E.C., Fridell E. et al. // J. Catal. 2002. V. 211. P. 387.
19. Todorova S., Zhelyazkov V., Kadinov G. // React. Kinet. Catal. Lett. 1996. V. 57. № 1. P. 105.
20. Mergler Y.J., van Aalst A., van Delft J., and Nieuwenhuys B.E. // J. Catal. 1996. V. 161. P. 310.
21. Busca G., Guidetti R., Lorenzelli V. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990. V. 86. № 6. P. 989.
22. Чуонг Т.Т., Давыдов А.А. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 271.
23. Mergler Y.J., van Aalst A., van Delft J., Nieuwenhuys B.E. // J. Catal. 1996. V. 161. P. 310.
24. Busca G., Guidetti R., Lorenzelli V. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990. V. 86. № 6. P. 989.
25. Schonnenbeck M., Cappus D., Klinkmann J. et al. // Surf. Sci. 1996. V. 347. P. 337.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.8

КОМПЛЕКСЫ ВКЛЮЧЕНИЯ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА
С ФИНГОЛИМОДОМ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ
И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2023 г. А. А. Гарибян^a, Е. С. Делягина^{a,b}, М. Л. Антипова^a, Е. Г. Одинцова^a,
В. Е. Петренко^a, И. В. Терехова^{a,*}

^aИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

^bИвановский государственный университет, Иваново, Россия

*e-mail: ivt@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 01.08.2022 г.

После доработки 28.09.2022 г.

Принята к публикации 30.09.2022 г.

Впервые исследовано солюбилизирующее действие β -циклодекстрина по отношению к финголимоду — иммуносупрессанту нового поколения. Показано возможное повышение растворимости финголимоды в 20 раз за счет проникновения гидрофобного фрагмента молекулы лекарственного соединения в макроциклическую полость циклодекстрина. На основе данных ¹H ЯМР-спектроскопии и компьютерного моделирования предложена конфигурация образующихся комплексов включения. Рассчитаны константа устойчивости комплекса и энергия комплексообразования, рассмотрены процессы образования водородных связей между финголимодом и β -циклодекстрином.

Ключевые слова: циклодекстрин, финголимод, комплексообразование, солюбилизация

DOI: 10.31857/S0044453723030135, **EDN:** DXRADY

Финголимод (2-амино-2-[2-(4-октилфенил)этил]пропан-1,3-диол, FTY720, Gilenya, рис. 1) представляет собой синтетическое соединение на основе грибкового вторичного метаболита миреоцина [1]. FTY720 — мощный иммунодепрессант — одобрен в 2010 г. для лечения рассеянного склероза, который считается наиболее распространенным воспалительным заболеванием центральной нервной системы [2, 3]. Ингибируя выход лимфоцитов из лимфатических узлов в кровь и ЦНС, FTY720 связывается со сфингозин-1-фосфатными рецепторами, расположенными на лимфоцитах, и тем самым облегчает симптомы рассеянного склероза [4, 5]. FTY720 обладает высокой активностью и может быть также использован при лечении онкологических заболеваний [3]. FTY720 — эффективное противовоспалительное и антиоксидантное средство — подавляет выработку свободных радикалов кислорода, уменьшая фиброз миокарда и гибель кардиомиоцитов [6, 7]. Было отмечено развитие более легких симптомов протекания COVID-19 у больных, принимающих FTY720 [8, 9].

FTY720, использующийся в медицинской практике преимущественно перорально, плохо растворим в водных средах. Определено, что растворимость FTY720 в смеси этанол/фосфатный буфер (pH 7.2) состава 1 : 1 составляет 0.2 мг/мл, и

это значение достигается при растворении FTY720 сначала в этаноле с последующим добавлением буфера [10]. Поскольку FTY720 является основанием (pK = 7.82 [11]), его растворимость уменьшается с ростом pH. Гидрохлорид финголимоды свободно растворим в воде (более 100 мг/мл при 298.15 К) и в буферных растворах с pH 1.0, однако слабо растворим при pH 4.0 и практически нерастворим в фосфатном буферном растворе с pH 6.8 (менее 0.01 мг/мл при 298.15 К) [11]. Ввиду низкой растворимости системное применение FTY720 (≥ 0.5 мг каждые 24 ч [12]) ограничено из-за частых достаточно серьезных побочных эффектов [13].

Для повышения терапевтической активности и уменьшения токсичности FTY720 может быть предложено использование систем доставки лекарств. Как показал обзор литературы, количество таких исследований для FTY720 ограничено. В частности, авторами работ [14, 15] проведено инкапсулирование FTY720 в наночастицы на основе сополимера полимолочной и гликолевой кислот с целью достижения пролонгированного и pH-контролируемого высвобождения FTY720, а также улучшения показателей его цитотоксичности. Было показано, что FTY720, загруженный в липосомы, проявлял улучшенные фармакокинетические параметры и растворимость в водных

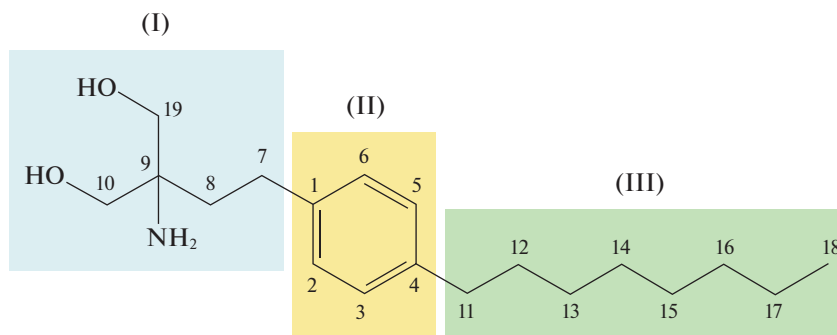


Рис. 1. Структурная формула финголимода.

средах [10]. Имобилизация FTY720 в наночастицы на основе сополимера гидроксибутирата и гидроксиалериата, иммобилизованного в матрикс, состоящий из замещенного альгината, способствовало замедленному высвобождению лекарства и повышению периода его полувыведения [16–18]. В настоящее время разработана чувствительная к pH система доставки FTY720 в виде наночастиц селена, покрытых фибрином шелка, с помощью которой осуществляется транспорт лекарства в опухоль, и, таким образом, повышается способность к уничтожению раковых клеток [19].

В данной работе в качестве солюбилизатора и молекулярного контейнера был предложен β -циклодекстрин (β -CD). Циклодекстрины — это циклические природные олигосахариды, состоящие из разного количества глюкопиранозных остатков, связанных α -D-1,4-гликозидными связями. β -CD содержит семь субъединиц глюкозы в макроцикле и имеет диаметр внутренней полости ≈ 6.6 Å, который подходит для образования комплексов включения с большим количеством органических соединений [20–22]. Циклодекстрины получают путем ферментативного расщепления крахмала, и они являются полностью биодоступными соединениями [23]. В настоящее время β -CD зарегистрирован в качестве пищевой добавки E459 и применяется в различных областях, в том числе и в фармацевтике для повышения растворимости плохо растворимых лекарственных соединений [24].

Цель настоящей работы состояла в выявлении солюбилизирующего действия и комплексобразующей способности β -CD по отношению к FTY720 в фосфатном буферном растворе, который используется для моделирования физиологических жидкостей (кровь, кишечник) и в котором FTY720 практически нерастворим [11]. Для оценки деталей межмолекулярного взаимодействия между FTY720 и β -CD, а также определения способа связывания, были проведены исследования молекулярной стыковки и молеку-

лярно-динамическое моделирование системы β -CD/FTY720.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерчески доступные гидрохлорид финголимода и β -циклодекстрин (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Стандартный буферный раствор, (фосфатный буфер, pH 6.8) готовили по общеизвестной методике ГОСТ 4919.2-77 (СТ СЭВ 808-77). Компоненты буферных растворов имели квалификацию “ч.д.а.”. Для приготовления растворов использовали свежеприготовленную бидистиллированную воду. Показатель pH буферного раствора контролировали с помощью pH-метра Five Easy (Mettler Toledo).

Для определения растворимости FTY720 использовали метод изотермического насыщения. Избыточное количество FTY720 суспензировали в 1 мл буферного раствора. Образцы встряхивали на шейкере (Eppendorf ThermoMixer) при постоянной температуре (298.15 K) в течение 3 суток для достижения равновесия. Далее образцы центрифугировали при 298.15 K (Thermo Scientific MicroCL 21 R) и анализировали спектрофотометрически (спектрофотометр Shimadzu UV-1800). Все измерения проводили трижды.

Для изучения стехиометрии комплексов β -CD/FTY720 использовали метод изомольных серий (метод Жоба) [25]. Исходные растворы β -CD и FTY720 одинаковой концентрации (7×10^{-4} M) смешивали в разных соотношениях таким образом, что суммарные молярные концентрации (β -CD + FTY720) поддерживались постоянными, а отношение молярных концентраций $R = [\text{FTY720}]/([\text{FTY720}] + [\beta\text{-CD}])$ изменялось от 0 до 1. УФ-спектроскопические измерения проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 при $\lambda = 272$ нм. На полученной зависимости интенсивности сигнала поглощения от параметра R точка экстремума соответствовала стехиометрии образующихся комплексов.

^1H ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Bruker-AV-500. Измерения проводили при постоянной температуре 298.15 К, которую поддерживали с помощью терморегулятора Bruker BVT-3000. Во всех ^1H ЯМР экспериментах использовали дейтерированную воду с содержанием дейтерия не менее 99.9%.

Оптимизацию молекулярной структуры β -циклодекстрина и финголимода проводили в рамках DFT с использованием функционала B3LYP [26, 27] и базисного набора 6-31G. Отсутствие мнимых частот колебаний подтвердило стационарный характер полученных структур. Расчеты проводили в программном комплексе Gaussian 16 [28].

Предварительный поиск оптимальной конфигурации комплекса включения β -CD/FTY720 выполняли с использованием метода молекулярного докинга, реализованного в программном пакете Autodock (версия 4.2) [29]. Затем проводили оптимизацию структуры комплекса методом DFT–B3LYP/6-31G и определяли заряды на атомах.

Далее методом молекулярной динамики выполняли моделирование раствора, содержащего комплекс включения. Моделирование проводили в NVT-ансамбле с использованием программного пакета GROMACS 2019.6 [30] с GPU-ускорителями, позволяющими выполнять высокопроизводительные параллельные вычисления. Постоянную температуру системы поддерживали термостатом Нозе–Хувера [31, 32]. Использовали периодические граничные условия. Интегрирование уравнений движения проводили по алгоритму Верле [33]. Модифицированный метод суммирования по Эвальду [34, 35] применяли для учета поправок дальнедействующих электростатических взаимодействий с радиусом отсечки 1.5 нм. Такой же радиус отсечки выбирали для ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Для фиксации длины связей использовали алгоритм LINCS [36].

Силовое поле β -CD и FTY720 создавали с помощью LigParGenServer [37–39]. Заряды брали из квантово-химического расчета комплекса включения. Молекулярная геометрия и параметры взаимодействия для воды соответствовали модели TIP4P в силовом поле OPLS-AA [40]. Подготавливали МД-ячейку, содержащую 5832 молекулы воды при температуре 298 К и плотности 0.997 г/см³. Ячейку минимизировали по энергии и уравнивали в течение 2 нс. На следующем этапе в ячейку с растворителем помещали оптимизированный комплекс включения. Одновременно корректировали длину ребра ячейки для сохранения заданной плотности. Процесс минимизации энергии составлял 10 нс. Для расчета свойств исследуемых систем получа-

ли траектории в течение 150 нс с шагом 1 фс. Анализ рассчитываемых траекторий проводили с помощью графической программы VMD [41].

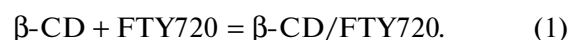
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Растворимость — одно из важных физико-химических свойств, определяющих биодоступность лекарственного соединения. Исследования растворимости FTY720 и возможности ее повышения проводили в фосфатном буферном растворе (pH 6.8), поскольку в данном буфере растворимость лекарства минимальна и, как было нами определено, не превышает 4×10^{-5} М (298.15 К).

Для повышения растворимости FTY720 было предложено использование β -CD. С этой целью растворимость FTY720 определяли в буферных растворах (pH 6.8) с переменным содержанием β -CD (0–0.14 М). Обнаружено, что растворимость FTY720 линейно возрастает с ростом концентрации β -CD (рис. 2). В присутствии максимально возможного количества β -CD (0.014 М) растворимость FTY720 повышается в 20 раз. Полученная фазовая диаграмма растворимости FTY720 линейна, и по классификации, предложенной Хигучи и Коннорсом [42], относится к A_L -типу, который характеризует образование водорастворимых комплексов β -CD/FTY720 преимущественно состава 1 : 1 [43]. Наклон диаграммы растворимости используется для определения стехиометрии и устойчивости комплексов. Установлено [43], что наклон диаграммы растворимости <1 соответствует образованию водорастворимых комплексов состава 1 : 1. В нашем случае наклон равен 0.06, что позволяет считать, что одна молекула β -CD связывается с одной молекулой FTY720.

Дополнительно стехиометрию комплексов определяли методом изомолярных серий (метод Жоба) [25]. Данный метод основан на определении отношения изомолярных концентраций реагирующих веществ, отвечающего максимальному выходу образующегося комплексного соединения. Кривая зависимости выхода комплекса от состава раствора характеризуется экстремальной точкой (рис. 3). Объемное соотношение компонентов изомолярных серий, относящееся к точке экстремума на данной кривой, соответствует стехиометрическому соотношению реагирующих веществ. На полученной кривой минимум был получен при $R = 0.5$, что подтверждает образование комплексов состава 1 : 1.

Процесс комплексообразования описывается уравнением:



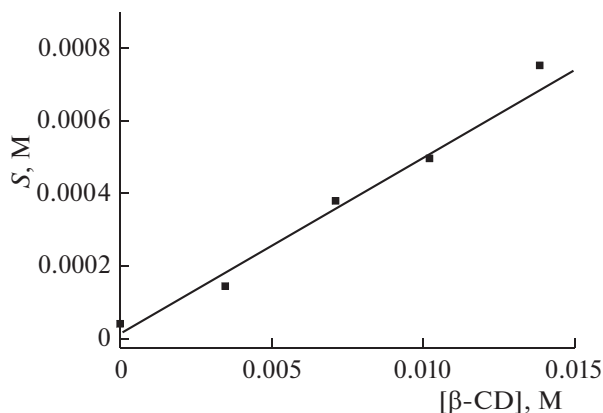


Рис. 2. Растворимость (S) FTY720 в присутствии β -CD в фосфатном буферном растворе (pH 6.8, $T = 298.15 \text{ K}$).

Константа равновесия процесса комплексообразования выражается как

$$K = \frac{[\beta\text{-CD}/\text{FTY720}]}{[\beta\text{-CD}][\text{FTY720}]} \quad (2)$$

и может быть рассчитана на основе фазовой диаграммы растворимости [43]:

$$K = \frac{\text{slope}}{S_0(1 - \text{slope})}, \quad (3)$$

где *slope* — наклон фазовой диаграммы, S_0 — растворимость чистого FTY720. Полученное значение константы устойчивости составило $1503 \pm \pm 100 \text{ M}^{-1}$. Обычно константы устойчивости 1 : 1 комплексов β -CD с различными органическими молекулами находятся в диапазоне $50\text{--}20000 \text{ M}^{-1}$ [44], на основании чего комплекс с FTY720 можно считать достаточно стабильным.

Для определения способа взаимодействия органических субстратов с циклодекстринами широко используется ^1H ЯМР-спектроскопия. Однако очень низкая растворимость FTY720 в фосфатном буферном растворе ограничила применение этого метода, и лишь качественные ^1H ЯМР-эксперименты были проведены в дейтерированной воде. На рис. 4а приведены фрагменты спектров β -CD без и с содержанием FTY720. Протоны β -CD: Н(2), Н(4) и Н(6) находятся на внешней поверхности молекулы макроцикла, в то время как протоны Н(3) и Н(5) расположены внутри макроциклической полости и чувствительны к образованию комплекса включения. Сравнительный анализ приведенных спектров показывает, что химические сдвиги протонов Н(3) и Н(5) заметно смещаются в сильное поле в присутствии FTY720, и этот факт указывает на проникновение FTY720 в полость макроцикла и образование комплексов включения β -CD/FTY720.

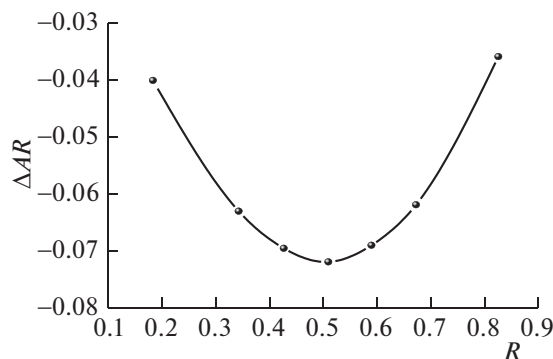


Рис. 3. График Жоба для комплексообразования FTY720 с β -CD в буферном растворе при pH 6.8 (298.15 K).

Для выявления центров комплексообразования FTY720 с β -CD были определены изменения химических сдвигов протонов лекарственного соединения ($\Delta\delta$), обусловленные присутствием β -CD:

$$\Delta\delta = \delta_{\beta\text{-CD}/\text{FTY720}} - \delta_{\text{FTY720}}. \quad (4)$$

Значения $\Delta\delta$ приведены на рис. 4б. Как видно, наибольшие изменения наблюдаются для протонов FTY720: Н2, Н3, Н5 и Н6, принадлежащих бензольному кольцу. Вероятно, именно этот фрагмент молекулы FTY720 как наиболее гидрофобный располагается в макроциклической полости. Полярный фрагмент молекулы FTY720 с NH_2 - и OH -группами располагается снаружи и потенциально может участвовать в образовании водородных связей с OH -группами, окружающими полость.

Для установления более точной конфигурации комплекса β -CD/FTY720 использовались методы компьютерного моделирования. На рис. 5 представлена в разных ракурсах конфигурация комплекса включения β -CD/FTY720, оптимизированная методом DFT-B3LYP/6-31G. Энергия связывания составляет -67.7 кДж/моль . Для комплекса включения характерно образование водородных связей через OH - и NH_2 -группы FTY720 и OH -группы обода β -CD.

Поведение комплекса включения в водном растворе было исследовано методом молекулярной динамики. Как известно, глубина полости циклодекстринов (расстояние между ободами) составляет 0.78 нм [45, 46], т.е. расстояние от центра полости циклодекстрина до ободов равно 0.39 нм . На рис. 6 представлено изменение расстояния $R_{\text{ц.м}}$ между центром масс молекулы FTY720 и центром полости β -CD в течение всего времени наблюдения (150 нс). Как можно видеть, $R_{\text{ц.м}}$ всегда было меньше 0.39 нм , т.е. центр масс молекулы-гостя постоянно находился в полости молекулы-хозяи-

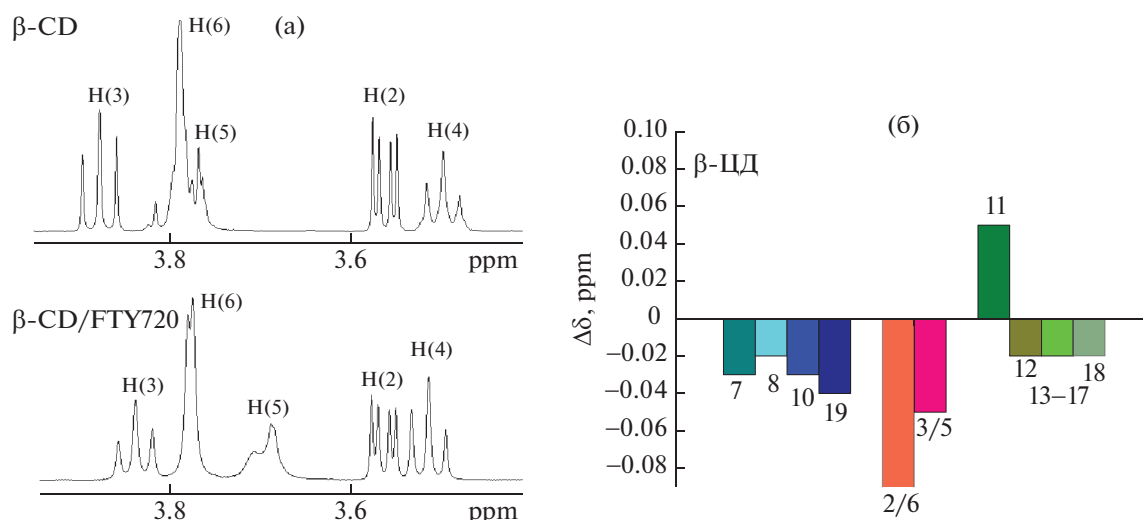


Рис. 4. Данные ^1H ЯМР для комплексообразования β -CD с FTY720 (D_2O , 298.15 K): а – фрагменты спектров чистого β -CD и β -CD в присутствии FTY720; б – изменения химических сдвигов протонов FTY720.

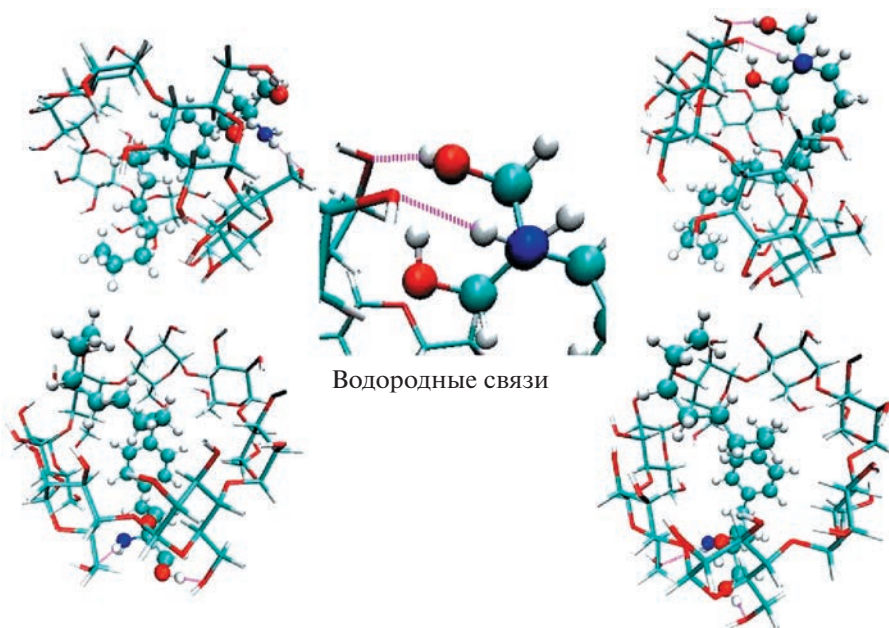


Рис. 5. Оптимизированная методом DFT–B3LYP/6-31G конфигурация комплекса β -CD/FTY720 (разные ракурсы, фиолетовым цветом обозначены водородные связи между β -CD и FTY720).

на, и комплекс включения не разрушился в водной среде.

Молекулу FTY720 можно условно разделить на три фрагмента: I – разветвленный заместитель, содержащий OH- и NH_2 -группы, II – бензольное кольцо, III – *n*-октильный радикал (рис. 1). Чтобы выяснить, насколько отдельные фрагменты молекулы FTY720, находящейся в полости β -CD, контактируют с водой (вододоступность этих фрагментов), мы построили атом-атомные функ-

ции радиального распределения (ФРР) $g(r)$ кислорода воды $\text{O}_\text{В}$ относительно атомов FTY720: атомов углерода $\text{C}_\text{Ф}(\text{I})$, $\text{C}_\text{Ф}(\text{II})$, $\text{C}_\text{Ф}(\text{III})$, принадлежащих отдельным фрагментам молекулы, атомов кислорода $\text{O}_\text{Ф}$ и азота $\text{N}_\text{Ф}$. Графики ФРР представлены на рис. 7.

Как можно видеть, высота всех пиков на ФРР, за исключением первого пика ФРР $\text{O}_\text{Ф}\text{O}_\text{В}$ (рис. 7а), меньше единицы. Это показывает, что в ближайшем окружении FTY720 значительно

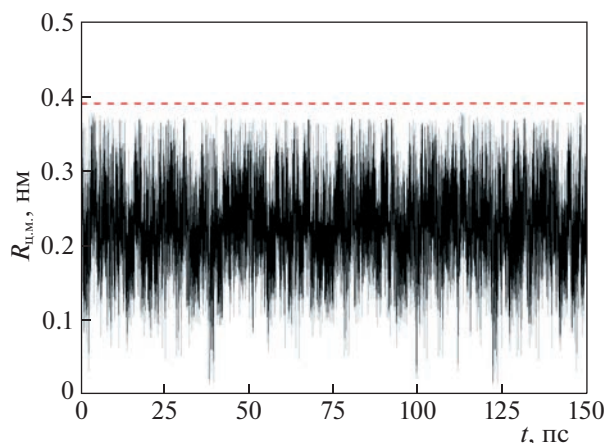


Рис. 6. Изменение расстояния $R_{\text{ц.м.}}$ между центром масс молекулы FTY720 и центром полости β -CD в течение наблюдения (t — время наблюдения).

меньше воды, чем в объеме раствора, и подтверждает, что молекула-гость находится в полости β -CD. В то же время ОН-группы FTY720 окружены молекулами воды, т.е. выходят за пределы полости. Основной пик на ФРР $N_{\text{Ф}}O_{\text{В}}$ расположен на 0.474 нм (рис. 7б), т.е. вклад в него дают молекулы воды, локализованные у ОН-групп FTY720 и наружного обода β -CD. Молекулам воды, находя-

щимся в окружении самой NH_2 -группы, соответствует предшествующее этому пику “плечо” в области 0.37–0.41 нм. Аналогично, на всех ФРР $C_{\text{Ф}}O_{\text{В}}$ (рис. 7в–7д) основной пик на расстоянии 0.47 нм и более обусловлен молекулами воды вокруг ОН-групп β -CD. Присутствие воды в ближайшем окружении углеродов финголимода характеризуют первый, более низкий пик на ФРР $C_{\text{Ф}}(I)O_{\text{В}}$ (рис. 7в) и “плечо” на ФРР $C_{\text{Ф}}(II)O_{\text{В}}$ и $C_{\text{Ф}}(III)O_{\text{В}}$ (рис. 7г, 7д).

Атомы бензольного кольца (фрагмент II) в наименьшей степени контактируют с водой, что мы видим из поведения ФРР $C_{\text{Ф}}(II)O_{\text{В}}$ (рис. 7г): пики на этой ФРР самые низкие. Перед слабовыраженным пиком выделяется “плечо” на 0.35–0.39 нм. Как следует из его малой высоты, вода вокруг бензольного кольца FTY720 присутствует в очень незначительном количестве.

Рисунок 7д характеризует распределение воды вокруг гидрофобного алкильного радикала FTY720 (фрагмент III). Этот фрагмент в полости циклодекстрина находится ближе к ободу, чем бензольное кольцо, поэтому более доступным для воды, о чем свидетельствуют более высокие “плечо” и пик (на 0.39–0.42 и 0.476 нм, соответственно).

В окружении атомов углерода, принадлежащих заместителю с полярными ОН- и NH_2 -группами (фрагмент I), локализовано значительно

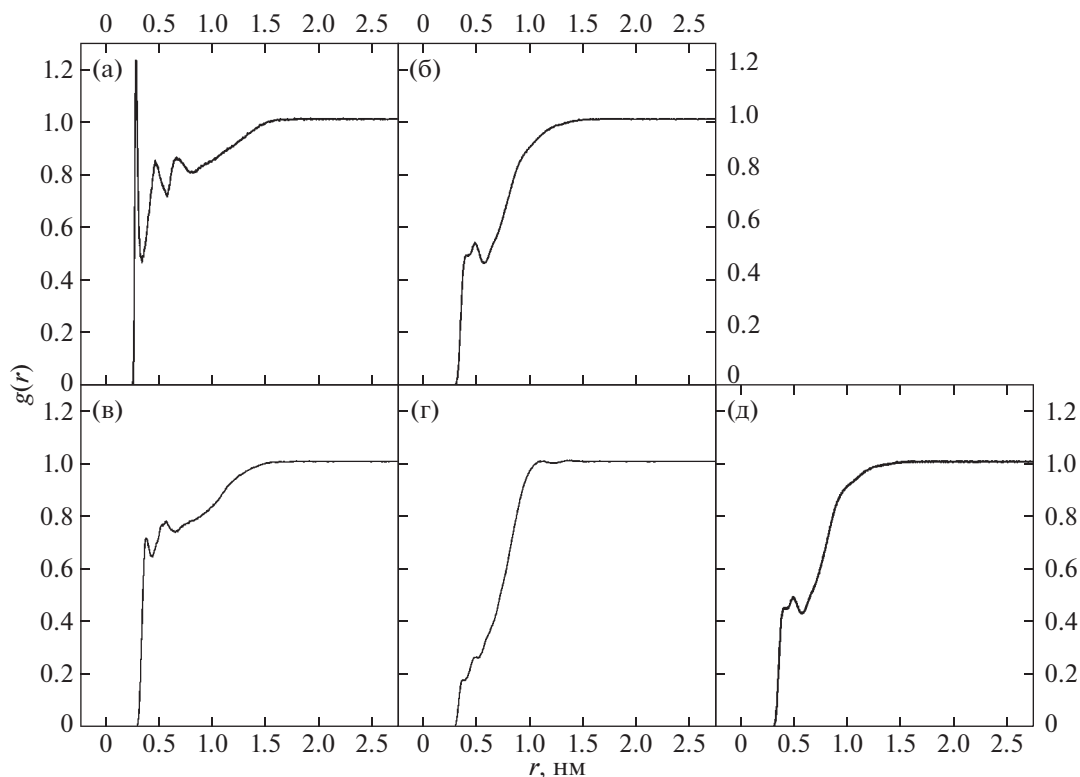


Рис. 7. Атом-атомные ФРР $g(r)$ финголимода — вода: а — $O_{\text{Ф}}O_{\text{В}}$, б — $N_{\text{Ф}}O_{\text{В}}$, в — $C_{\text{Ф}}(I)O_{\text{В}}$, г — $C_{\text{Ф}}(II)O_{\text{В}}$, д — $C_{\text{Ф}}(III)O_{\text{В}}$.

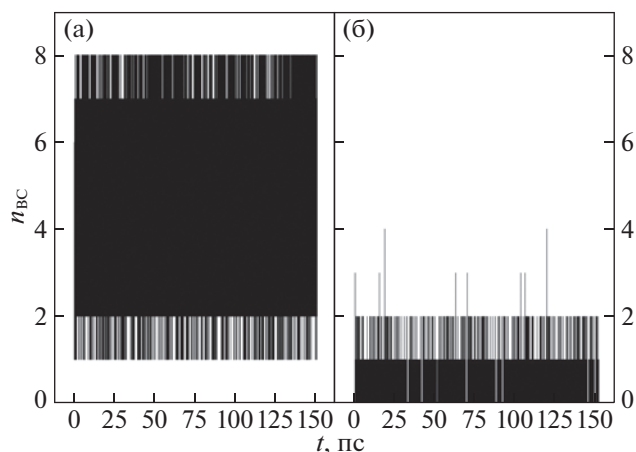


Рис. 8. Изменение в течение наблюдения (t — время наблюдения) количества водородных связей $n_{\text{ВС}}$, образованных молекулой FTY720 с водой (а) и с β -CD (б).

большее количество воды. Первую координационную сферу характеризует не “плечо”, а выраженный пик на 0.378 нм, а второй пик расположен на 0.547 нм (рис. 7в). Поведение ФПР $\text{O}_\text{Ф}\text{O}_\text{В}$ показывает, что ОН-группы FTY720 окружены водой и находятся за пределами полости β -CD, следовательно, связанные с ними атомы углерода находятся на границе полости, вблизи обода циклодекстрина. Вторая координационная сфера этих атомов — молекулы воды, связанные с ОН- и NH_2 -группами FTY720 и с ОН-группами β -CD. Второй пик ФПР $\text{C}_\text{Ф}(\text{I})\text{O}_\text{В}$ шире и расположен на больших расстояниях, чем пики ФПР $\text{C}_\text{Ф}(\text{II})\text{O}_\text{В}$ и $\text{C}_\text{Ф}(\text{III})\text{O}_\text{В}$.

Используя геометрический критерий: $r_{\text{ХХ}} \leq 0.35$ нм, $r_{\text{ХН}} \leq 0.26$ нм, $\angle(\text{H}-\text{X}\cdots\text{X}) \leq 30^\circ$ (X — кислород воды и кислород либо азот FTY720), мы оценили количество водородных связей $n_{\text{ВС}}$, образованных молекулой FTY720 с водой и β -CD на каждом шаге наблюдения (рис. 8). Как можно видеть, FTY720 образует от 1 до 8 водородных связей с водой и от 0 до 2 (в единичных случаях более двух) водородных связей с β -CD. Средние числа водородных связей FTY720—вода и FTY720— β -CD составили 4.74 и 0.24 соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном исследовании представлен механизм инкапсуляции FTY720 с помощью β -CD. С использованием ЯМР-анализа, молекулярного докинга и молекулярно-динамического моделирования показан наиболее возможный способ взаимодействия между FTY720 и β -CD и предложена конфигурация образующихся комплексов включения. При исследовании методом МД поведения комплекса включения β -CD/FTY720 уста-

новлено, что молекула FTY720 в течение всего времени наблюдения не покидала полости циклодекстрина, но ОН-группы FTY720 находились за пределами полости. Водородные связи ОН- и NH_2 -групп финголимода с ОН-группами обода циклодекстрина, характерные для комплекса включения в вакууме, были разрушены, при этом FTY720 и β -CD образовывали водородные связи с водой. Гидрофобные фрагменты молекулы FTY720 находились внутри макроциклической полости, причем наименее вододоступными были атомы бензольного кольца, т.е. молекулы воды в глубину полости β -CD не проникали.

Работа выполнена в соответствии с планами по темам госзадания ИХР РАН (тема № 122040500044-4 — экспериментальное исследование комплексообразования и тема № 122040600072-6 — моделирование процессов образования комплексов включения).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salem H., Abo Eloud F.A., Heshmat D. // Spectrochim. Acta. A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2021. V. 250. P. 119331. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119331>
2. Jaafar N., Zeineddine M., Massouh J. et al. // Mult. Scler. Relat. 2019. V. 36. P. 101437. <https://doi.org/10.1016/j.msard.2019.101437>
3. Strader C.R., Pearce C.J., Orberlies N.H. // J. Nat. Prod. 2011. V. 74. № 4. P. 900. <https://doi.org/10.1021/np2000528>
4. Al-Izki S., Pryce G., Jackson S.J. et al. // Mult. Scler. J. 2011. V. 17. № 8. P. 939. <https://doi.org/10.1177/1352458511400476>
5. Pelletier D., Hafler M.D., Hafler D.A. // N. Engl. J. Med. 2012. V. 366. P. 339. <https://doi.org/10.1056/NEJMc1101691>
6. Aytan N., Choi J.-K., Carreras I. // Sci. Rep. 2016. V. 6. № 1. P. 24939. <https://doi.org/10.1038/srep24939>
7. Nasser A. // J. Basic. Clin. Physiol. Pharmacol. 2019. V. 30. № 5. P. 31469655. <https://doi.org/10.1515/jbcpp-2019-0063>
8. Medeiros da Silva M., Odebrecht de Souza R., Gonçalves M.V.M. // J. Neuroimmunol. 2022. V. 2. P. 100071. <https://doi.org/10.1016/j.nerep.2022.100071>
9. Gomez-Mayordomo V., Montero-Escribano P., Matías-Guiu J.A. et al. // J. Med. Virol. 2020. V. 93. № 1. P. 546. <https://doi.org/10.1002/jmv.26279>
10. Mona J., Kuo C.-J., Perevedentseva E. et al. // Diam. Relat. Mater. 2013. V. 39. P. 73. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2013.08.001>
11. Center for drug Evaluation and Research. 2010. https://www.accessdata.fda.gov/drugsatfda_docs/nda/2010/022527orig1s000clinpharmr.pdf
12. Tamakuwala M., Stagni G. // AAPS Pharm. Sci. Tech. 2016. V. 17. P. 907. <https://doi.org/10.1208/s12249-015-0415-9>

13. Ward M.D., Jones D.E., Goldman M.D. // *Expert Opin. Drug Saf.* 2014. V. 13. P. 989.
<https://doi.org/10.1517/14740338.2014.920820>
14. Miranda R.R., Ferreira N.N., de Souza E.E. et al. // *ACS Appl. Bio Mater.* 2022. V. 5. P. 3371.
<https://doi.org/10.1021/acsabm.2c00349>
15. Zeraatpisheh Z., Mirzaei E., Nami M. et al. // *Eur. J. Neurosci.* 2021. V. 54. № 4. P. 5620.
<https://doi.org/10.1111/ejn.15391>
16. Shirmard L.R., Ghofrani M., Javan N.B. et al. // *Drug Dev. Ind. Pharm.* 2020. V. 46. № 2. P. 318.
<https://doi.org/10.1080/03639045.2020.1721524>
17. Shahsavari S., Shirmard L.R., Amini M. et al. // *J. Pharm. Sci.* 2016. V. 106. P. 176.
<https://doi.org/10.1016/j.xphs.2016.07.026>
18. Javan N.B., Shirmard L.R., Omid N.J. et al. // *J. Microencapsul.* 2016. V. 33. № 5. P. 1.
<https://doi.org/10.3109/10837450.2015.1108982>
19. Zou X., Jiang Z., Li L. et al. // *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.* 2021. V. 49. № 1. P. 83.
<https://doi.org/10.1080/21691401.2021.1871620>
20. Jacob S., Nair A.B. // *Drug Dev. Res.* 2018. V. 79. № 5. P. 201.
<https://doi.org/10.1002/ddr.21452>
21. Terekhova I., Kritskiy I., Agafonov M. et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21. № 23. P. 9102.
<https://doi.org/10.3390/ijms21239102>
22. Garibyan A., Delyagina E., Agafonov M. et al. // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 360. P. 119548.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119548>
23. Saokham P., Muankaew C., Jansook P. et al. // *Molecules.* 2018. V. 23. № 5. P. 1161.
<https://doi.org/10.3390/molecules23051161>
24. dos Passos Menezes P., de Araújo Andrade T., Frank L.A. et al. // *Int. J. Pharm.* 2019. V. 559. P. 312.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2019.01.041>
25. Job P. // *Annual Chemistry.* 1928. V. 9. P. 113.
26. Becke A.D. // *Phys. Rev. A.* 1988. V. 38. P. 3098.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
27. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. P. 785.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
28. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // Wallingford, CT, USA, 2016
29. Morris G.M., Huey R., Lindstrom W. et al. // *J. Comp. Chem.* 2009. V. 16. P. 2785.
<https://doi.org/10.1002/jcc.21256>
30. GROMACS 2019.6. <https://manual.gromacs.org/documentation/2019.6>
31. Nose S. // *Mol. Phys.* 1984. V. 52. P. 255.
<https://doi.org/10.1080/00268978400101201>
32. Hoover W.G. // *Phys. Rev. A.* 1985. V. 31. P. 1695.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.31.1695>
33. Allen M.P., Tildesley D.J. // *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, London, 1987.
34. Darden T., York D., Pedersen L. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 10089.
35. Essmann M.U., Perera L., Berkowitz M.L. et al. // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103. P. 8577.
<https://doi.org/10.1063/1.470117>
36. Hess M.B., Bekker H., Berendsen H.J.C. et al. // *J. Comput.* 1997. V. 18. № 12. P. 1463.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199709\)18:12%3C1463::AID-JCC4%3E3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199709)18:12%3C1463::AID-JCC4%3E3.0.CO;2-H)
37. Jorgensen W.L., Tirado-Rives J. // *PNAS.* 2005. V. 102. P. 6665.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0408037102>
38. Dodda L.S., Vilseck J.Z., Tirado-Rives J. et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2017. V. 121. P. 3864.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00272>
39. Dodda L.S., de Vaca I.C., Tirado-Rives J. et al. // *Nucleic Acids Res.* 2017. V. 45. Web Server issue W331.
<https://doi.org/10.1093/nar/gkx312>
40. Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 11225.
<https://doi.org/10.1021/ja9621760>
41. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. // *J. Mol. Graph.* 1996. V. 14. P. 33.
[https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)
42. Higuchi T., Connors K. // *Adv. Anal. Chem. Instrum.* 1964. V. 4. P. 117.
43. Saokham P., Muankaew C., Jansook P. et al. // *Molecules.* 2018. V. 23. № 5. P. 1161.
<https://doi.org/10.3390/molecules23051161>
44. Prajapati M., Loftsson T. // *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2022. V. 69. P. 103106.
<https://doi.org/10.1016/j.jddst.2022.103106>
45. Szejtli J. // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. P. 1743.
<https://doi.org/10.1021/cr970022c>
46. Jacob S., Nair A.B. // *Drug Dev. Res.* 2018. V. 79. P. 201.
<https://doi.org/10.1002/ddr.21452>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.353.2:544.6:667.287.5

СОЛЬВАТАЦИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРАСУЛЬФОФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА В ВОДНО- ДИМЕТИЛФОРМАМИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2023 г. М. А. Кованова^{а,*}, И. А. Кузьмина^а, А. С. Постнов^а, А. О. Корнева^а, А. С. Вашурин^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр., 10, Иваново, 153000, Россия

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

Поступила в редакцию 09.08.2022 г.

После доработки 18.09.2022 г.

Принята к публикации 20.09.2022 г.

В настоящей работе изучено влияние состава и свойств смешанного растворителя вода – N,N-диметилформамид ($\chi_{\text{DMF}} = 0.0\text{--}1.0$ мол. доли) на изменения в сольватном состоянии 3(4),10(11),17(18),24(25)-тетрасульфоталлоцианината кобальта (CoTSPc). Определена область электрохимической устойчивости электролитной системы CoTSPc–DMF при 25.0°C. Методы исследования: метод межфазного распределения вещества, электронная спектроскопия поглощения, циклическая вольтамперометрия.

Ключевые слова: металлофталлоцианин, сольватация, электрохимические свойства, водно-органические растворители

DOI: 10.31857/S0044453723030147, **EDN:** DXRJAC

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется созданию супрамолекулярных систем на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений в связи с возможностями их использования в молекулярной электронике [1], нелинейной оптике [2] и медицине [3]. Фталлоцианины и их металлокомплексы привлекают внимание исследователей как модели различных фотофизических процессов, а также как основа диагностических, фототерапевтических и других лекарственных средств [4, 5]. Варьирование природой периферического окружения макроциклического остова дает возможность управлять растворимостью этих соединений в водных и органических средах, что немаловажно при создании жидкофазных систем и гибридных материалов.

В настоящей работе изучены сольватация и электрохимические свойства 3(4),10(11),17(18),24(25)-тетрасульфоталлоцианината кобальта (CoTSPc, рис. 1) в водно-диметилформамидных растворителях, что является продолжением ранее начатых исследований [6–10] по изучению влияния состава водно-органических растворителей на процессы самоассоциации сульфозамещенных фталлоцианинов *d*-металлов и изменения в сольватном состоянии реагентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка реагентов

3(4),10(11),17(18),24(25)-тетрасульфоталлоцианинат кобальта – коммерчески доступный реактив Sigma-Aldrich. В электронном спектре поглощения (ЭСП) водного раствора CoTSPc (pH 7.2) регистрировались два максимума поглощения (λ_{max}) при 625 (димер) и 665 нм (мономер).

Растворители абсолютизировали при использовании стандартных методик и хранили в атмосфере азота. В конечных продуктах количество воды определялось по методу Фишера и состав-

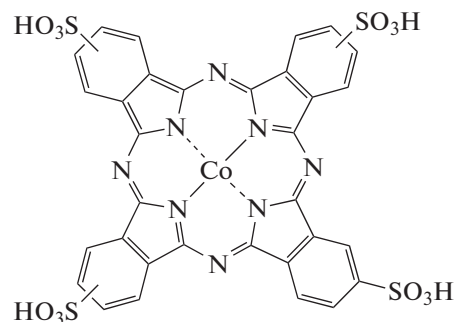


Рис. 1. Структурная формула 3(4),10(11),17(18),24(25)-тетрасульфоталлоцианината кобальта.

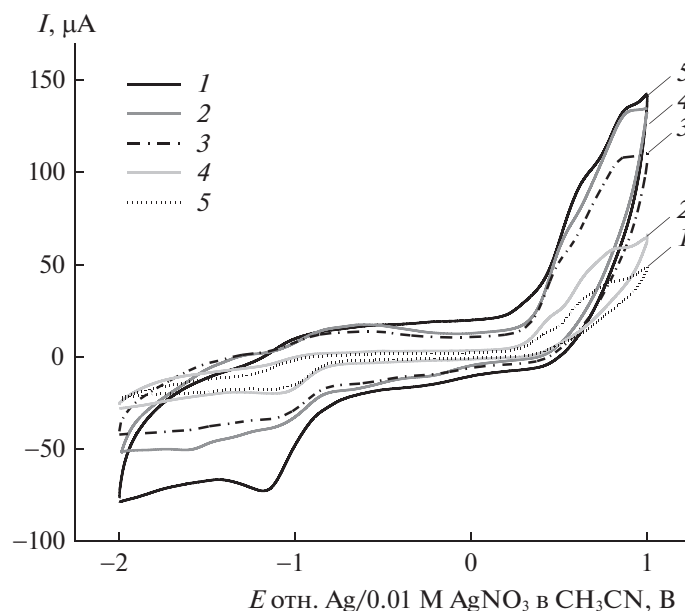


Рис. 2. Влияние скорости развертки потенциала на морфологию ЦВА-кривых CoTSPc (5×10^{-3} моль л $^{-1}$) в среде DMF (рабочий электрод – ВА-УС). Скорость линейной развертки потенциала, мВ с $^{-1}$: 1 – 10, 2 – 25, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200.

ляло (мас. %): для N,N-диметилформаида – 0.01, для ацетонитрила – 0.02, для гексана – 0.01. Растворы готовили весовым способом на основе свежеперегнанного водного бидистиллята.

Определение области электрохимической устойчивости электролитной системы CoTSPc–DMF при 25.0°C методом циклической вольтамперометрии

Регистрация циклических вольтамперограмм (ЦВА-кривых, рис. 2) CoTSPc в DMF осуществлялась с использованием потенциостата “Эко-тест ВА” (Россия) при включении электрохимической ячейки по трехэлектродной схеме. В качестве вспомогательного электролита использовали тетрабутиламмония перхлорат (TBAP, 99%) – коммерчески доступный реактив (Sigma-Aldrich), который осушали расплавлением в вакууме непосредственно перед использованием для удаления следов остаточной воды. Рабочим электродом служил углеситалловый стационарный дисковый электрод с уплотнением (ВА-УС) (“Эко-никс-Эксперт”, Россия) с площадью рабочей поверхности 3.14 мм 2 . В качестве электрода сравнения при записи ЦВА-кривых служила система Ag/0.01 M AgNO $_3$ в CH $_3$ CN ($E_0(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0.20$ В). Все потенциалы в работе приведены относительно этого электрода сравнения. Платиновая проволока использовалась в качестве вспомогательного электрода.

При регистрировании волны ЦВА скорость развертки потенциала на потенциостате исполь-

зовалась в интервале от 10 до 200 мВ с $^{-1}$. Измерения осуществлялись в термостатируемой ($25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$) электрохимической ячейке в атмосфере инертного газа (аргон). Объем рабочего раствора был равен 5 мл, а концентрация субстрата составляла 5×10^{-3} моль л $^{-1}$. Между измерениями или непосредственно перед регистрацией ЦВА раствор активно перемешивался посредством магнитной мешалки в атмосфере постоянного тока инертного газа.

Определение коэффициентов распределения и энергий Гиббса переноса CoTSPc в системе гексан–(вода-DMF)

Коэффициенты распределения CoTSPc в растворителях вода-DMF различного состава определялись методом распределения вещества между двумя несмешивающимися фазами: полярного и неполярного растворителей, соответственно. Применимость данного метода для аналогичных целей была подтверждена в работах, посвященных исследованию сольватации таких макроциклических молекул, как фталоцианины, краун-эфир и циклодекстрины в бинарных смесях водно-органических и неводных растворителей [6, 11, 12].

В ходе эксперимента в герметичной термостатируемой ячейке проводили смешение водно-диметилформамидного растворителя, содержащего $\sim 3 \times 10^{-5}$ M CoTSPc, с фазой гексана. Температура в реакционном объеме в ходе эксперимента составляла $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Перемешивание раствора в

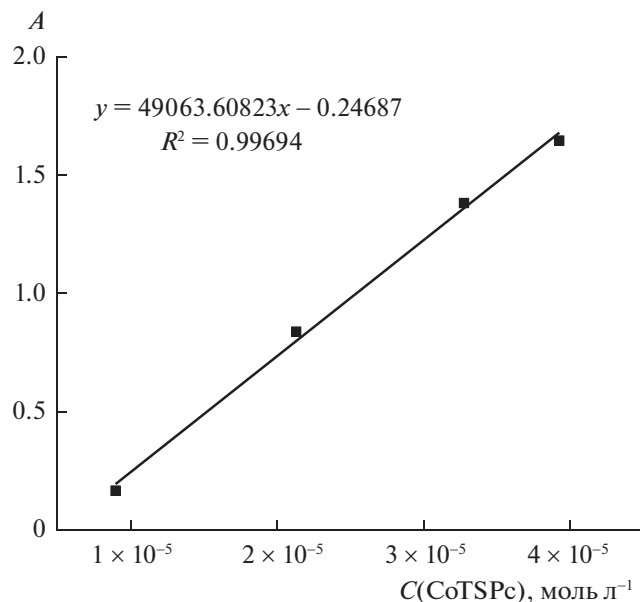


Рис. 3. Калибровочный график для определения $[\text{CoTSPc}]^{\chi_{\text{DMF}}} = 1.0$ (при $\lambda = 675 \text{ нм}$).

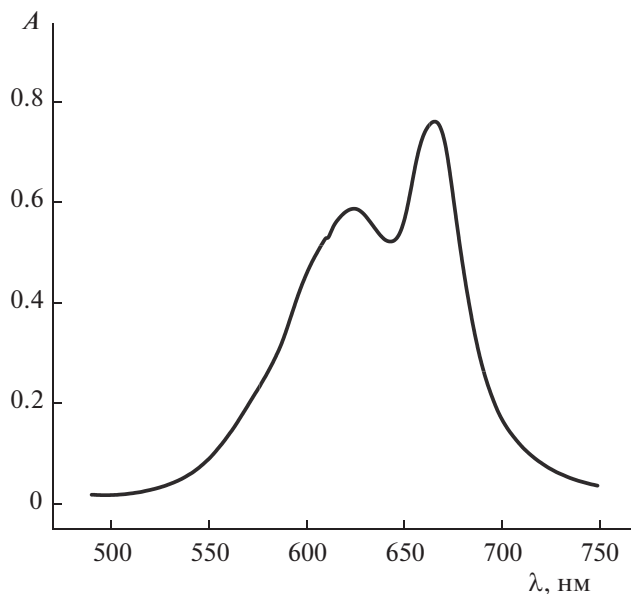


Рис. 4. Пример ЭСП водного раствора CoTSPc ($3.140 \times 10^{-5} \text{ моль л}^{-1}$).

ячейке продолжалось в течение 8 часов. После отстаивания в течение 15 часов отбирали пробу нижнего слоя гетерогенной системы ($\text{CoTSPc} + \chi_{\text{DMF}}$) и определяли равновесную концентрацию CoTSPc в водно-органическом слое ($[\text{CoTSPc}]^{\chi_{\text{DMF}}}$). Для этой цели строили калибровочные графики зависимости оптической плотности водно-диметилформамидного раствора CoTSPc вблизи максимума полосы поглощения исследуемого вещества от его концентрации (рис. 3). Для каждого состава растворителя графики зависимостей были аппроксимированы линейно методом наименьших квадратов. Аппроксимационные уравнения были использованы для расчета $[\text{CoTSPc}]^{\chi_{\text{DMF}}}$.

Электронные спектры поглощения (рис. 4) регистрировали в кварцевых кюветах с толщиной оптического слоя 1 см на спектрофотометре Unicam 2800 в спектральном диапазоне 300–900 нм. При проведении эксперимента ячейку термостатировали.

Равновесную концентрацию CoTSPc в слое гексана ($[\text{CoTSPc}]^{\text{Hex}}$) определяли по формуле (1)

$$[\text{CoTSPc}]^{\text{Hex}} = \text{CoTSPc}_{\text{исх}} - [\text{CoTSPc}]^{\chi_{\text{DMF}}}, \quad (1)$$

где $\text{CoTSPc}_{\text{исх}}$ — исходная концентрация CoTSPc в слое χ_{DMF} до образования гетерогенной смеси, моль л⁻¹, принимая, что аликвотные части смешиваемых растворителей ($V^{\chi_{\text{DMF}}}$ и V^{Hex}) были равны, а объем реакционной среды в ходе эксперимента оставался постоянным.

Коэффициенты распределения CoTSPc между несмешивающимися фазами (K , таблица 1) рассчитывали по уравнению:

$$K = [\text{CoTSPc}]^{\text{Hex}} / [\text{CoTSPc}]^{\chi_{\text{DMF}}}. \quad (2)$$

Погрешности в величинах K определялись как стандартное среднеквадратическое отклонение для трех параллельных опытов в каждом составе смешанного растворителя.

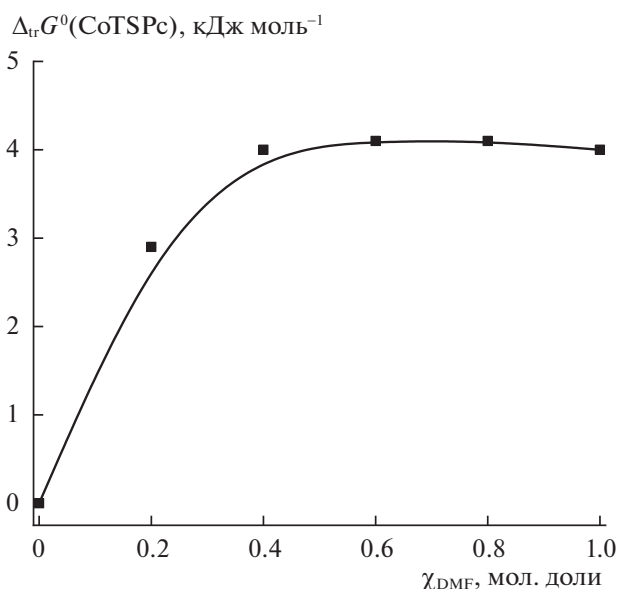


Рис. 5. Энергии Гиббса переноса CoTSPc из воды в смешанные растворители вода-DMF.

Таблица 1. Равновесные концентрации CoTSPc в водно-диметилформамидном слое ($[\text{CoTSPc}]^{\chi_{\text{DMF}}}$) и слое гексана ($[\text{CoTSPc}]^{\text{Hex}}$), коэффициенты распределения CoTSPc в системах гексан–вода (K_1) и гексан– χ_{DMF} (K_2) при 25.0°C

χ_{DMF} , мол. доли	$[\text{CoTSPc}]_{\chi_{\text{DMF}}}$, моль л ⁻¹	$[\text{CoTSPc}]_{\text{Hex}}$, моль л ⁻¹	K_1	K_2
0	2.957×10^{-5}	4.381×10^{-7}	0.0146 ± 0.0007	
	3.138×10^{-5}	4.344×10^{-7}		
	3.265×10^{-5}	4.928×10^{-7}		
0.2	3.000×10^{-5}	9.620×10^{-7}		0.0473 ± 0.0197
	2.871×10^{-5}	1.158×10^{-6}		
	2.804×10^{-5}	1.951×10^{-6}		
0.4	2.786×10^{-5}	2.250×10^{-6}		0.0744 ± 0.0124
	2.780×10^{-5}	2.288×10^{-6}		
	3.094×10^{-5}	1.860×10^{-6}		
0.6	2.873×10^{-5}	2.326×10^{-6}		0.0771 ± 0.0101
	2.886×10^{-5}	2.444×10^{-6}		
	2.813×10^{-5}	1.846×10^{-6}		
0.8	2.799×10^{-5}	2.001×10^{-6}		0.0764 ± 0.0043
	2.899×10^{-5}	2.297×10^{-6}		
	3.099×10^{-5}	2.433×10^{-6}		
1.0	2.790×10^{-5}	2.180×10^{-6}		0.0728 ± 0.0052
	2.978×10^{-5}	2.015×10^{-6}		
	3.091×10^{-5}	2.243×10^{-6}		

Расчет изменения энергии Гиббса сольватации CoTSPc при его переносе из воды в водно-диметилформамидные растворители ($\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{CoTSPc})_{\text{aq} \rightarrow \chi_{\text{DMF}}}$) вели по уравнению:

$$\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{CoTSPc})_{\text{aq} \rightarrow \chi_{\text{DMF}}} = RT \ln \frac{[\text{CoTSPc}]^{\text{aq}}}{[\text{CoTSPc}]^{\chi_{\text{DMF}}}} = RT \ln \frac{K_2}{K_1}, \quad (3)$$

где $[\text{CoTSPc}]^{\text{aq}}$ — это частный случай $[\text{CoTSPc}]^{\chi_{\text{DMF}}}$ с $\chi_{\text{DMF}} = 0.0$ мол. доли; K_1 и K_2 — коэффициенты распределения CoTSPc в системах вода–Hex и χ_{DMF} –Hex соответственно.

Полученные значения энергий Гиббса переноса CoTSPc принимались за стандартные, что обусловлено низкими концентрационными условиями и отсутствием концентрационных зависимостей коэффициентов распределения CoTSPc в условиях эксперимента. Зависимость $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{CoTSPc})$ от состава водно-диметилформамидного растворителя представлена на рис. 5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическая устойчивость электролитной системы CoTSPc–DMF

Поскольку апротонные органические растворители имеют гораздо более высокую электрохимическую устойчивость, чем водные растворы, в настоящей работе методом циклической вольтамперометрии определена область электрохимической устойчивости электролитной системы CoTSPc–DMF.

На рис. 2 приведены циклические вольтамперограммы, полученные для CoTSPc в DMF в присутствии ТВАР (ВА–УС) при различных скоростях развертки потенциала. Как видно из представленных данных, наблюдается ряд пиков в катодной и анодной областях, по-видимому, связанных с восстановлением и окислением центрального иона металла и органического лиганда. Можно отметить, что в катодной области потенциалов при сканировании потенциала рабочего электрода до -2.0 В (отн. Ag/AgNO₃ 0.01 М в CH₃CN) изучаемый металлокомплекс является стабильным. При более катодных значениях по-

тенциала рабочего электрода происходит восстановление используемого фонового электролита (ТВАР, 0.1 М). Анодный предел разложения раствора исследуемой электролитной системы, в свою очередь, определен реакцией окисления фонового электролита. С увеличением скорости сканирования морфология ЦВА-кривых в целом не изменялась (рис. 2).

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что CoTSPc является устойчивым во всем диапазоне составов смешанных водно-диметилформамидных растворителей, что, в свою очередь, позволяет проводить дальнейшие исследования по изучению его сольватации в этих средах.

Сольватация CoTSPc в смешанных растворителях вода-DMF

Исходя из строения фталоцианинового металлокомплекса [13], можно выделить несколько сольватационных центров CoTSPc, а именно: координационный узел, мезо-атом азота и периферию макрогетероцикла. Можно полагать, что сольватация реакционных центров CoTSPc молекулами водно-диметилформамидного растворителя будет преимущественно осуществляться по донорно-акцепторному механизму, а сольватация ароматической системы — за счет диполь-дипольных и дисперсионных взаимодействий “растворенное вещество—растворитель”.

Повышение содержания DMF в бинарной смеси приводит к значительному ослаблению кислотности смешанного растворителя [14], что, в свою очередь, должно приводить к существенным изменениям в сольватном состоянии макрогетероцикла либо за счет усиления сольватации атомов серы и кобальта, либо за счет ослабления сольватации атомов азота и кислорода. Однако, как следует из рис. 5, изменение устойчивости сольватоконплеса при смене состава растворителя не превышает 4 кДж/моль. Это может быть обусловлено компенсационным эффектом между вкладами от пересольватации электронодонорных и электроноакцепторных центров макрогетероцикла в изменение $\Delta_{tr}G^0(\text{CoTSPc})$ с незначительным преобладанием вклада от десольватации атомов азота и кислорода. Компенсационный эффект сольватационных вкладов реакционных центров макрогетероцикла в $\Delta_{tr}G^0(\text{CoTSPc})$ наблюдался при его переносе из воды в смешанные растворители вода-ацетонитрил [6].

Снижение устойчивости сольватоконплеса CoTSPc— χ_{DMF} в области низких концентраций органического компонента в смешанном растворителе ($\chi_{\text{DMF}} < 0.4$ мол. доли) может быть также обусловлено ослаблением сольватации ароматической системы за счет снижения энергии уни-

версального типа взаимодействий “растворенное вещество—растворитель” вследствие снижения полярности растворителя [14]. При $\chi_{\text{DMF}} > 0.4$ мол. доли не происходит существенных изменений в сольватном состоянии CoTSPc (рис. 5), поэтому можно полагать, что при $\chi_{\text{DMF}} \sim 0.4$ мол. доли процесс пересольватации CoTSPc практически завершается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что изучаемая в работе электролитная система является электрохимически устойчивой во всем диапазоне составов водно-диметилформамидных растворителей ($\chi_{\text{DMF}} = 0.0\text{--}1.0$ мол. доли). Повышение содержания DMF в смешанном растворителе приводит к незначительным изменениям устойчивости CoTSPc, что обусловлено компенсационным эффектом между вкладами от пересольватации электронодонорных и электроноакцепторных центров макрогетероцикла в изменение $\Delta_{tr}G^0(\text{CoTSPc})$ с незначительным преобладанием вклада от десольватации атомов азота и кислорода, а также ослаблением сольватации ароматической системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-4839.2022.1.3). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gorbunov A.V., Garcia Iglesias M., Guilleme J. et al. // Sci. Adv. 2017. V. 3. № 9. e1701017. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1701017>
2. Shehzad F.K., Zhou Y., Zhang L. et al. // J. Phys. Chem. 2018. V. 1280. № 2. P. 1280. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11244>
3. Gontero D., Lessard-Viger M., Brouard D. et al. // Microchem. J. 2017. P. 316. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.10.007>
4. Leznoff C.C., Lever A.B.P. (Eds) // Phthalocyanines: Properties and Applications, VCH: Weinheim, 1989, 1993, 1996. V. 1-4.
5. McKeown N.B. // Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, 1998.
6. Кованова М.А., Кузьмина И.А., Постнов А.С. и др. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 4. С. 538. <https://doi.org/10.31857/S0044453722040185>
7. Воронина А.А., Филиппова А.А., Знойко С.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 11. С. 1537. <https://doi.org/10.7868/S00444537X15110239>

8. *Vashurin A., Filippova A., Voronina A. et al.* // J. Porphy. Phthalocyanines. 2015. V. 19. № 8. P. 983.
<https://doi.org/10.1142/S1088424615500753>
9. *Voronina A., Filippova A., Razumov M. et al.* // Eur. Chem. Bull. 2015. V. 4. № 7. P. 335.
<https://doi.org/10.17628/ecb.2015.4.335-339>
10. *Филиппова А.А., Кернер А.А., Знойко С.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 243.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2002004X>
11. *Chin Y., Lim S.H., Zorlu Y. et al.* // PLoS One. 2014. V. 9. № 5. P. E97894.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0097894>
12. *Кузьмина И.А., Волкова М.А., Маров А.С. и др.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 10. С. 1501.
<https://doi.org/10.31857/S0044453720100180>
13. *Liao M.-S., Scheiner S.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. № 22. P. 9780.
<https://doi.org/10.1063/1.1367374>
14. *Podsiadla M., Rzeszotarska J., Kalinowski M.K.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 1994. V. 59. № 6. P. 1349.
<https://doi.org/10.1135/cccc19941349>

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК: 541.11:536.7

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕРМОДИНАМИКУ СТУПЕНЧАТОЙ
ДИССОЦИИИ АЛАНИЛ-ФЕНИЛАЛАНИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ© 2023 г. А. И. Лыткин^{a,*}, В. В. Черников^a, О. Н. Крутова^a, П. Д. Крутов^a, Р. А. Романов^a^aИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.07.2022 г.

После доработки 22.09.2022 г.

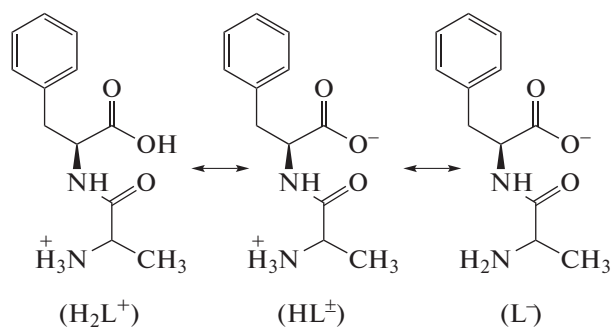
Принята к публикации 26.09.2022 г.

Калориметрическим методом определены теплоты взаимодействия аланил-фенилаланина с растворами азотной кислоты и гидроксида калия при 288.15 К и 308.15 К и значениях ионной силы раствора 0.5, 0.75 и 1.0 в присутствии KNO_3 . Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ($\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r C_p^\circ$) реакций кислотно-основного взаимодействия в водных растворах аланил-фенилаланина. Рассмотрено влияние температуры на теплоты диссоциации аланил-фенилаланина и взаимосвязь термодинамических характеристик диссоциации дипептида со структурой данного соединения.

Ключевые слова: аланил-фенилаланин, пептиды, калориметрия, энтальпия, растворы

DOI: 10.31857/S0044453723030184, **EDN:** DXUYJB

В последнее время на фармацевтический рынок выводится все больше препаратов, являющихся производными олигопептидов. Структурными элементами этих соединений выступают аминокислоты и дипептиды. Избирательный механизм действия позволяет рассматривать пептиды как молекулы с низкой токсичностью [1–4]. При введении в пептидную структуру стабилизирующих функциональных групп, а также за счет использования специальных систем доставки, производные олигопептидов могут применяться в качестве инновационных лекарственных средств [5–7]. За счет замены аминокислот или введение дополнительных остатков появляется возможность получить любой сконструированный пептид из-за простоты синтеза и доступности мономеров. Сегодня около 200 пептидов находятся на стадии клинических исследований, около 600 на стадии доклинических исследований [8]. В качестве объекта исследования нами выбран аланил-фенилаланин, так как наша работа является продолжением исследования по изучению процессов кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования различных биологандов в том числе дипептидов аланинового ряда [9–11]. Диссоциацию дипептида аланил-фенилаланина в водном растворе можно представить схемой:



Литературные данные по теплотам ступенчатой диссоциации D,L-аланил-D,L-фенилаланина весьма немногочисленны. Обе работы выполнены калориметрическим методом при единственном значении температуры 298.15 К. В работе [12] авторы приводят величины $\Delta H_1 = 0.21$ кДж/моль и $\Delta H_2 = 42.97$ кДж/моль (ионная сила раствора 0.1 на фоне нитрата калия). В работе [13] авторы дают значения: $\Delta H_1^\circ = 0.34 \pm 0.03$ кДж/моль и $\Delta H_2^\circ = 49.20 \pm 0.75$ кДж/моль. Анализ литературных данных показал, что энтальпия диссоциации частицы H_2L^+ хорошо согласуется между собой, а вот данные для энтальпии диссоциации частицы $\text{HL}^\pm$ отличаются более, чем на 6 кДж. Исследование влияния температуры на тепловые эффекты диссоциации аланил-фенилаланина авторами работы [12, 13] не выполнялось.

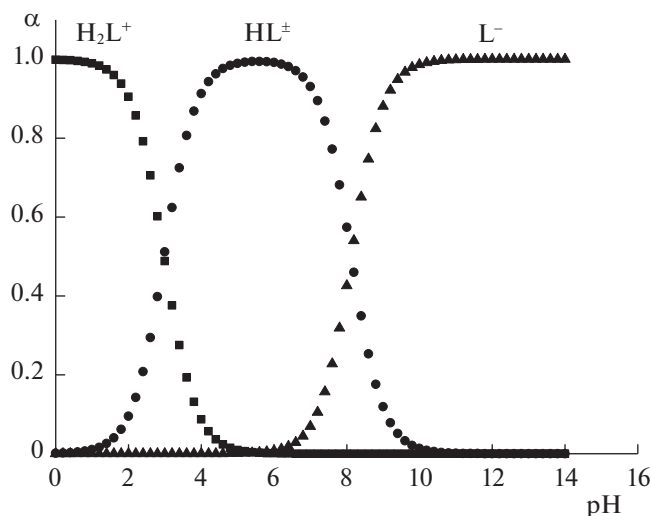


Рис. 1. Диаграмма равновесия в водном растворе аланил-фенилаланина $T = 298.15$ К и $I = 0.0$.

Целью настоящей работы является изучение влияния температуры на тепловые эффекты диссоциации аланил-фенилаланина методом прямой калориметрии, расчет стандартных термодинамических характеристик реакций кислотно-основного взаимодействия в растворах пептида; обсуждение полученных результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Долевое распределение частиц H_2L^+ , $HL^\pm$ и L^- при различных значениях pH среды (рис. 1) указывает на возможность независимого определения теплот диссоциации катиона и цвиттер-иона аланил-фенилаланина. Равновесный состав растворов до и после калориметрического опыта рассчитывали с использованием универсальной программы KEV [14]. Выбор концентрационных

условий проведения калориметрических опытов проводился на основании диаграммы равновесий в водном растворе аланил-фенилаланина (рис. 1).

Были измерены теплоты смешения растворов аланил-фенилаланина с растворами HNO_3 и KOH в различных интервалах pH на калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура–время [15–17]. Навески растворов взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 2×10^{-4} г.

В работе использовали аланил-фенилаланина производства фирмы “Panreac Sintesis” (Испания) без дальнейшей очистки, содержание основного препарата 99.5%. Для поддержания заданного значения ионной силы применяли нитрат калия, перекристаллизованный из реактива марки “ч.”, (его растворы готовили по точной навеске). Бескарбонатный раствор KOH и раствор HNO_3 приготавливали из реактивов квалификации “х.ч.” по обычной методике.

При определении теплового эффекта присоединения протона к карбоксильной группе аланил-фенилаланина в качестве калориметрической жидкости использовался 0.01 М раствор пептида ($pH_{исх}$ 3.50, для создания заданного значения pH в калориметрическую ячейку вводили рассчитанное количество азотной кислоты и фоновый электролит KNO_3), а в ампулу соответственно помещали точную навеску раствора HNO_3 (с концентрацией 0.5903 моль/кг раствора). После смешения растворов величина pH была близка к 2.1. Полученные данные представлены в табл. 1.

Тепловой эффект процесса диссоциации аланил-фенилаланина по второй ступени в соответствии с диаграммой равновесий (рис. 1) изучали в интервале pH от 10.7 до 9.0. Для этого были измерены теплоты взаимодействия 0.01 М раствора аланил-фенилаланина, имеющего значение pH 10.7 (для создания заданного значения pH в калориметрическую ячейку вводили рассчитанное количество гидроксида калия и фоновый электролит KNO_3), с раствором HNO_3 (исходная концентрация 0.5903 моль/1000 г раствора). Каждая серия опытов включала от 3 до 5 измерений. Для расчета доверительного интервала среднего значения критерий Стьюдента был взят при доверительной вероятности 0.95. Данные представлены в табл. 2.

Измерения теплот смешения проводили при значениях ионной силы раствора 0.50, 0.75 и 1.00 и температуре 288.15 и 308.15 К. В тех же концентрационных и температурных условиях были измерены теплоты разведения азотной кислоты в растворе фонового электролита.

Таблица 1. Тепловые эффекты, кДж/моль, взаимодействия 0.01 М раствора аланил-фенилаланина с раствором HNO_3 (0.5903 моль/кг раствора) pH 3.5–2.1

T , К	I (KNO_3)	$\Delta_{mix}H$	$\Delta_{dil}H$	$\Delta_{dis}H_{H_2L^+}$
288.15	0.5	4.0 ± 0.2	1.2 ± 0.2	3.3 ± 0.2
	0.75	7.8 ± 0.2	1.6 ± 0.2	3.9 ± 0.3
	1.0	5.7 ± 0.2	2.0 ± 0.2	4.4 ± 0.2
298.15*	0.5	-0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1	1.4 ± 0.1
	0.75	-0.8 ± 0.1	0.6 ± 0.1	1.7 ± 0.1
	1.0	-0.9 ± 0.1	0.7 ± 0.1	2.0 ± 0.1
308.15	0.5	1.9 ± 0.2	1.6 ± 0.2	0.3 ± 0.2
	0.75	2.7 ± 0.2	1.8 ± 0.2	1.0 ± 0.2
	1.0	3.6 ± 0.2	2.1 ± 0.2	1.8 ± 0.2

* Данные, полученные в работе [17]

Таблица 2. Тепловые эффекты (кДж/моль) взаимодействия раствора аланил-фенилаланина с 0.02 М растворами КОН и рН 10.7–9.0

T, K	$I(KNO_3)$	$-\Delta_{mix}H$	$-\Delta_{dil}H$	$\Delta_{neut}H_{HL^+}$	$\Delta_{dis}H_{HL^+}$
288.15	0.5	10.9 ± 0.3	2.4 ± 0.1	13.2 ± 0.3	44.9 ± 0.4
	0.75	6.7 ± 0.2	6.7 ± 0.2	13.3 ± 0.3	45.2 ± 0.3
	1.0	2.6 ± 0.2	10.2 ± 0.2	12.8 ± 0.3	45.5 ± 0.3
298.15*	0.5	13.3 ± 0.3	0.8 ± 0.1	12.5 ± 0.3	44.4 ± 0.3
	0.75	12.8 ± 0.2	1.0 ± 0.1	11.8 ± 0.2	45.0 ± 0.3
	1.0	13.1 ± 0.2	2.1 ± 0.1	11.0 ± 0.2	45.8 ± 0.3
308.15	0.5	10.8 ± 0.3	1.8 ± 0.2	12.6 ± 0.3	42.9 ± 0.4
	0.75	7.0 ± 0.2	4.9 ± 0.2	11.9 ± 0.3	43.4 ± 0.3
	1.0	3.9 ± 0.3	7.9 ± 0.2	11.7 ± 0.3	43.9 ± 0.3

* Данные, полученные в работе [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

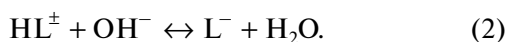
Изменение энтальпии в процессе диссоциации карбоксильной группы аланил-фенилаланина $\Delta_{dis}H(H_2L^+)$ находили по уравнению:

$$\Delta_{dis}H(H_2L^+) = -(\Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H)/\alpha, \quad (1)$$

где $\Delta_{mix}H$ — тепловой эффект взаимодействия раствора HNO_3 с 0.01 М раствором дипептида в интервале рН от 3.5 до 2.1, $\Delta_{dil}H$ — изменение энтальпии в процессе разведения раствора HNO_3 в растворе поддерживающего электролита; α — полнота реакции протонирования частицы HL^+ .

Равновесный состав растворов до и после калориметрического опыта рассчитывали с использованием универсальной программы KEV [14].

Процесс нейтрализации водного раствора аланил-фенилаланина можно представить уравнением:



Тепловой эффект диссоциации бетаинового протона аланил-фенилаланина ($\Delta_{dis}H_{HL^+}$) рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_{neut}H = (\Delta_{mix}H^1 - \Delta_{dil}H^1)/\alpha_2, \quad (3)$$

$$\Delta_{dis}H_{HL^+} = \Delta_{neut}H - \Delta H_w, \quad (4)$$

где $\Delta_{mix}H^1$ — тепловой эффект смешения раствора пептида с раствором КОН; $\Delta_{dil}H^1$ — тепловой эффект разведения раствора пептида в растворе фонового электролита; α_2 — полнота протекания процесса (2) 99.9%; ΔH_w — теплота нейтрализации сильной кислоты сильным основанием на фоне поддерживающего электролита.

Величина ΔH_w была взята из работы [18] для фонового электролита, использовавшегося в нашей работе. Погрешность определена как стандартное отклонение средней величины из трех–четырех параллельных опытов.

Энтальпии ступенчатой диссоциации аланил-фенилаланина при нулевой ионной силе находили по уравнению с одним индивидуальным параметром [19]

$$\Delta H - \Delta Z^2\Psi(I) = \Delta H^\circ + bI, \quad (5)$$

где ΔH , ΔH° — изменение энтальпии при конечном значении ионной силы и при $I = 0$ соответственно; $\Psi(I)$ — функция ионной силы, вычисленная теоретически; ΔZ^2 — разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов; b — эмпирический коэффициент.

Точки в координатах $[\Delta H - \Delta Z^2\Psi(I) - I]$ удовлетворительно укладываются на прямые, которые отсекают на оси ординат тепловые эффекты диссоциации пептида по второй ступени при нулевой ионной силе раствора. Оптимальные положения прямых найдены по МНК.

Стандартные термодинамические характеристики процессов ступенчатой диссоциации аланил-фенилаланина представлены в табл. 3.

Большой экспериментальный материал по изучению температурной зависимости констант диссоциации слабых кислот и оснований показывает, что на кривой зависимости $\lg K$ от T наблюдается экстремум [20–23]. Анализ этой кривой позволяет отметить, что с увеличением температуры происходит рост константы диссоциации вплоть до достижения максимального значения; процесс же диссоциации кислот в этой области температур эндотермичен. При дальнейшем увеличении температуры K_{dis} уменьшается, а процесс ионизации становится экзотермичным. Следовательно, в точке максимума тепловой эффект реакции равен нулю. Тепловой эффект диссоциации H_2L^+ невелик. Величина изменения теплоемкости в процессе ионизации карбоксильной группы аланил-фенилаланина -77 Дж/(моль К). В связи с этим, с ростом температуры происходит изменение знака теплоты диссоциации протона карбоксильной группы пептида. Температуру Θ ,

Таблица 3. Стандартные термодинамические характеристики процессов диссоциации аланил-фенилаланина в водном растворе

Процесс	T, K	pK^0	ΔG^0 , кДж/моль	ΔH^0 , кДж/моль	$-\Delta S^0$, Дж/(мольК)	$-\Delta C_p^0$, Дж/(мольК)
$H_2L^+ = HL^\pm + H^+$	288.15	2.97 ± 0.02	16.4 ± 0.1	2.3 ± 0.3	47.4 ± 1.0	167
	298.15*	2.98 ± 0.02	17.0 ± 0.1	0.8 ± 0.3	54.5 ± 1.0	
	308.15	2.99 ± 0.02	17.6 ± 0.1	-1.1 ± 0.3	60.8 ± 1.0	
$HL^\pm = L^- + H^+$	288.15	8.41 ± 0.03	46.4 ± 0.1	44.0 ± 0.3	8.4 ± 1.4	136
	298.15*	8.13 ± 0.03	46.4 ± 0.2	42.5 ± 0.3	13.1 ± 1.3	
	308.15	7.89 ± 0.03	46.6 ± 0.2	41.2 ± 0.3	17.2 ± 1.3	

* Данные полученные в работе [17].

при которой тепловой эффект изменит знак, можно оценить по уравнению:

$$\Theta = 298.15 - \Delta H_{298.15}^0 / (\Delta C_p). \quad (6)$$

В интервале температур 278.15–298.15 К происходит изменение знака теплоты ионизации карбоксильной группы пептида. С увеличением концентрации фонового электролита Θ сдвигается в область более высоких температур. При диссоциации аминокислоты аланил-фенилаланина величина $\Delta_r C_{p2}$ близка к нулю, а тепловой эффект составляет большую положительную величину, следовательно ожидать изменения знака теплового эффекта не целесообразно, подобные зависимости были отмечены ранее [20–23] при диссоциации различных по своей природе функциональных групп в аминокислотах и комплексах.

Анализ данных по температурной зависимости теплот диссоциации аланил-фенилаланина показал, что с увеличением концентрации фонового электролита (нитрата калия) происходит сдвиг Θ в область более высоких температур. Температурный коэффициент энтальпии диссоциации ΔC_p также заметно меняется с ростом ионной силы. Это, по-видимому, связано с тем, что при больших концентрациях электролита сказывается недостаток молекул воды в растворе, что уменьшает вклад “замораживания” в гидратных оболочках ионов и приводит к уменьшению абсолютной величины ΔC_p .

Увеличение температуры приводит к усилению хаотического, теплового движения молекул воды, способствующего разрушению ее структуры, поэтому ориентация молекул вокруг ионов облегчается и при постоянной ионной силе возрастание температуры приводит к более отрицательным значениям $\Delta_{dis}S$; это подтверждают данные табл. 3.

Изменение энтропии в процессе диссоциации аланил-фенилаланина значительно по абсолютной величине, причем возрастание заряда анионной частицы резко сказывается на величине $\Delta_{dis}S$. С повышением температуры эффект структури-

рования воды анионными частицами проявляется сильнее, что вызывает уменьшение энтропии ионизации. Повышение заряда частицы приводит к более резкому изменению $\Delta_{dis}S$ с ростом температуры. С увеличением концентрации “фоновый электролит” температура влияет в меньшей степени, а значение $\Delta_{dis}S$ по абсолютной величине уменьшается.

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках государственного задания Фундаментальные и прикладные аспекты создания полифункциональных волокнистых полимерных материалов с использованием капсулированных нано- и микросистем (FZZW-2023-0008). Исследование проводилось с использованием ресурсов Центра совместного использования научного оборудования ISUCT (при поддержке Министерства науки и высшего образования России, грант № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berkowitz S.A., Engen J.R., Mazzeo J.R., Jones G.B. // Nature reviews Drug discovery. 2012. V. 11. P. 527.
2. McGregor D.P. // Current Opinion in Pharmacology. 2008. V. 8. P. 616.
3. Zompra A., Galanis A., Werbitzky O., Albericio P. // Future Medicinal Chemistry. 2009. V. 1 (2). P. 361.
4. Bak A., Leung D., Barrett S.E. et al. // J. of the American Association of Pharmaceutical Scientists. 2015. V. 17 (1). P. 144.
5. Di L. // Ibid. 2015. V. 17 (1). P. 134.
6. Fosgerau K., Hoffmann T. // Drug Discovery Today. 2015. V. 20 (1). P. 122.
7. Slingluff C.L. // Cancer Journal. 2011. V. 17 (5). P. 343.
8. Craik D.J., Fairlie D.P., Liras S., Price D. // Chemical Biology and Drug Design. 2013. V. 81. P. 136.
9. Кочергина Л.А., Емельянов А.В., Крутова О.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. № 2. С. 95.
10. Лыткин А.И., Крутова О.Н., Черников В.В. и др. // Журн. физ. химии. 2021. V. 95. №. 11. P. 1674.

11. Кочергина Л.А., Баделин В.Г., Крутова О.Н. // Там же. 2012 Т. 86. № 9. С. 1555.
12. Bonomo R., Cali R., Cucinotta V. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. P. 1641.
13. Rodante F. et al. // Thermochimica Acta. 1997. V. 296. P. 15.
14. Meshkov A.N., Gamov G.A. // Talanta. 2019. V. 198. P. 200.
15. Lytkin A.I., Barannikov V.P., Badelin V.G., Krutova O.N. // J. of Thermal Analysis and Calorimetry .2020. V. 139. P. 3683.
16. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Смирнова Д.К. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 9. С. 1338.
17. Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н. и др. // Там же. 2022. Т. 96. № 8. С. 1155.
18. Васильев В.П., Шеханова Л.Д. // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969.
19. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов, М.: Высш. школа, 1982. С. 200.
20. Кочергина Л.А., Васильев В.П., Крутов Д.В., Крутова О.Н. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. С. 1.
21. Кочергина Л.А., Емельянов А.В., Крутова О.Н. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 9. С. 1628.
22. Кочергина Л.А., Васильев В.П., Крутова О.Н. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. С. 426.
23. Кочергина Л.А., Лыткин А.И., Крутова О.Н., Дамрина К.В. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 5. С. 719.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.35

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ L-КАРНОЗИНА,
L-ГИСТИДИНА И L-АСПАРАГИНА С ПИРИДОКСИНОМ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. Е. Ю. Тюнина^{a,*}, О. Н. Крутова^b, В. П. Баранников^a

^aИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, 153045 Россия

^bИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: tey@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 28.06.2022 г.

После доработки 15.09.2022 г.

Принята к публикации 16.09.2022 г.

Методом калориметрии исследованы особенности взаимодействия дипептида L-карнозина (Car) и аминокислот L-гистидина и L-аспарагина с пиридоксином (PN) в водном растворе. Впервые получены экспериментальные значения энтальпии растворения аминокислот и пептида в водном растворе пиридоксина при $T = 298.15$ К. Определены термодинамические характеристики и стехиометрия образования молекулярных комплексов между реагентами. Установлено, что стабильность полученных комплексов зависит от структуры реагентов и понижается в ряду: Car > Asn > His. Показано, что основной вклад в стабилизацию образуемых комплексов вносит энтропийная составляющая энергии Гиббса комплексообразования.

Ключевые слова: энтальпия растворения, аминокислоты, пиридоксин, водный раствор, термодинамические характеристики, комплексообразование

DOI: 10.31857/S0044453723030287, EDN: EAXQBF

В последние десятилетия исследованию поведения биологически активных соединений (гормонов, энзимов, витаминов, лекарств) в жидких средах, содержащих добавки макромолекул (белков, нуклеиновых кислот и др.) уделяется большое внимание в связи с их важностью для понимания явлений биохимической избирательности (молекулярного распознавания, разделения) и процессов переноса в организме человека (мембранный транспорт, ферментативный катализ и др.), а также для разработки новых технологий в фармакологии, косметологии, производстве пищевых продуктов. Азотсодержащие гетероциклические органические молекулы как фрагменты структуры многих лекарственных препаратов, красителей и пищевых добавок в течение последних десятилетий являются предметом изучения химиков, фармакологов и физиков для установления связи между химической структурой и биологической активностью [1, 2].

Пиридоксин, (PN, 3-гидрокси-4,5-бис(гидроксиметил)-2-метилпиридин), известный как витамин B6, является предшественником различных коферментов (пиридоксаль-5'-фосфата, пиридоксамин-5'-фосфата и др.), необходимых для более 100 биохимических реакций [3]. Этот витамин влияет на правильное функционирование

нервной системы, поддерживает иммунную систему, участвует в метаболизме аминокислот и гликогена в процессе производства эритроцитов [4, 5]. Пиридоксин наряду с другими витаминами В-группы (тиамин В1, никотиновая кислота В3, пиридоксаль) относится к водорастворимым витаминам. Пиридоксин может существовать в трех ионных формах при различной кислотности среды: при $\text{pH} < 5$ как катион, при $\text{pH} 6.8$ – диполярный ион и при $\text{pH} > 8$ – анион. Известно [6], что потеря первого протона молекулы PN соответствует диссоциации гидроксигруппы (фенольной группы). Вторая ступень диссоциации связана с потерей протона пиридиния ($-\text{NH}$). Следует отметить, что PN способен к существованию в нейтральном водном растворе в виде двух таутомерных форм: молекулярной и цвиттер-ионной [7, 8], при этом нейтральная форма пиридоксина более предпочтительна [7]. Общеизвестно, что нейтральная форма PN более липофильна и, следовательно, более эффективна при диффузии через клеточный барьер по сравнению с заряженными формами [9]. В ряде работ [5, 10–12] показано, что витамины, ферменты и лекарственные вещества чаще всего действуют через образование молекулярных комплексов (интермедиатов) с белками-трансмиттерами. Такие комплексы в ос-

новном образуются в результате слабых молекулярных взаимодействий, важных с физико-химической точки зрения [5, 12].

На процесс комплексообразования и стабильность образуемых комплексов могут влиять различные факторы, в том числе кислотность среды, природа функциональных групп, полярность и гидрофобность молекул, наличие активных сайтов в молекулах и аффинность их к связыванию с реагентами. Поэтому мы исследовали образование комплексов аминокислот/пептида, имеющих различные боковые цепи, с витамином В6 (пиридоксином), используемых в качестве моделей взаимодействий белок–лекарство. Определение их термодинамических свойств в водном растворе направлено на уточнение избирательности взаимодействия и степени связывания реагентов.

В данной работе в качестве объектов исследования использовали структурные элементы альбумина. Это – две аминокислоты: L-гистидин (L-2-амино-3-(1H-имидазол-4-ил-пропановая кислота) и L-аспарагин (2-амино-3-карбамоил-пропановая кислота), а также пептид L-карнозин (β -аланил-L-гистидин или (2S)-2-(3-анинопропаноил амин)-3-(1H-имидазол-5-ил)пропановая кислота).

Боковая цепь молекулы L-аспарагина (Asn) является карбоксамидной группой, которая не несет формального заряда ни при каких биологически значимых величинах pH и проявляет склонность к образованию водородных связей [13]. В водном растворе Asn существует в основном в форме цвиттер-иона $[HL]^{\pm}$, при этом аминогруппа основной цепи протонирована ($-NH_3^+$), а карбоксильная группа ионизирована ($-COO^-$). Asn входит в состав ключевых сайтов для N-гликозилирования и модификации белковой цепи [14].

L-гистидин (His) относится к числу незаменимых аминокислот, характеризуется наличием имидазольной функциональной группы в боковой цепи молекулы, которая может служить как донором, так и акцептором образования водородных связей в зависимости от диапазона pH [15]. При низком значении $pH < 2$ оба атома азота имидазольного кольца протонируются с образованием катионного имидазолия. В области $6 < pH < 9$ существуют два нейтральных таутомера: τ -таутомер (протонированный атом $N_{\epsilon 2}$) и π -таутомер (протонированный атом $N_{\delta 1}$). При $pH > 9$ α -аминогруппа основной цепи депротонируется с образованием аниона гистидина, боковая цепь в щелочной среде остается нейтральной для любого таутомерного состояния. Ранее показано [16], что в нейтральном водном растворе L-гистидин существует преимущественно в цвиттер-ионной ($[HL]^{\pm}$) форме. Благодаря своему химическому составу и чувствительности к pH, гистидин нахо-

дится в активных центрах многих белков и играет ключевую роль в ферментативном катализе, протонной проводимости, в комплексах металлопротеинов и др. [17].

Дипептид L-карнозин (Car) представляет собой полидентатную молекулу с несколькими потенциальными сайтами связывания. Его молекула содержит β -аланильный остаток аминокислоты (с аминогруппой), пептидную группу, карбоксильную группу и имидазольное кольцо гистидинового аминокислотного остатка. Наличие имидазольного кольца в карнозине делает его интересным кандидатом в качестве донора протонов для ионных форм некоторых лекарственных средств в водных растворах. Карнозин существует в водном растворе, преимущественно, в виде катионов (H_2L^+) в интервале pH 2.8–6.5 и цвиттер-ионов ($HL^{\pm}$) в интервале pH 6.5–9.2, при $pH > 9.2$ – в форме аниона (L^-), а при $pH < 2.8$ – в форме дикатиона (H_3L^{2+}) [18]. Способность Car образовывать комплексы с широким рядом металлов и некоторыми органическими соединениями определяет области применения Car в качестве антиоксиданта, нейропротекторного средства, стимулятора заживления ран, ионхелатирующего и антигликирующего агента, а также в системе доставки лекарственных средств [19–21].

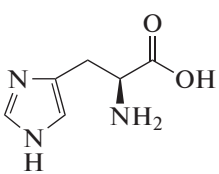
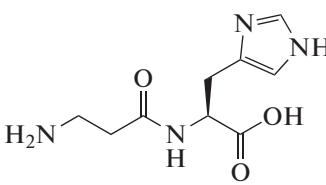
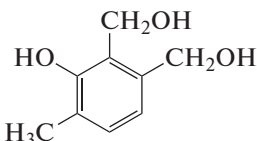
Насколько нам известно, опубликовано всего несколько исследований взаимодействия между аминокислотами/пептидами и витаминами В-группы с использованием метода калориметрии растворов [22–24]. Таким образом, цели данного исследования – определить способность Car и His образовывать комплексы с пиридоксином в водном растворе; проанализировать влияние природы боковых цепей аминокислот (His, Asn) и пептида (Car) на селективность комплексообразования на основе обобщения полученных результатов с опубликованными нами ранее данными для системы Asn–PN–вода [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали пиридоксин, дипептид L-карнозин, аминокислоты: L-гистидин и L-аспарагин, характеристики которых приведены в табл. 1. Вещества сушили в вакуумном шкафу при 343 К непосредственно перед использованием. Бидистиллированную воду (с удельной проводимостью 3.1 См см^{-1} , pH 5.4) использовали для приготовления водных растворов. Исследуемые растворы готовили весовым методом, используя весы Sartorius-ME215S (с точностью взвешивания $1 \times 10^{-5} \text{ г}$).

Для измерения энтальпий растворения кристаллических аминокислот и пептида в водных растворах, содержащих фиксированную концен-

Таблица 1. Название, формула и показатели чистоты используемых реактивов

Вещества	<i>M</i>	CAS №	Происхождение	Степень чистоты
L-Аспарагин <chem>H2NCOCH2CH(NH2)COOH</chem>	132.12 $pK_{a,1}^0 = 2.16 \pm 0.04$ $pK_{a,2}^0 = 8.97 \pm 0.08$	70–47–3	Sigma	>0.98
L-Гистидин 	155.16 $pK_{a1} = 1.64$ $pK_{a2} = 5.97$ $pK_{a3} = 9.28$	59–67–6	Sigma-Aldrich	≥0.98
L-карнозин 	226.23 $pK_{a1} = 2.59 \pm 0.10$ $pK_{a2} = 6.77 \pm 0.02$ $pK_{a3} = 9.37 \pm 0.02$	305–84–0	Sigma-Aldrich	~0.99
Пиридоксин 	169.18 $pK_{a,1} = 4.85 \pm 0.05$ $pK_{a,2} = 8.96 \pm 0.05$	65–23–6	Sigma	>0.98

Обозначения: *M* – молекулярная масса вещества, кг кмоль^{–1}; CAS№ – Chemical Abstract Service регистрационный номер; степень чистоты – массовая доля содержания основного вещества (как заявлено производителем); pK_{a1} , pK_{a2} , pK_{a3} , – константы ионизации при $T = 298.15$ К, $I = 0$ аспарагина [25], гистидина [26], карнозина [27] и пиридоксина [28].

трацию пиридоксина, использовали калориметр ампульного типа с изотермической оболочкой и емкостью реакционного стакана 60 см³. Процесс растворения инициировали разбиванием ампулы. Энтальпию растворения измеряли сравнительным методом на цифровом эталонном измерителе температуры (БИК, Минск). Перед каждым экспериментом проводили электрическую калибровку калориметра. Детальное описание конструкции калориметра, его калибровки и процедуры измерения представлены в работах [29, 30]. Погрешность измерения единичного теплового эффекта не превышала 0.2%. Калориметр был протестирован путем измерения энтальпии растворения хлористого калия (KCl) (Sigma-Aldrich, CAS 7447-40-7, степень чистоты 99.5%) в H₂O при $T = 298.15$ К, рекомендованного в качестве стандарта в работах [31, 32]. Значение $\Delta_{\text{sol}}H^\circ = 17.23 \pm 0.07$ кДж моль^{–1} при бесконечном разбавлении находится в хорошем согласии с рекомендованными литературными данными ($\Delta_{\text{sol}}H^\circ = 17.25 \pm 0.04$ [32] и 17.22 ± 0.04 кДж моль^{–1} [31]). Кроме того, сравнение полученных нами ранее

стандартных значений энтальпий растворения ($\Delta_{\text{sol}}H^\circ$) некоторых аминокислот и пептидов в воде с данными других авторов показало, что наши значения $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$ (кДж моль^{–1}) для глицина 14.25 ± 0.06 [33], глицил-глицил-глицина 17.62 ± 0.05 [33] и L-метионина 11.21 ± 0.08 [34] согласуются с литературными значениями, соответственно, 14.23 ± 0.02 [35], 17.69 ± 0.02 [36] и 11.30 ± 0.06 [37], что дополнительно подтверждает достоверность результатов, полученных на данном калориметре. При этом относительная погрешность в измерениях энтальпий растворения составляла не более 0.7%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эффективность связывания Car, His и Asn с лигандом (PN) определяется, прежде всего, их состоянием в растворе. Расчет равновесного состава растворов исследуемых веществ при различных значениях pH был проведен с использованием программы RRSU [38]. Показано, что в зависимости от pH среды реагенты могут нахо-

Таблица 2. Энтальпии растворения L-гистидина (His) и L-карнозина (Car) в воде и водных растворах, содержащих пиридоксин (PN), при $T = 298.15$ K

m_{His} , моль кг ⁻¹	His + H ₂ O	His + L + H ₂ O	m_{Car} , моль кг ⁻¹	Car + H ₂ O	Car + L + H ₂ O
	$\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}(\text{w})$, кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}(\text{w} + \text{L})^{\text{a}}$, кДж моль ⁻¹		$\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}(\text{w})$, кДж моль ⁻¹	$\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}(\text{w} + \text{L})^{\text{b}}$, кДж моль ⁻¹
0.0	14.28	—	0.0	11.19	—
0.0018	14.30	16.23	0.0012	11.25	14.01
0.0025	14.31	16.35	0.0014	11.26	14.12
0.0033	14.32	16.78	0.0026	11.32	14.31
0.0037	14.33	16.99	0.0033	11.36	14.58
0.0048	14.34	17.35	0.0042	11.41	14.80
0.0049	14.35	17.42	0.0048	11.44	14.88
0.0059	14.36	17.56	0.0053	11.46	14.97
0.0087	14.40	17.89	0.0061	11.51	15.05
0.0112	14.44	18.11	0.0091	11.66	15.26
0.0134	14.47	18.32	0.0100	11.71	15.33
0.0149	14.49	18.55	0.0116	11.79	15.44
0.0168	14.52	18.69	0.0167	12.06	15.72
0.0182	14.54	18.70	0.0184	12.14	15.80
0.0208	14.57	18.78	0.0206	12.26	15.89

Примечание: L = PN; ^a $m_{\text{PN}} = 0.0016 \pm 0.0002$ моль кг⁻¹; ^b $m_{\text{PN}} = 0.0011 \pm 0.0002$ моль кг⁻¹.

даться в различных ионных состояниях. Молекулы гистидина и карнозина содержат в боковом радикале дополнительные группы, проявляющие основные свойства, и их водные растворы являются щелочными. Проведенные нами измерения с помощью цифрового pH-метра (Mettler Toledo, модель Five-Easy) показали, что значения pH для водных растворов Car и His находятся в интервале 7.6–8.1 в зависимости от концентрации вещества. В этой области кислотности растворов Car и His, а также и Asn существуют преимущественно в виде цвиттер-ионов ($[\text{HL}]^{\pm}$), PN находится в нейтральной форме (HX^0). Эти ионные формы, присутствующие в водном растворе, следует принимать во внимание при интерпретации взаимодействий между указанными реагентами.

Экспериментальные значения энтальпии растворения кристаллических Car и His в воде ($\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}(\text{w})$) и водных растворах ($\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}(\text{w} + \text{L})$), содержащих PN, приведены в табл. 2. Аналогичные данные для системы Asn–PN–H₂O, используемые при сравнительном анализе межмолекулярных взаимодействий в исследуемых растворах, были опубликованы нами ранее [22]. Как видно из табл. 2, процессы растворения аминокислоты и пептида эндотермичны.

Энтальпии переноса ($\Delta_{\text{tr}}H_{\text{m}}$) аминокислоты и пептида из воды (w) в водный раствор лиганда

(w + L) вычислены из экспериментальных данных по соотношению:

$$\Delta_{\text{tr}}H_{\text{m}} = \Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}(\text{w} + \text{L}) - \Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}(\text{w}), \quad (1)$$

где $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}(\text{w})$ — энтальпия растворения Car и His в чистом растворителе (воде), $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}(\text{w} + \text{L})$ — энтальпия растворения Car и His в водном растворе, содержащем пиридоксин (фиксированной концентрации). Концентрационные зависимости молярных энтальпий растворения исследуемых соединений в воде носят линейный характер и описываются уравнениями:

$$\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}(\text{w}) = (14.28 \pm 0.12) + (14.37 \pm 0.18)m_{\text{His}}, \quad (2)$$

$$\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}(\text{w}) = (11.19 \pm 0.11) + (52.31 \pm 0.16)m_{\text{Car}}, \quad (3)$$

где m_{His} и m_{Car} — концентрации растворенного вещества (моль кг⁻¹), соответственно, гистидина и карнозина. Определены стандартные молярные энтальпии растворения ($\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\infty}$) при бесконечном разбавлении His и Car в воде, соответственно, 14.28 ± 0.12 и 11.19 ± 0.11 кДж моль⁻¹, что согласуется с имеющимися литературными значениями: 14.32 ± 0.06 кДж моль⁻¹ [39] для аминокислоты и 11.09 ± 0.09 кДж моль⁻¹ [18] для дипептида. Изотермы связывания исследуемых тройных систем (АК/ПП–лиганд–вода) демонстрируют нелинейную зависимость значений $\Delta_{\text{tr}}H_{\text{m}}$ от концентрации аминокислоты (пептида) (рис. 1), что свидетель-

Таблица 3. Термодинамические характеристики комплексообразования L-карнозина (Car), L-гистидина (His) и L-аспарагина (Asn) с пиридоксином (PN) в водных растворах при $T = 298.15$ K

Комплекс	$\lg K_c^0 \pm 0.003$	$-\Delta_c G^0$, кДж моль $^{-1}$	$\Delta_c H^0$, кДж моль $^{-1}$	$T\Delta_c S^0$, кДж моль $^{-1}$
Car : PN	3.742	21.34 ± 0.12	3.64 ± 0.08	24.97 ± 0.23
His : PN	2.711	15.46 ± 0.11	4.56 ± 0.06	20.02 ± 0.25
Asn : PN [22]	3.625	20.66 ± 0.12	6.40 ± 0.18	27.06 ± 0.43

ствует об образовании комплексов между Car, His, Asn и лигандом (PN).

На основе полученных значений $\Delta_{tr}H_m$ рассчитаны стандартные термодинамические характеристики процесса комплексообразования с использованием компьютерной программы “HEAT” [38], в которой поиск неизвестных параметров ($\lg K_c^0$, $\Delta_c H^0$) сводится к численной минимизации функционала F по искомым параметрам:

$$F = \sum_{i=1}^n w_i (\Delta H_i^{\text{exp}} - \Delta H_i^{\text{theor}})^2, \quad (4)$$

где ΔH_i — тепловой эффект i -й реакции, n — число опытов, w_i — весовые множители, которые рассчитываются как $w_i = A/(\delta\Delta H_i)^2$ (где A — коэффициент, выбираемый из условия $\sum w_i = n$, т.е. сумма весов равна числу опытов; $\delta\Delta H_i$ — абсолютная погрешность измерения ΔH_i). Поскольку кислотно-основные равновесия, в которых участвуют реагенты, могут вносить определенный вклад в величину измеряемых тепловых эффектов, то их тепловые эффекты и константы равновесия реагентов [25–28] дополнительно вводились в вычислительную программу “HEAT” при расчете

термодинамических параметров комплексообразования. Расчет равновесного состава для исследуемых систем с учетом различных стехиометрических схем взаимодействия показал наилучшее соответствие условию (4) в случае образования комплексов состава 1 : 1 между реагентами. Энергия Гиббса и энтропия комплексообразования определены по известным термодинамическим уравнениям:

$$\Delta_c G^0 = -RT \ln K_c^0, \quad (5)$$

$$\Delta_c G^0 = \Delta_c H^0 - T\Delta_c S^0. \quad (6)$$

Полученные термодинамические параметры, представленные в табл. 3, могут быть использованы для определения характера и движущих сил взаимодействия между исследуемыми аминокислотами/пептидом и лигандом.

При комплексообразовании Car и Asn с PN разные значения $\Delta_c H^0$ компенсировались $\Delta_c S^0$, что приводило к близким значениям $\Delta_c G^0$. Как видно из данных табл. 3, взаимодействия между реагентами приводят к образованию комплексов средней силы. Значения констант связывания $\lg K_c^0$ повышаются в ряду: His < Asn < Car, что симбатно изменению констант ионизации карбоксильной группы pK_{a1} в молекулах этих веществ (табл. 1).

Исследуемые аминокислоты и пептид содержат заряженные центры ($\text{COO}^-/\text{NH}_3^+$), гидрофильные ($-\text{Imd}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CONH}-$) и гидрофобные группы. В образовании комплекса могут участвовать разнообразные силы, такие как силы Ван-дер-Ваальса, водородные связи, электростатические и гидрофобные взаимодействия. Как известно [5, 40], взаимодействие PN с различными растворенными веществами происходит через атомы кислорода фенольных и примыкающих к ним гидроксиметильных групп, а также через пиридиновый азот, что наиболее характерно для образования пиридоксина комплексов. Заряженные концевые ($\text{NH}_3^+/\text{COO}^-$) группы в основной цепи Car, His и Asn, а также полярные имидазольные и аминогруппы в их боковой цепи служат активными центрами связывания с полярными заместителями в пиридиновом кольце нейтральной молекулы PN через образование водо-

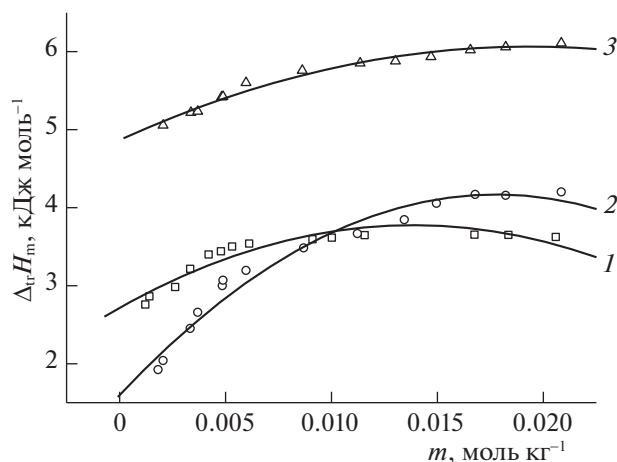


Рис. 1. Зависимости энтальпии переноса L-карнозина (1), L-гистидина (2) и L-аспарагина [22] (3) из воды в водный раствор пиридоксина (PN) от концентрации аминокислоты и пептида (m).

родных связей. Неполарные углеводородные группы в молекулах аминокислот/пептида и неполярные фрагменты в молекуле PN могут участвовать в гидрофобных взаимодействиях, которые вносят свой вклад в стабилизацию структуры комплекса.

Для образования комплекса существенны как энергетические, так и энтропийные факторы. Значения $\Delta_c H^0$ и $T\Delta_c S^0$ включают вклады как от процессов образования комплексов между реагентами вследствие различного типа взаимодействий (экзоэффект), так и от частичной дегидратации реагентов при взаимодействии друг с другом (эндоэффект), от гидратации образуемых комплексов (экзоэффект) и реорганизации растворителя (эндоэффект). Преобладание тех или иных процессов обуславливает полученные отрицательные или положительные значения энтальпии и энтропии процесса. Комплексообразование Car, His, Asn с PN в водном растворе сопровождается небольшими положительными изменениями энтальпии и большими положительными изменениями энтропии. По-видимому, эндотермические эффекты дегидратации реагентов преобладают над экзотермическим эффектом их взаимодействия. Стабильность образуемых комплексов Car, His и Asn с PN определяется в значительной степени энтропийной составляющей энергии Гиббса комплексообразования. Согласно подходу, предложенному в работе [41], положительные значения энтальпии и энтропии свидетельствуют о том, что в образовании и стабилизации комплексов между исследуемыми реагентами принимают участие, прежде всего, водородные связи и гидрофобные взаимодействия.

По сравнению с His, комплексообразование Car с PN характеризуется меньшим положительным значением $\Delta_c H^0$ и большим положительным значением $T\Delta_c S^0$, т.е. становится более экзотермичным и энтропийно более выгодным процессом. Анализ взаимодействий в системах His–PN–H₂O и Asn–PN–H₂O показывает, что в случае Asn изменение энтропии наиболее благоприятно для связывания с PN, тогда как связывание His с PN более энтальпийно выгодно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом калориметрии растворения исследованы молекулярные взаимодействия в водных растворах, содержащих пиридоксин (PN) и аминокислоту (His, Asn) и пептид (Car) при $T = 298.15$ К. Определены стандартные термодинамические характеристики ($\lg K_c^0$, $\Delta_c G^0$, $\Delta_c H^0$, $\Delta_c S^0$) процесса комплексообразования. Установлено образование в водном растворе молекулярных комплексов Car, His, Asn с PN средней силы со

стехиометрией 1 : 1, в стабилизацию которых основной вклад вносит энтропийная составляющая энергии Гиббса комплексообразования. Показано, что устойчивость образуемых комплексных соединений зависит от структуры молекул исследуемых аминокислот/пептида и их ионного состояния. Значения констант стабильности уменьшаются в ряду Car $\rightarrow$ Asn $\rightarrow$ His, что симбатно изменению констант ионизации карбоксильной группы pK_{a1} в их молекулах. Полученные результаты свидетельствуют, что основными движущими силами процесса комплексообразования в исследуемых водных растворах, содержащих цвиттер-ионы аминокислот/пептида и пиридоксин в нейтральной форме, являются гидрофобные взаимодействия и образование водородных связей между растворенными веществами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Ивановской области РФ в рамках научного проекта № 18-43-370018.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kihal A., Rodriguez-Prado M., Godoy C. et al. // J. Dairy Sci. 2020. V. 103. P. 3125. <https://doi.org/10.3168/jds.2019-17561>
2. Koczol P., Piekut J., Borawska M. et al. // Spectrochim. Acta. Part A. 2005. V. 61. P. 1917. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.07.022>
3. Hellmann H., Mooney S. // Molecules. 2010. V. 15. P. 442. <https://doi.org/10.3390/molecules15010442>
4. Li W., Yang X., Song Q. et al. // Bioorg. Chem. 2020. V. 97. P. 103707. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.103707>
5. Komasa A., Babijczuk K., Dega-Szafran Z. et al. // J. Mol. Struct. 2022. V. 1254. P. 131773. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131773>
6. Ristilä M., Matxain J.M., Strid Å. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 16774. <https://doi.org/10.1021/jp062800n>
7. Гамов Г.А., Александровский В.В., Шарнин В.А. // Журн. структур. химии. 2017. Т. 58. № 2. С. 293. <https://doi.org/10.15372/JSC20170208>
8. Takács-Novák K., Tam K.Y. // J. Pharm. Biomed. Anal. 2000. V. 21. P. 1171.
9. Noszál B. Acid-Base Properties of Pioligands in Piocoordination Chemistry. Ellis-Horwood, Chichester, UK, 1990.
10. Tyunina E.Y., Badelin V.G., Mezhevoi I.N. et al. // J. Mol. Liq. 2015. V. 211. P. 494. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.07.024>
11. Sharma M., Banipal T.S., Banipal P.K. // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. No. 5. P. 1325. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00937>

12. *Slifkin Von M.A.* Charge Transfer Interaction in Biomolecules. London – New York: Acad. Press, 1971. <https://doi.org/10.1002/ardp.19723050815>
13. *Kimura T., Matubayasi N., Sato H. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 12336. <https://doi.org/10.1021/jp0212460>
14. *Krall A.S., Xu Sh., Geraeber Th.G. et al.* // Nut. Commun. 2016. V. 7. P. 11457. <https://doi.org/10.1038/ncomms11457>
15. *Bretti C., Cigala R.M., Giuffrè O. et al.* // Fluid Phase Equilib. 2018. V. 459. P. 51. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.11.030>
16. *Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Mezhevoi I.N.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 278. P. 505. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.092>
17. *Cleland W.W.* // Arch. Biochem. Biophys. 2000. V. 382. P. 1.
18. *Tyunina E.Yu., Mezhevoi I.N., Dunaeva V.V.* // J. Chem. Thermodynamic. 2020. V. 150. P. 106206. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106206>
19. *Abdelkader H., Swinden J., Pierscionek B.K. et al.* // J. Pharm. Biomed. Analysis. 2015. V. 114. P. 241. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2015.05.025>
20. *Guiotto A., Calderan A., Ruzza P. et al.* // Curr. Med. Chem. 2005. V. 12. P. 2293. <https://doi.org/10.2174/0929867054864796>
21. *Bertinaria M., Rolando B., Giorgis M. et al.* // J. Med. Chem. 2011. V. 54. P. 611. <https://doi.org/10.1021/jm101394n>
22. *Tyunina E.Yu., Krutova O.N., Lytkin A.I.* // Thermochim. Acta. 2020. V. 690. P. 178704. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178704>
23. *Barannikov V.P., Badelin V.G., Venediktov E.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85. № 1. P. 16. <https://doi.org/10.1134/S003602441101002X>
24. *Krutova O.N., Usacheva T.R., Myshenkov M.S. et al.* // J. Therm. Anal. Cal. 2021. No.7. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10982-1>
25. *Kochergina L.A., Grosheva S.G., Krutova O.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. P. 1481. <https://doi.org/10.1134/S0036023611090129>
26. *Vasil'ev V.P., Kochergina L.A., Garavin V.Yu.* // Russ. J. Gen. Chem. 1985. V. 55. P. 2780.
27. *Lytkin A.I., Barannikov V.P., Badelin V.G. et al.* // J. Therm. Anal. Cal. 2020. V. 139. P. 3683. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08604-y>
28. *Lytkin A.I., Krutova O.N., Tyunina E.Yu. et al.* // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.] 2020. V. 63. № 6. P. 25. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206306.6183>
29. *Badelin V.G., Tyunina E.Yu., Mezhevoi I.N.* // Russ. J. Appl. Chem. 2007. V. 80. P. 711. <https://doi.org/10.1134/S1070427207050047>
30. *Smirnov V.I., Badelin V.G.* // Thermochim. Acta. 2015. V. 606. P. 41. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.03.007>
31. *Wadsö I., Goldberg R.N.* // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73. P. 1625.
32. *Archer D.G.* // Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. P. 1. <https://doi.org/10.1063/1.556034>
33. *Badelin V.G., Smirnov V.I., Mezhevoi I.N.* // Russ. J. Phys. Chem. 2002. V. 76. P. 1168.
34. *Badelin V.G., Smirnov V.I.* // Russ. J. Phys. Chem. 2010. V. 84. P. 1163. <https://doi.org/10.1134/S0036024410070150>
35. *Palecz B.* // J. Therm. Anal. Calorim. 1998. V. 54. P. 257.
36. *Piekarski H., Nowicka B.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. V. 102. P. 31.
37. *Palecz B., Piekarski H., Romanowski S.* // J. Mol. Liq. 2000. V. 84. P. 279.
38. *Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В.* Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 219–226.
39. *Palecz B.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. No. 50. P. 17768. <https://doi.org/10.1021/ja0544071>
40. *Refat M.S., Al-Azab F.M., Al-Maydama H.M.A. et al.* // Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectroscopy. 2014. V. 127. P. 196. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.02.043>
41. *Ross P.D., Subramanian S.* // Biochemistry. 1981. V. 20. № 11. P. 3096. <https://doi.org/10.1021/bi00514a017>

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.193

СМЕШАННЫЕ СЕТКИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В СИСТЕМЕ
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ–ЭТИЛЕНДИАМИН© 2023 г. Г. М. Агаян^а, Н. К. Балабаев^б, М. Н. Родникова^{с,*}^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия^бИнститут математических проблем биологии РАН – филиал Института прикладной математики
им. М.В. Келдыша РАН, Москва, Россия^сИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 28.07.2022 г.

После доработки 28.07.2022 г.

Принята к публикации 13.09.2022 г.

Описаны и исследованы сетки водородных связей в смесях этиленгликоля (ЭГ) и этилендиамина (ЭД) методами молекулярной динамики, теорией графов и симплексами Делоне. Полученные результаты сравнены с данными для систем ЭГ–H₂O и ЭД–H₂O.

Ключевые слова: водородные связи, пространственная сетка температурная и концентрационная зависимости вязкости растворителей

DOI: 10.31857/S0044453723030020, EDN: DWADSO

Молекулы диолов и диаминов обладают донорными и акцепторными центрами протонов, поэтому способны образовывать, так же как и вода, пространственную сетку Н-связей в жидкой фазе [1]. Эти сетки устойчивы, лабильны, упруги и обуславливают связь разных видов движений молекул, образующих сетку. Именно наличие пространственной сетки Н-связей определяет ряд физико-химических свойств жидкой фазы соединений, обладающих такой сеткой [1]. В табл. 1 приведены физико-химические свойства ЭГ, ЭД и воды.

Обращает на себя внимание малая плотность, большая вязкость, малая сжимаемость и большое переохлаждение жидкой фазы у этих соединений. Молекулы ЭГ и ЭД имеют разные конформационные формы, легко переходящие друг в друга. Наиболее стабильные конформеры в жидкой фазе [3, 4] представлены на рис. 1.

Заметим, что в водных растворах эти конформации могут меняться. Так, в водном растворе конформация tGg' молекулы ЭГ переходит в gGg' [5].

Водные системы ЭГ и ЭД широко изучены разными физико-химическими методами. Именно они применяются для исследования технологических, химических и биологических процессов. Смешанные сетки в системе ЭГ–H₂O были изучены нами расчетными методами в [3]. Система ЭД–H₂O достаточно сложна. Различие кон-

стант протонирования двух аминных групп в молекуле ЭД составляет 4 порядка [6], вязкость раствора при соотношении компонентов ЭД : H₂O = 1 : 2 возрастает в 15 раз по сравнению с водой и в 8 раз по сравнению с ЭД [7]. Это объяснено образованием “соединения в растворе”, подтверждено квантово-химическими расчетами [8] и наличием дисперсной фазы в водном растворе ЭД, обнаруженной методом динамического рассеяния света [9].

Таблица 1. Физико-химические характеристики растворителей [2]

Характеристики	H ₂ O	ЭГ	ЭД
<i>M</i>	18	62	60
μ , D	1.83	2.88	1.89
DN_{SbCl_5}	18	18.5	50
$T_{пл}$, °C	0	–12.9	8.5
$T_{кип}$, °C	100	197	118
$\Delta T_{перехл}$	40	21	–
$\rho(25^\circ\text{C}) \times 10^{-3}$, кг/м ³	0.99707	1.113	0.890
$\eta(25^\circ\text{C}) \times 10^3$, Па с	0.8903	16.16	1.46
$\beta_T \times 10^{11}$, Па ^{–1}	45.28	37.4	50.8
Постоянная Трутона	28.2	25.5	23.2
$\Delta H_{исп}/T_{кип}$, кал/(моль К)			

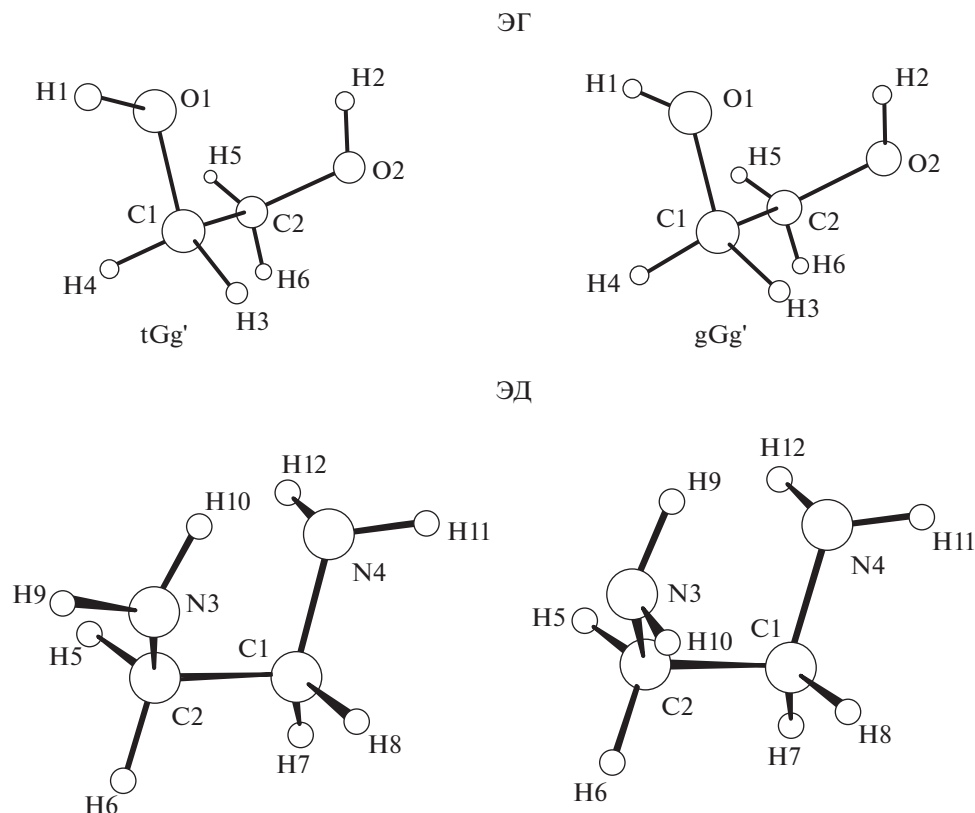


Рис. 1. Наиболее стабильные конформации ЭГ и ЭД в жидкой фазе.

Пространственные сетки в чистом ЭД были описаны топологическими методами и сравнены нами с аналогичными сетками в жидких ЭГ и моноэтаноламине (МЭА) [2]. Было показано, что пространственная сетка Н-связей в ЭД, образованная связями $\text{N}\cdots\text{HN}$ достаточно слаба, особенно по сравнению с ЭГ и МЭА.

Цель данной работы — исследование и описание смешанных сеток Н-связей в системе ЭГ–ЭД. Плотность, вязкость и стеклование этой бинарной системы было изучено в [10]. Основное внимание уделено объяснению температурной и концентрационной зависимостям вязкости системы. Максимум вязкости в области средних концентраций в системе объясняется увеличением, так называемой, плотности водородных связей, при средних концентрациях. Под плотностью Н-связей понимается число Н-связей в единице объема [10]. Эксперимент в указанной работе безупречен, объяснение требует обсуждения; мы это сделаем при обсуждении полученных нами результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мы исследовали жидкую систему ЭГ–ЭД во всем интервале концентраций при температуре

300 К. Методы исследования: молекулярная динамика, теория графов и симплексы Делоне. Применение этих методов для описания пространственных сеток водородных связей в жидкостях было подробно описано в [2].

Напомним, что жидкость — конденсированная, но подвижная фаза, поэтому для описания ее структуры необходимо иметь не только пространственные координаты частиц, но и координату времени. Мы исследовали колебательно-усредненную V-структуру [11] смеси ЭГ–ЭД при 300 К. Модель для расчета траекторий такой структуры методом молекулярной динамики была основана на зарядах, на атомах ЭГ [12] и ЭД (предложены Ю.В. Новаковской). Рассчитанные плотности смесей сравнивались с экспериментальными [10], а рассчитанные коэффициенты самодиффузии чистых ЭГ и ЭД с экспериментальными данными для этих растворителей [13]. Были также построены зависимости коэффициентов самодиффузии молекул ЭГ и ЭД от концентрации их в жидкой смеси. При достаточно хорошем совпадении расчетных и экспериментальных величин методом молекулярной динамики рассчитывались траектории V-структур для каждой концентрации.

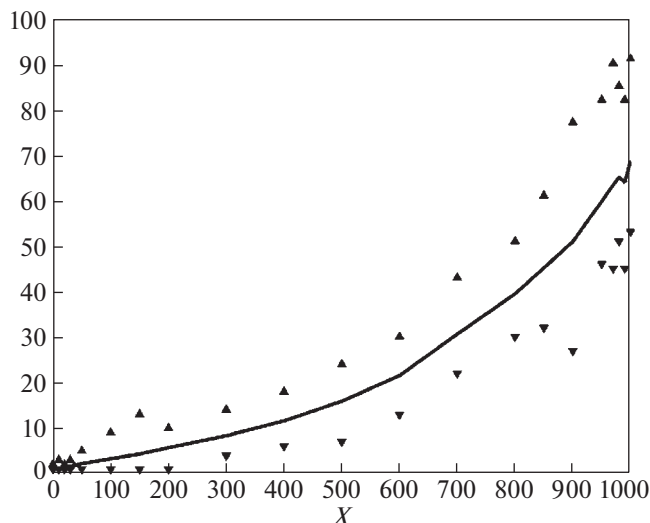


Рис. 2. Среднее (а также максимальное и минимальное) количество связанных компонентов в одной структуре в зависимости от количества молекул ЭД в растворе (X).

Для каждой концентрации система содержала 1000 молекул в прямоугольной расчетной ячейке с периодическими граничными условиями. Время релаксации составляло не менее 200 пс. Расчет траекторий проводился на интервале времени 3 нс с шагом 1 фс. Усреднение координат атомов для получения V-структур проводилось за 0.1 пс. Траектории содержали V-структуры, записанные с шагом 10 пс.

Анализировали 21 смесь ЭГ и ЭД от 0 до 100 мол. % ЭД. Все расчеты проводили с V-структурами, отстоящими друг от друга вдоль траектории на 60 пс. Всего для каждой концентрации рассматривали 50 структур.

В основе исследования сеток водородных связей в растворах лежал критерий водородной связи, который был определен из полученных методом молекулярной динамики функций радиального распределения. Наличие водородной связи регистрировали, если расстояние между кислородом или азотом одной молекулы и кислородом или азотом другой не превышало $3.5 \text{ \AA}$, а расстояние между кислородом или азотом одной молекулы и водородом другой не превышало $2.5 \text{ \AA}$.

Свойства сеток, полученных на основе критерия водородной связи, исследовали методом теории графов. Напомним некоторые понятия теории графов, необходимые в дальнейшем. Будем считать вершинами графа молекулы веществ, а водородные связи между молекулами — неориентированными ребрами графа. Последовательность ребер, при которой конец одного ребра служит началом другого, называется цепью. Граф называется связанным, если для каждой пары вершин существует цепь, которая их соединяет.

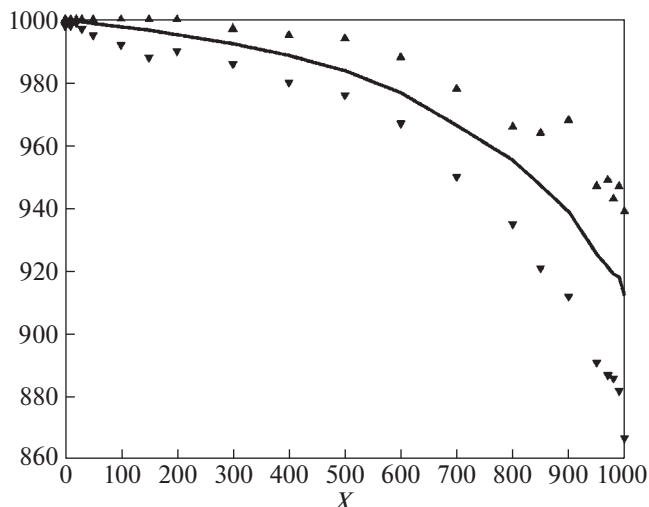


Рис. 3. Среднее (а также максимальное и минимальное) количество молекул в максимальном связанном компоненте от количества молекул ЭД в растворе (X).

Компонент связности графа — подграф, в котором для любой пары вершин существует связывающая их цепь. Основным параметром, оценивающим сетку водородных связей внутри структуры, является размер максимального компонента связности графа. Наиболее полная информация о сетке водородных связей содержится в матрице смежности для V-структур, построенной с использованием критерия водородной связи.

Первая задача данного исследования — проверка гипотезы о том, что все молекулы веществ для всех концентраций образуют единую сетку водородных связей. Для нахождения компонентов связности графа рассматриваемых систем использован алгоритм Тарьяна [14]. В результате его работы определяются количество компонентов связности в графе, их размер, а также список вершин с указанием их принадлежности к тому или другому компоненту связности.

На рис. 2 изображена зависимость среднего (а также максимального и минимального) количества связанных компонентов в одной структуре от количества молекул ЭД в растворе. На рис. 3 изображено среднее (а также максимальное и минимальное) количество молекул в максимальном связанном компоненте.

Анализ этих рисунков показывает, что в чистом ЭГ и в случае небольшого количества молекул ЭД практически все молекулы системы связаны в трехмерную сетку водородных связей. С ростом концентрации молекул ЭД происходит увеличение количества связанных компонентов и, соответственно, уменьшение размера максимального связанного компонента. Особенно эта тенденция усиливается, когда количество молекул ЭД в

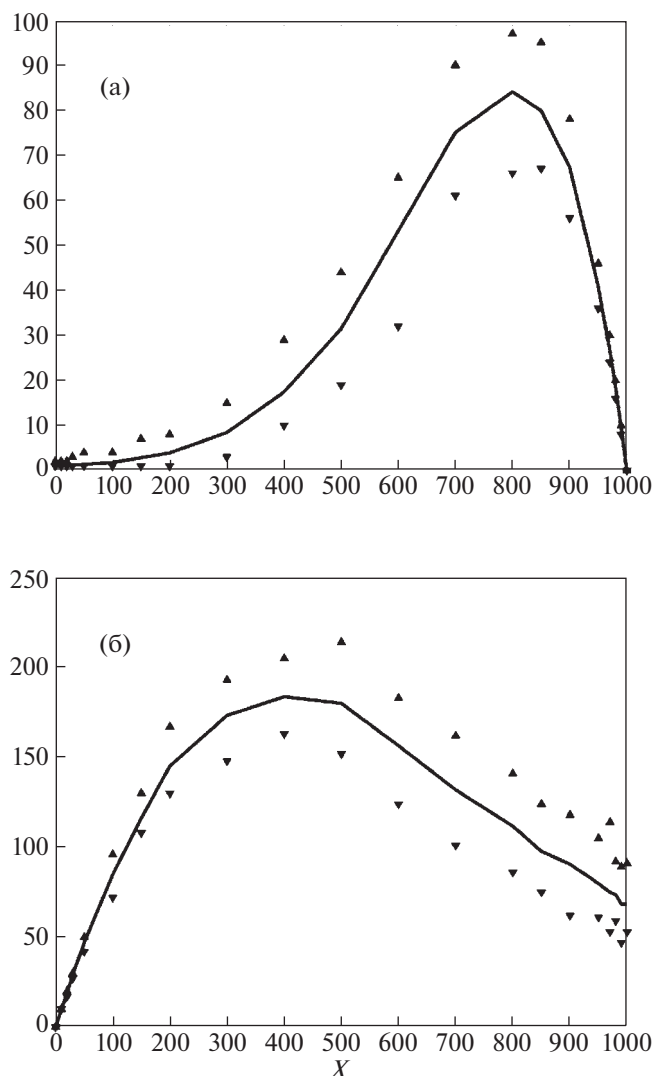


Рис. 4. Зависимости от количества молекул ЭД в растворе (X) среднего (а также максимального и минимального) количества связанных компонентов в одной структуре, состоящих из молекул ЭГ (а) и молекул ЭД (б).

растворе становится больше 800. Однако, необходимо отметить, что в худшем случае минимальный размер максимального связанного компонента в растворе оказывается равным 867, что свидетельствует о том, что больше 86% молекул во всех рассмотренных структурах для всех концентраций оказывается связанными сеткой водородных связей.

На рис. 2 и 3 рассматривались размеры максимального связанного компонента и количество связанных компонентов с учетом всех молекул, входящих в смесь. Мы проанализировали эти параметры, рассматривая отдельно молекулы ЭГ и ЭД.

Анализ рис. 4а показывает, что максимальное количество связанных компонентов, состоящих из молекул ЭГ, равно 97. Это количество приходится на смесь, в которой содержится 200–300 молекул ЭГ, т.е. в смеси при этих концентрациях молекулы ЭГ наиболее “разобщены”.

Анализ рис. 4б показывает, что максимальное количество связанных компонентов, состоящих из молекул ЭД, чуть больше 200. Это количество приходится на смесь, в которой содержится 400–500 молекул ЭД.

Более точно распределение отдельных типов молекул в связанных компонентах можно оценить на основе мощности максимального компонента, т.е. количества молекул его составляющих. Расчет показал, что размер максимального связанного компонента, состоящего из молекул ЭГ, практически совпадает или немного меньше количества таких молекул в смеси, начиная с чистого ЭГ и вплоть до его концентрации 50 мол. %. Размер максимального связанного компонента, состоящего из молекул ЭД, даже в чистом ЭД не превосходит 939 молекул, и для всех остальных концентраций также остается значительно меньше, чем в смеси. Можно сделать вывод, что критерий водородной связи выполняется чаще между молекулами ЭГ, и именно они составляют “костяк” смешанной сетки водородных связей.

На рис. 5 изображена зависимость числа пар молекул в одной структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь, от концентрации ЭД в растворе. Видно, что с увеличением количества молекул ЭД в структуре среднее количество водородных связей в системе уменьшается. Суммарное уменьшение составляет больше 33%.

На рис. 6 представлено среднее количество водородных связей в структуре, связывающих различные пары молекул. Видно, что максимум водородных связей между разными молекулами приходится на 50% концентрации ЭД. Также из рис. 6 следует, что в диапазоне ~40–70% ЭД преобладают смешанные водородные связи между молекулами ЭГ и ЭД.

Критерий водородной связи позволяет рассчитать количество молекул, имеющих внутримолекулярную водородную связь. Заметим, что количество молекул ЭД, имеющих внутримолекулярную водородную связь, весьма незначительно для всех концентраций. Количество молекул ЭГ, имеющих внутримолекулярную водородную связь, возрастает с увеличением концентрации ЭГ. Таких молекул существенно больше, чем молекул ЭД.

Перейдем к рассмотрению ближайшего окружения каждой молекулы в растворе. Наиболее точным методом, позволяющим определить, какие молекулы в данный момент времени находятся в непосредственной близости с

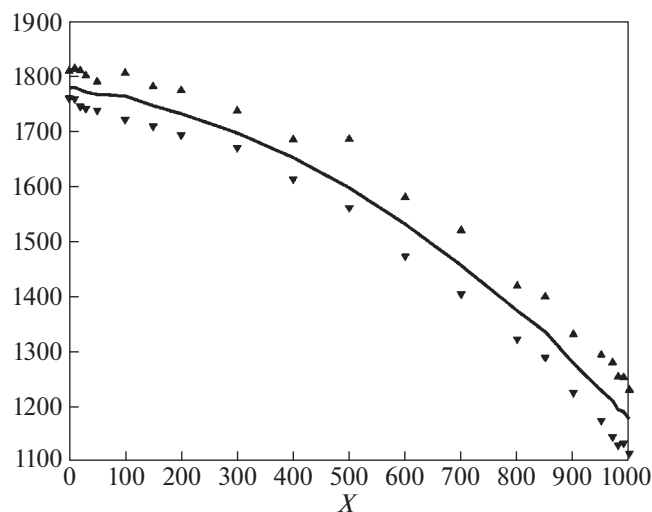


Рис. 5. Среднее значение и диапазон изменения количества пар молекул в одной структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь, в зависимости от концентрации ЭД в растворе (X).

выбранной молекулой, является построение сетки Делоне, в узлах которой находятся молекулы рассматриваемых жидкостей.

В настоящей работе рассматриваются точки в пространстве, соответствующие координатам центра масс молекул. Для этой трехмерной системы точек строятся триангуляция Делоне и соответствующее ей разбиение пространства на многогранники Вороного с учетом периодических граничных условий, заданных при расчетах методом молекулярной динамики.

Многогранники Вороного разбивают все пространство на области, в каждой из которых расстояние от любой точки до расположенной в ее центре меньше, чем до любой другой. Это позволяет разбить весь объем рассматриваемой жидкости на локальные объемы, относящиеся к каждой молекуле. Симплексы Делоне (в трехмерном пространстве тетраэдры), напротив, характеризуют межмолекулярное пространство, поскольку сферы, проведенные через вершины этих тетраэдров, не содержат никаких молекул [15].

Рассмотрим произвольную молекулу в структуре. Построение триангуляции Делоне в конкретный момент времени позволяет выделить все молекулы в ее ближайшем окружении и построить матрицу смежности для такой сетки. Сравнение свойств сетки, построенной на основе критерия водородной связи, и сетки, построенной на основе триангуляции Делоне, — предмет исследования.

На рис. 7 представлено среднее значение и диапазон изменения количества соседей у произвольной молекулы на сетке Делоне. При этом

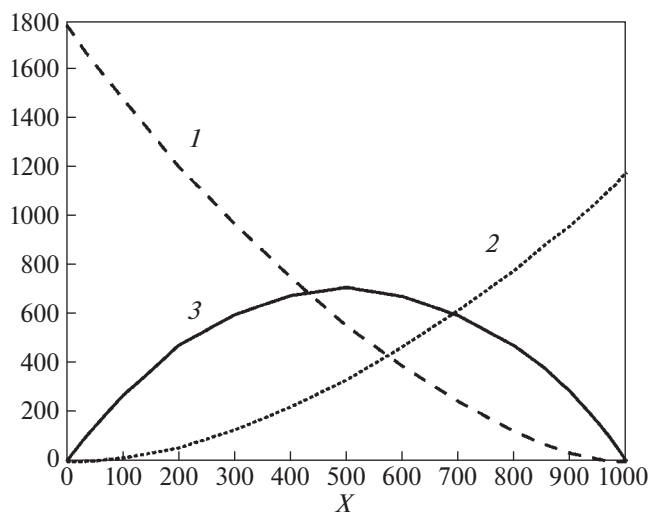


Рис. 6. Среднее количество водородных связей в структуре, связывающих различные пары молекул: 1 — количество пар молекул ЭГ, 2 — количество пар молекул ЭД, 3 — количество водородных связей между молекулами ЭГ и ЭД; X — количество молекул ЭД в растворе.

практически всегда молекула, которая оказывается связанной с выбранной молекулой водородной связью, также является ее соседкой на сетке Делоне. В каждой структуре максимум один раз это свойство оказывалось не выполненным. Это соответствует очень редко встречающемуся расположению молекул, когда их центры оказываются достаточно далеко друг от друга, в то время как атом водорода одной из молекул и атом кислорода или азота другой расположены так, что критерий водородной связи выполнен.

Из рис. 7 следует, что в чистом этиленгликоле количество соседей ~ 14.77 , при добавлении этилендиамина этот показатель немного уменьшается и становится равным 14.62, а среднее значение количества водородных связей у одной молекулы (рис. 8) в чистом ЭГ равно 3.56. При увеличении концентрации ЭД значение показателя уменьшается до 2.36 в чистом ЭД.

Значения, представленные на рис. 7 и 8, были отдельно рассчитаны для молекул ЭГ и молекул ЭД.

50 структур, по которым вычисляли все характеристики окружения молекул, выбирались из траекторий с интервалом в 60 пс. Таким образом, общее время, которое рассматривалось, составляло 3 нс. Общее количество различных молекул — соседей данной молекулы, свидетельствует о подвижности молекул в растворе. На рис. 9 приведены графики среднего количества различных молекул, которые являлись соседями данной молекулы на сетке Делоне (сплошная линия), имели с ней водородную связь — линия из точек, пунк-

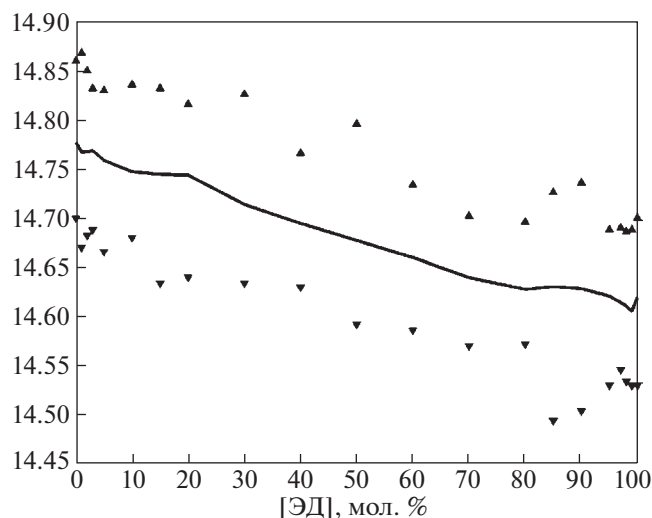


Рис. 7. Среднее значение и диапазон изменения количества соседей у одной молекулы на сетке Делоне.

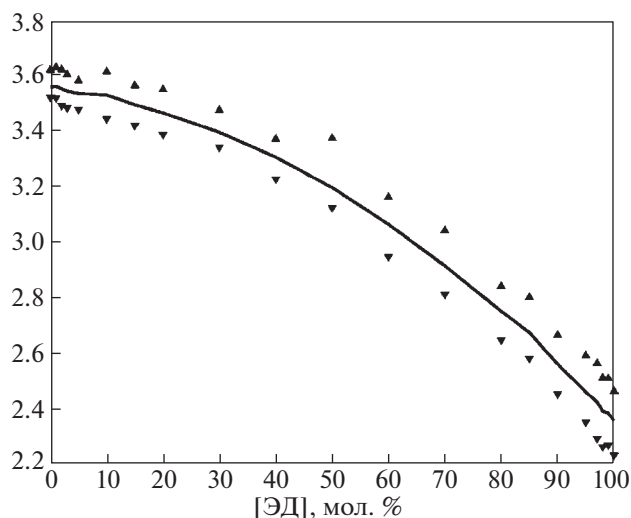


Рис. 8. Среднее значение и диапазон изменения количества водородных связей у одной молекулы.

тирная линия — это соседи на сетке Делоне, не имевшие с выделенной молекулой водородной связи.

Из рис. 9 можно сделать вывод, что количество соседей на сетке Делоне и количество соседей, не имевших водородной связи с выделенной молекулой, растут практически линейно с увеличением концентрации ЭД в растворе. При этом в числовом выражении этот показатель увеличивается в 3.5 раза.

Количество соседей, имевших с выделенной молекулой водородную связь, также увеличивается, но в ~ 2 раза.

Такие же показатели были рассчитаны отдельно для молекулы ЭГ и для молекулы ЭД. Поведение показателей было похожим: общее количество разных молекул, которые были соседями, и у молекулы ЭГ, и у молекулы ЭД, с увеличением концентрации ЭД в растворе увеличилось в ~ 3.5 раза.

Для каждой водородной связи, которую удалось определить с помощью критерия водородной связи, следует отметить такой показатель, как частота появления этой связи среди рассмотренных нами 50 структур вдоль траектории. На рис. 10 изображено среднее значение этого показателя.

Из рис. 10 видно, что в чистом ЭГ выделенная водородная связь встречается максимум чуть больше, чем в половине рассмотренных структур. Но такая ситуация встречается довольно редко, так как среднее значение этого показателя не превосходит 4.

На рис. 11 дано среднее значение частоты соседства двух молекул на сетке Делоне среди рассмотренных нами 50 структур, а также макси-

мальное значение этого параметра. Если рассмотреть максимальное значение этого параметра, то видно, что до $\sim 30\%$ ЭД имеются пары молекул, которые оказываются соседними практически при всех рассмотренных концентрациях.

Но таких случаев немного, так как среднее значение этого показателя меньше 10.

Полученные результаты по смешанным сеткам Н-связей в системе ЭГ–ЭД, в общем, похожи на смешанные сетки во всех исследованных нами водных системах: ЭГ– H_2O [3], 1,3-пропандиол– H_2O [16], моноэтаноламин– H_2O [17], а также в

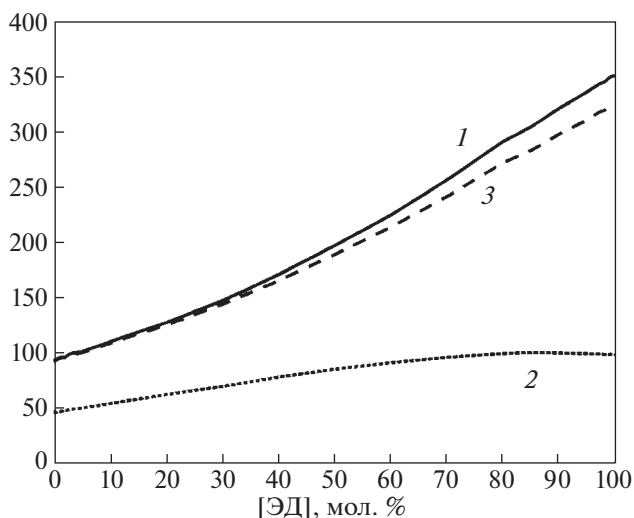


Рис. 9. Среднее количество различных молекул: 1 — соседей данной молекулы на сетке Делоне, имели с ней водородную связь (2); 3 — соседи на сетке Делоне, не имевшие с выделенной молекулой водородной связи.

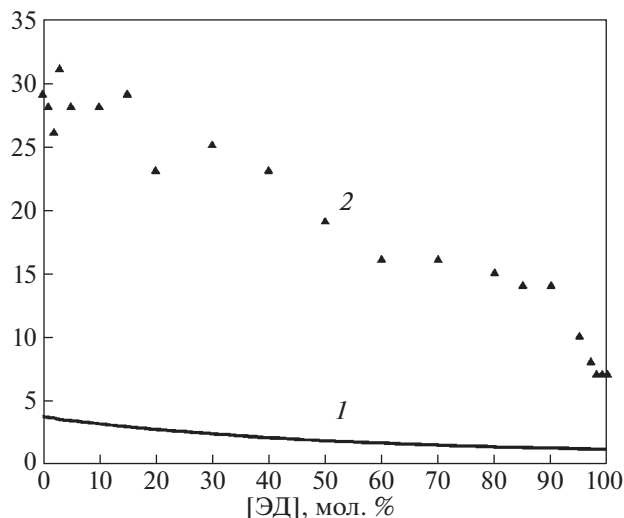


Рис. 10. Среднее значение частоты появления водородной связи среди рассмотренных 50 структур (1) и максимальное значение показателя (2).

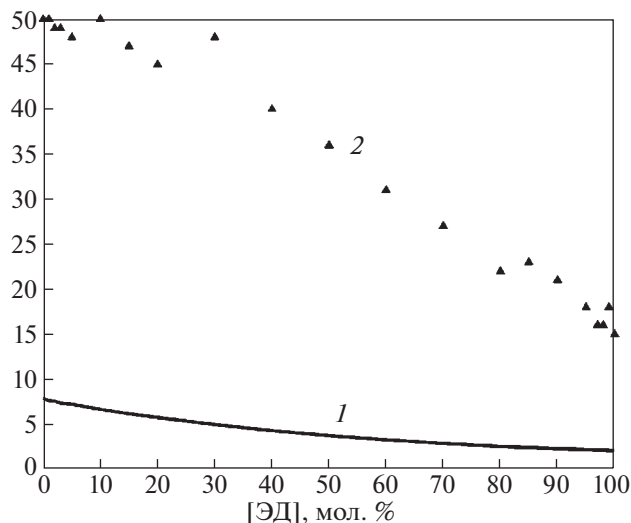


Рис. 11. Среднее значение частоты соседства двух молекул на сетке Делоне среди рассмотренных 50 структур (1) и максимальное значение показателя (2).

системе ЭГ – моноэтаноламин [16]. Все компоненты указанных систем имеют пространственные сетки Н-связей. Водородные связи в этих компонентах направлены по тетраэдру, поэтому сетки при смешении компонентов легко вписываются друг в друга, образуя смешанные сетки. Во всех перечисленных работах основным является рисунок, похожий на рис. 6 данной работы, например, в системе ЭГ–Н₂О (рис. 12 [3]).

Напомним, что мы описываем V-колебательно усредненную структуру жидкости [11], время жизни которой пикосекунды. В работе [2] мы уже оценивали времена жизни водородной связи в чистых ЭГ и ЭД, рассчитанные методом молекулярной динамики при близкой температуре (293 К), но траектории были менее продолжительны: длительность траектории ЭГ составляла 1.2 нс, а ЭД – менее 650 пс. Соответствующее максимальное время жизни для ЭГ составляло 1168 пс, а для ЭД – 522.7 пс. Мы приводим эти оценки, чтобы отметить, что V-структуры растворителей с пространственной сеткой Н-связей и их смесей схожи. Они образуют похожие смешанные пространственные сетки водородных связей, превалирующие при средних концентрациях раствора. Это объясняется тетраэдрическим направлением межмолекулярных водородных связей в пространственных сетках Н-связей алифатических диолов, диаминов и аминспиртов, в образовании которых участвуют атомы кислорода и азота с sp^3 -гибридизацией электронных облаков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследована V-структура системы ЭГ–ЭД (временной интервал пс–нс). Установлено, что при всех концентрациях молекулы системы связаны почти полностью пространственными сетками водородных связей: при малых концентрациях ЭД, в основном, сетками ЭГ, при больших концентрациях – сетками ЭД, при средних концентрациях смешанными сетками ЭГ–ЭД. На основе критерия водородной свя-

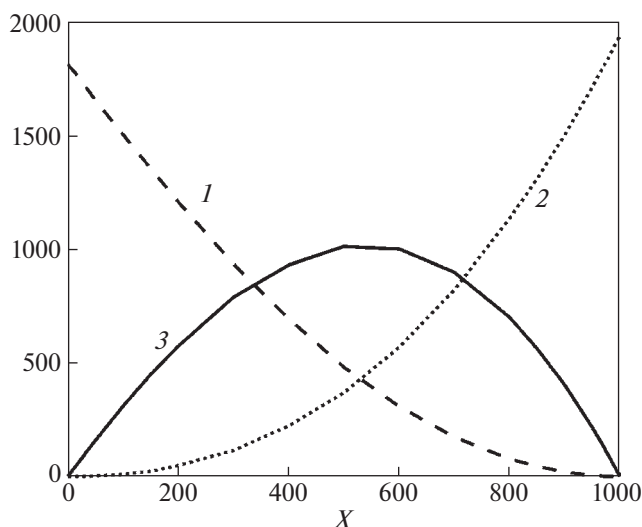


Рис. 12. Среднее количество водородных связей в структуре, связывающих различные пары молекул: 1 – количество пар молекул этиленгликоля, 2 – количество пар молекул воды, 3 – количество водородных связей между молекулами воды и этиленгликоля; X – количество молекул воды в растворе.

зи методом теории графов получены следующие характеристики этих сеток в зависимости от концентрации ЭД в растворе:

а) среднее (а также максимальное и минимальное) количество связных компонентов в одной структуре;

б) среднее (а также максимальное и минимальное) количество молекул в максимальном связном компоненте;

в) среднее (а также максимальное и минимальное) количество связных компонентов, состоящих из молекул ЭГ и отдельно из молекул ЭД в зависимости от концентрации ЭД в растворе;

г) среднее значение и диапазон изменения количества пар молекул в одной структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь, в зависимости от концентрации ЭД в растворе;

д) среднее количество водородных связей в структуре, связывающих различные пары молекул — максимум при концентрации 50 мол. % (в диапазоне ~40–70 мол. % ЭД превалируют смешанные сетки водородных связей).

Ближнее окружение молекул в системе получено построением сетки Делоне. Полученные результаты сравнены с описанием сетки, построенной на основе критерия водородной связи. Показано, что эти результаты дополняют друг друга.

Основные расчеты были проведены на суперкомпьютерах в ИПМ им. М.В. Келдыша РАН и в МСЦ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 275.
2. Rodnikova M.N., Agayan G.M., Balabaev N.K. // J. Mol. Liq. 2019. V. 283. P. 374.
3. Агаян Г.М., Балабаев Н.К., Родникова М.Н. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 7. С. 963.
4. Van Alsenoy C., Siam K., Ewbank J.D., Schafer L. // J. Mol. Struct. (Theochem) 1986. V. 136. P. 77.
5. Klein R.F. // J. Amer. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 13931.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979.
7. Эльгор М.Н. // Журн. русск. физ.-хим. общества. 1929. Т. 61. № 6. С. 955.
8. Родникова М.Н., Исаев А.Н., Засыпкин С.А. // Коорд. химия. 1991. Т. 17. Вып. 11. С. 1467.
9. Солонина И.А., Высоцкий В.В., Вальковская Т.М., Родникова М.Н. // Журн. физ. химии 2022. В печати.
10. Takeda K., Hirami H., Izawa T., Terashima Yukio // J. Solution Chem. 2017. V. 46. P. 1434.
11. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М.: Физ.-мат. лит., 1961.
12. da Silva E.F., Kuznetsova T., Kvamme B. et al. // J. Phys. Chem. 2007. V. 111. P. 369.
13. Самигуллин Ф.М., Родникова М.Н., Вальковская Т.М. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 6. С. 1049.
14. Tarjan R.E. // SLAM J. Comput. 1972. (2) P. 146.
15. Медведев Н.Н. Метод Вороного—Делоне в исследовании некристаллических систем. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000.
16. Балабаев Н.К., Агаян Г.М., Родникова М.Н., Солонина И.А. // РЭНСИТ. 2021. Т. 13. № 2. С. 157.
17. Родникова М.Н., Агаян Г.М., Балабаев Н.К. и др. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 5. С. 770.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИЯ
В СХЕМЕ МОДЕЛИ ПОГРУЖЕННОГО АТОМА© 2023 г. Д. К. Белашенко^{a,*}^aНациональный исследовательский технологический университет “Московский институт стали и сплавов”,
Москва, Россия

*e-mail: dkbel75@gmail.com

Поступила в редакцию 07.08.2022 г.

После доработки 07.08.2022 г.

Принята к публикации 02.09.2022 г.

Предложены потенциалы модели погруженного атома (ЕАМ) для твердого и жидкого магния и исследованы свойства магния методом молекулярной динамики (МД) на бинодалях до 1500 К, а также в условиях статического и ударного сжатия. Рассчитаны основные характеристики ОЦК и жидкого магния (структура, плотность, энергия, сжимаемость, скорость звука, коэффициенты самодиффузии). Рассчитаны изотерма статического сжатия при 298 К до давления 108 ГПа, и адиабата Югонио до давления 80 ГПа с учетом электронных вкладов. Найдены значения избыточной энергии поверхности нанокластеров магния с числом частиц от 13 до 2869, и проведена оценка уравнения Гиббса–Гельмгольца для связи поверхностного натяжения с поверхностной энергией.

Ключевые слова: магний, молекулярная динамика, бинодаль, статическое, ударное сжатие, ЕАМ, (Многочастичный потенциал ЕАМ) МЕАМ, свойства

DOI: 10.31857/S004445372303007X, EDN: DWGSCG

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ
ДЛЯ МАГНИЯ

Магний – это металл с довольно высоким давлением пара. Температура плавления магния 923 К. Температура кипения магния равна всего 1363 К [1]. Поэтому опытные данные для плотности жидкого Mg получены в сравнительно нешироком диапазоне температур [2–5]. Для наших расчетов использованы ниже данные [5], полученные при температурах до 1244 К методом поглощения гамма-лучей. Значения плотности при температурах до 1500 К найдены экстраполяцией данных [5]. Плотность, сжимаемость и структурные характеристики магния измерены в [6]. Структура жидкого Mg при обычном давлении исследована методом дифракции рентгеновских лучей при температурах 953, 1063 и 1153 К [7] и нейтронов [8], а также молекулярно-динамическими (МД) расчетами методом *ab initio* при 200–1700 К [9].

Свойства магния при 300 К и высоких давлениях исследованы дифракционным методом при статическом сжатии до давления 221 ГПа [10] и 18.5 ГПа [11]. При 300 К ГПУ-фаза магния существует до ~55 ГПа, а при ~46 ГПа наряду с ГПУ-

фазой появляется ОЦК-фаза, которая остается устойчивой до 221 ГПа. Эти данные на изотерме 300 К описываются уравнением Берча–Мурнагана:

$$Z = (1 + B'_0 p / B_0)^{1/B'_0}. \quad (1)$$

Здесь p и V – давление и мольный объем, $Z = V_{00}/V$. Для ГПУ-фазы хорошо подходят параметры $V_{00} = 14.149$ см³/моль, $B_0 = 30.4(5)$ ГПа и $B'_0 = 4.39(8)$, а для ОЦК-фазы $V_{00} = 13.07(9)$ см³/моль, $B_0 = 45(8)$ ГПа и $B'_0 = 3.8(1)$ [10].

Экспериментальных данных о сжимаемости магния немного. Для ГПУ-магния при 300 К справочники дают модуль всестороннего сжатия $K_T = 35.2$ ГПа [12, 13]. Изотермическую сжимаемость жидкого магния β_T можно рассчитать по формуле для нулевого предела структурного фактора $S(K) = (N/V)\beta_T kT$, где N/V – число частиц в единице объема, а k – постоянная Больцмана. Нулевой предел $S(0)$ при 953 К равен 0.0263 [7] и при плотности 1.545 г/см³ находим модуль всестороннего сжатия $K_T = 1/\beta_T = 19.1$ ГПа. Скорость звука в жидком Mg измеряли в [14]. Расчеты [15] по данным [14] дают вблизи от температуры плавления модуль всестороннего сжатия $K_T = 19.8$ ГПа.

Данные о самодиффузии в жидком магнии получены методом *ab initio* [9], где также исследована нуклеация Mg при температурах 350–820 К.

Эксперименты по ударному сжатию магния проведены в серии работ 1962–1989 гг. до давления 79 (см. базу данных в [16]). Для конкретных расчетов ниже использовали данные компендиума [17].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СВОЙСТВ МАГНИЯ

Первые молекулярно-динамические (МД) расчеты свойств жидкого магния проводились с аппроксимацией межчастичного взаимодействия потенциалом Леннарда–Джонса [18] (структура, автокорреляционные функции), а также псевдопотенциальным методом [19–21] (структура, диффузия, вязкость, автокорреляционные функции). Молекулярно-динамическое исследование жидкого Mg (а также Be, Ca, Sr, Ba) проведено псевдопотенциальным методом в [19, 21]. Некоторые термодинамические свойства переохлажденного магния и цинка рассчитаны этим методом в [22]. Значительный прогресс был достигнут при применении модели погруженного атома (Embedded Atom Model – EAM), на основе которой были построены модели большого числа кристаллических и ряда жидких металлов [23]. Для магния и его сплавов также были предложены потенциалы EAM и рассчитаны основные свойства моделей [24–40]. В [41] рассмотрели достоинства и недостатки предложенных ранее потенциалов EAM для Be, предложили потенциал EAM с парным вкладом и потенциалом погружения достаточно простого вида и получили согласие со свойствами твердого Be для энергии, упругих свойств и характеристик вакансий Be. Далее была предложена модифицированная модель EAM–MEAM, в которую включен учет возможной угловой зависимости эффективной электронной плотности, создаваемой атомом в окружающем пространстве [24, 42]. MEAM была применена, в частности, для расчета свойств металлов 2-й группы – бериллия, магния, кальция, бария [21, 24, 25, 41, 43, 44] и цинка [45], а также Li, Sn, Ni и др. В [25] с помощью потенциала MEAM рассчитана изотерма сжатия магния до степени сжатия $Z = 1.7$.

В исходном варианте потенциала MEAM учитывались только ближайшие соседи данного атома. Далее было предложено учитывать не только ближайших соседей, но и следующих за ними – вариант 2NN MEAM (Ni, Sn, сплавы Sn–Pb [46–49], Li [50, 51] и др.). Другой вариант учета угловой зависимости потенциала был предложен в [32] и применен для моделирования упругих, теп-

лофизических и диффузионных свойств кристаллического магния и растворов Mg–H.

В случае жидкого металла угловая зависимость потенциала маловероятна из-за изотропности жидкости. По данным [51], существенная разница расчетных свойств жидкого лития в вариантах 2NN MEAM и EAM обнаружена не была.

Было показано, что EAM недостаточно хороша для описания температурных зависимостей свойств [52]. Кроме того, потенциал EAM накладывает некоторые условия на соотношения компонент тензора упругих напряжений. Чтобы снять эти условия, в [53] предложен вариант EAM (для Ti, Mg и Zn), в котором плотность эффективного заряда ρ_i зависит от окружения i -го атома. Этот вариант позволяет улучшить описание свойств поверхности.

Целый ряд свойств жидких Be, Mg, Ca и Ba был рассчитан методом *ab initio* [9, 21, 25, 41, 44, 54–57]. В [24, 25, 43] был применен потенциал MEAM, а также *ab initio*, и получено согласие с упругими свойствами реальных кристаллических Be и Mg, а также с зависимостью температуры плавления и скорости звука вдоль адиабаты Гюгонио.

Многочастичный потенциал EAM. В большинстве отмеченных выше работ рассматривались свойства кристаллического магния, а для жидкого магния были получены лишь неполные данные. В случае жидких и аморфных металлов с изотропной структурой хорошие результаты дает применение сферически-симметричного потенциала EAM, не включающего угловые переменные. Поэтому для жидкого магния ниже разработан специальный потенциал EAM и дано сравнение результатов моделирования с опытом.

Потенциал EAM имеет вид:

$$U = \sum_i \Phi(\rho_i) + \sum_{i < j} \varphi(r_{ij}), \quad (2)$$

где U – потенциальная энергия системы, $\Phi(\rho_i)$ – потенциал погружения i -го атома, зависящий от “эффективной электронной плотности” ρ в месте нахождения центра атома, а вторая сумма по парам атомов – парный вклад – содержит обычный парный потенциал $\varphi(r)$. Эффективная электронная плотность в точке нахождения атома создается окружающими атомами и определяется по формуле:

$$\rho_i = \sum_j \psi(r_{ij}), \quad (3)$$

где $\psi(r_{ij})$ – вклад в эффективную электронную плотность от соседа номер j .

В [58] показано, что обычно в металлах средние значения эффективной плотности на разных атомах ρ_i мало отличаются. В этом случае потенциал EAM сводится к эффективному парному по-

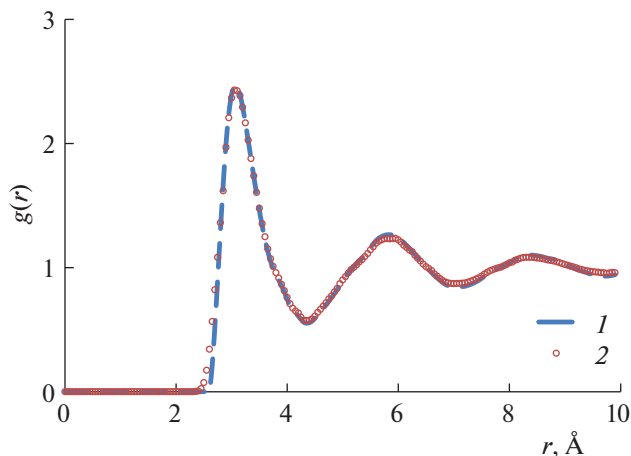


Рис. 1. Парная корреляционная функция (ПКФ) жидкого магния при 953 К: 1 – дифракционные данные [7], 2 – метод молекулярной динамики с потенциалом EAM-1. Невязка $R_g = 0.043$.

тенциалу с зависящими от температуры коэффициентами. Эту зависимость можно регулировать, изменяя форму функции $\psi(r)$ (экспонента, полином и т.д.).

Парный вклад в потенциал EAM. В настоящей работе потенциал EAM-1 для магния был рассчитан методикой, описанной в [59–61]. Парный вклад в потенциал $\phi(r)$ был найден с помощью алгоритма Шоммерса [62] по гистограмме дифракционной парной корреляционной функции (ПКФ) магния при 953 К [7, 63]. Эта ПКФ показана на рис. 1. Значения потенциала можно рассчитать этим алгоритмом на расстояниях, не меньших минимального межатомного ~ 2.75 Å, встречающегося в жидком магнии. Модель жидкого магния при 953 К, построенная методом МД при нулевом давлении, имела плотность 1.550 г/см³. Реальная плотность при этом равна 1.551 г/см³ [5].

При сравнении двух графиков аналогичных функций можно использовать среднее квадратичное отклонение R_g (“невязку”) между ними. В случае задания двух ПКФ $g_1(r_j)$ и $g_2(r_j)$ в виде гистограмм это отклонение вычисляется по формуле:

$$R_g = \left\{ \frac{1}{n_2 - n_1 + 1} \sum_{n_1}^{n_2} [g_1(r_j) - g_2(r_j)]^2 \right\}^{1/2}. \quad (4)$$

Здесь n_1 и n_2 – номера точек гистограмм ПКФ, между которыми вычисляется невязка. Алгоритм Шоммерса позволяет по заданной ПКФ жидкости построить модель с невязкой порядка 0.01. При хорошей аппроксимации потенциала невязка R_g составляет обычно 0.01–0.05, а величины свыше 0.06 или отсутствие данных по R_g указывают на недостаточную адекватность модели. В

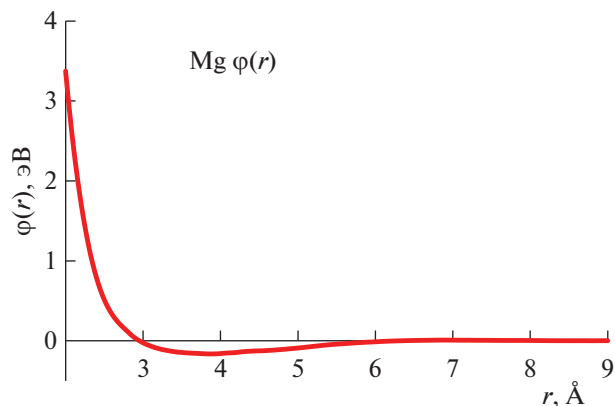


Рис. 2. Парный вклад $\phi(r)$ в потенциал EAM-1, найденный при 953 К алгоритмом Шоммерса по ПКФ магния из [7].

работах автора значения невязок ПКФ-моделей всегда указываются для оценки адекватности потенциалов. В случае Mg при 953 К за 116 итераций Шоммерса была получена невязка $R_g = 0.030$. При невязке $R_g < 0.04$ две ПКФ визуально неразличимы. Это видно на рис. 1.

Во многих случаях расчетные гистограммы парных вкладов в потенциал Шоммерса аппроксимируют кусочно-непрерывными полиномами. В этом случае происходит небольшая потеря точности и увеличивается невязка R_g (обычно – на 0.01–0.03). В случае магния в настоящей работе было принято использовать парный вклад в потенциал непосредственно в форме гистограммы.

При высоких давлениях атомы сближаются. Поэтому потенциал следует продолжить на область расстояний $0 < r \leq 2.80$ Å, где алгоритм Шоммерса при обычном давлении не работает из-за недостатка нужных пар атомов. Вид потенциала на малых расстояниях можно определить по данным ударного сжатия (см. ниже). В итоге значения парного вклада на интервале 0.00–2.80 Å рассчитываются по формуле:

$$\phi(r), \text{ эВ} = 0.116089 + 0.872322(r_{\min} - r) + 5.0(r_{\min} - r)^{3.50}, \quad (5)$$

где $r_{\min} = 2.80$ Å. Радиус обрыва $\phi(r)$ равнялся 9.01 Å. Значения парного вклада приведены в табл. 1. Межчастичные силы $f(r) = -d\phi(r)/dr$ рассчитываются интерполяцией данных таблицы. Парный вклад в потенциал EAM-1 магния показан на рис. 2.

Таблица 1. Парный вклад в потенциал ЕАМ-1 магния

$r, \text{\AA}$	$\varphi(r), \text{эВ}$	$r, \text{\AA}$	$\varphi(r), \text{эВ}$	$r, \text{\AA}$	$\varphi(r), \text{эВ}$	$r, \text{\AA}$	$\varphi(r), \text{эВ}$
2.7	0.208321	4.3	-0.136983	5.9	-0.018178	7.5	0.004290
2.75	0.160330	4.35	-0.133434	5.95	-0.016371	7.55	0.003789
2.8	0.116089	4.4	-0.130635	6	-0.013729	7.6	0.003579
2.85	0.069040	4.45	-0.128423	6.05	-0.010850	7.65	0.003342
2.9	0.032146	4.5	-0.127104	6.1	-0.008555	7.7	0.003271
2.95	0.000732	4.55	-0.125513	6.15	-0.006605	7.75	0.003055
3	-0.026064	4.6	-0.122740	6.2	-0.004652	7.8	0.003225
3.05	-0.048737	4.65	-0.119946	6.25	-0.003300	7.85	0.003138
3.1	-0.067574	4.7	-0.116759	6.3	-0.001492	7.9	0.003070
3.15	-0.084471	4.75	-0.113022	6.35	-0.000292	7.95	0.002795
3.2	-0.098273	4.8	-0.109034	6.4	0.001040	8	0.002936
3.25	-0.110766	4.85	-0.104724	6.45	0.002294	8.05	0.002326
3.3	-0.120170	4.9	-0.100277	6.5	0.002959	8.1	0.002006
3.35	-0.129439	4.95	-0.096416	6.55	0.003536	8.15	0.001492
3.4	-0.136658	5	-0.091524	6.6	0.004278	8.2	0.000908
3.45	-0.142760	5.05	-0.086633	6.65	0.005121	8.25	0.000431
3.5	-0.147388	5.1	-0.081468	6.7	0.005801	8.3	0.000310
3.55	-0.151228	5.15	-0.076327	6.75	0.006461	8.35	0.000082
3.6	-0.154321	5.2	-0.070824	6.8	0.007068	8.4	0.000109
3.65	-0.156963	5.25	-0.065643	6.85	0.007471	8.45	0.000056
3.7	-0.159175	5.3	-0.060370	6.9	0.007460	8.5	0.000043
3.75	-0.161377	5.35	-0.055337	6.95	0.007510	8.55	0.000003
3.8	-0.163670	5.4	-0.050762	7	0.007034	8.6	0.000041
3.85	-0.165258	5.45	-0.046851	7.05	0.006557	8.65	0.000175
3.9	-0.165390	5.5	-0.043016	7.1	0.006066	8.7	0.000076
3.95	-0.164172	5.55	-0.039870	7.15	0.005981	8.75	0.000040
4	-0.160973	5.6	-0.036345	7.2	0.006153	8.8	-0.000336
4.05	-0.156491	5.65	-0.033263	7.25	0.005581	8.85	-0.000372
4.1	-0.153217	5.7	-0.029835	7.3	0.005340	8.9	0.000238
4.15	-0.151357	5.75	-0.026435	7.35	0.004911	8.95	0.000238
4.2	-0.147933	5.8	-0.023596	7.4	0.004793	9	0.000000
4.25	-0.142232	5.85	-0.020579	7.45	0.004612	9.05	0.000000

Потенциал погружения ЕАМ-1. Потенциал погружения был аппроксимирован формулами:

$$\begin{aligned}\psi(r) &= p_1 \exp(-p_2 r), \\ \Phi(\rho) &= a_1 + c_1(\rho - \rho_0)^2 \quad \text{при} \quad \rho_1 \leq \rho \leq \rho_6, \\ \Phi(\rho) &= a_i + b_i(\rho - \rho_{i-1}) + c_i(\rho - \rho_{i-1})^2 \\ &\quad \text{при} \quad \rho_i \leq \rho \leq \rho_{i-1} \quad (i = 2, 3), \\ \Phi(\rho) &= [a_4 + b_4(\rho - \rho_3) + c_4(\rho - \rho_3)^2] \times \\ &\quad \times [2\rho/\rho_3 - (\rho/\rho_3)^2] \quad \text{при} \quad \rho_4 \leq \rho \leq \rho_3, \\ \Phi(\rho) &= a_7 + b_7(\rho - \rho_6) + c_7(\rho - \rho_6)^m \quad (6) \\ &\quad \text{при} \quad \rho_6 \leq \rho \leq \rho_7, \\ \Phi(\rho) &= a_8 + b_8(\rho - \rho_7) + c_8(\rho - \rho_7)^n \\ &\quad \text{при} \quad \rho_7 \leq \rho \leq \rho_8, \\ \Phi(\rho) &= a_9 + b_9(\rho - \rho_8) + c_9(\rho - \rho_8)^q \\ &\quad \text{при} \quad \rho_8 < \rho < \rho_9, \\ \Phi(\rho) &= a_{10} + b_{10}(\rho - \rho_9) + c_{10}(\rho - \rho_9)^s \\ &\quad \text{при} \quad \rho > \rho_9,\end{aligned}$$

причем $\rho_0 = 1$, а при $\rho = \rho_i$ непрерывны сама функция $\Phi(\rho)$ и ее первая производная. Функция $\Phi(\rho)$ и все коэффициенты a , b и c выражаются в эВ. Координаты точек деления оси абсцисс возрастают в последовательности $\rho_4 - \rho_3 - \rho_2 - \rho_1 - \rho_0 - \rho_6 - \rho_7 - \rho_8 - \rho_9$. В итоге потенциал ЕАМ-1 определяется параметрами $p_1, p_2, a_1, c_1 - c_{10}, \rho_1 - \rho_9, m, n, q, s$. Подгонку проводили по зависимости плотности и энергии магния от температуры вдоль бинодали, а также по данным статического и ударного сжатия. Выражения при $\rho < \rho_0$ используются при моделировании состояний с нормальной и пониженной плотностью, а при $\rho > \rho_6$ — для сжатых состояний. Параметр p_2 в (6) является подгоночным. Параметр p_1 определялся таким образом, чтобы получить для модели жидкости в “стандартном” состоянии (вблизи от точки плавления) среднее значение $\langle \rho \rangle = \rho_0 = 1$. В этом случае потенциал погружения не влияет на движение частиц, поскольку $d\Phi(\rho)/d\rho$ при $\rho \approx 1$ очень мало. Коэффициенты $a_2 - a_{10}, b_2 - b_{10}$ рассчитываются таким образом, чтобы получить согласие по плотности моделей с реальными значениями [5] в широком интервале температур, с учетом условия непрерывности потенциала погружения и его производной в точках ρ_i .

Коэффициент c_1 определяет величину модуля всестороннего сжатия K_T . Принимая модуль равным 19.1–19.8 ГПа, находим методом подбора коэффициент $c_1 = 0.3701$.

Значения коэффициентов потенциала погружения (с учетом данных статического сжатия, приведенных ниже) показаны в табл. 2.

Таблица 2. Коэффициенты разложения потенциала погружения ЕАМ-1 магния

i	ρ_i	$a_i, \text{эВ}$	$b_i, \text{эВ}$	$c_i, \text{эВ}$	
1	0.93	−0.15000	0.0000	0.3701	
2	0.80	−0.148187	−0.051814	0.2000	
3	0.20	−0.138071	−0.103814	0.0000	
4	0.00	−0.075782	−0.103814	0.0000	
6	1.30	—	—	—	
7	2.68	−0.116691	0.222060	0.13	
8	2.88	0.375024	0.369741	−0.80	
9	3.06	0.404821	−0.027622	0.10	
10	—	0.404039	0.015446	−0.26	
m	n	q	s	p_1	p_2
1.10	1.80	1.85	1.15	3.476	1.200

График потенциала погружения показан на рис. 3.

ПРОВЕДЕНИЕ РАСЧЕТОВ

Модели магния имели размер 2048 или 2000 атомов в основном кубе. Отдельные расчеты выполняли на моделях большего размера. Моделирование проводили алгоритмом Л. Верле с шагом $\Delta t = 0.01t_0$, где единица времени $t_0 = 5.018 \times 10^{-14}$ с. Применяли ансамбли NVT при реальной плотности магния [5] и NpT при давлении, близком к нулю. При расчетах учитывали электронные вклады в энергию и давление в модели свободных электронов (МСЭ), принимая два электрона на атом [59, 64]. Значения тепловой энергии электронов E_{eT} приведены в табл. 3. Электронный

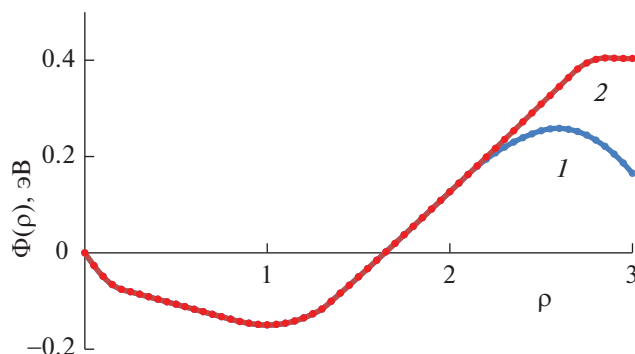


Рис. 3. Потенциал погружения магния $\Phi(\rho)$, эВ: 1 — ЕАМ-1, 2 — ЕАМ-2.

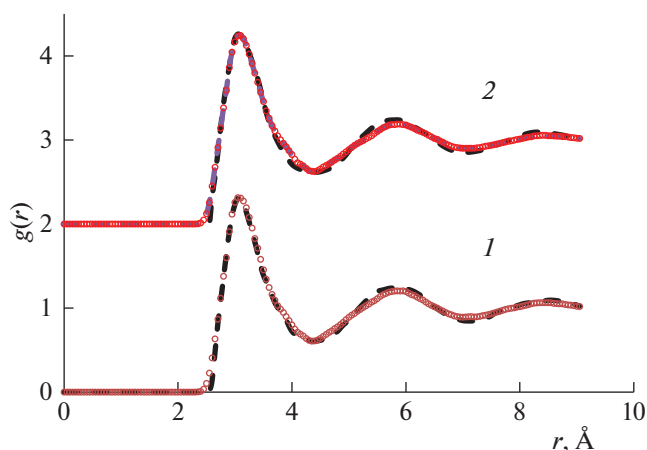


Рис. 4. Штриховые линии – дифракционные ПКФ Mg [7], маркеры – ПКФ-моделей с потенциалом EAM-1: 1 – 1063 К, невязка $R_g = 0.037$, 2 – 1153 К, $R_g = 0.040$.

вклад в давление p_{eT} рассчитывается по формуле $p_{eT}V = (2/3)E_{eT}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ДЛЯ БИНОДАЛИ МАГНИЯ

В табл. 4 показаны результаты построения моделей методом МД. На рис. 1 и 4 показаны ПКФ моделей жидкого Mg при 953, 1063 и 1153 К и близком к нулю давлении. Невязки R_g между модельными и фактическими ПКФ [7] при $T = 953$ –1153 К невелики ($R_g \leq 0.04$), так что дифракционные и модельные ПКФ практически совпадают даже при перегреве на 200 К. Причинами расхождений являются как возможные неточности потенциала EAM-1, так и обычная погрешность дифракционных данных, особенно на левом склоне первого пика ПКФ.

Результаты расчетов термодинамических свойств магния вдоль бинодали до 1500 К приведены в табл. 4. К энергии моделей следует добавить электронные вклады E_{eT} из табл. 3. Расчетная плотность жидкости отклоняется от фактической не более, чем на 0.014 г/см^3 , т.е. меньше, чем на $\leq 1\%$ (2 и 3 колонки). Для твердой фазы ошибка немного выше. Электронные добавки в энергию и давление при температурах до 1500 К невелики и не превышают 1.22 кДж/моль и 0.05 ГПа . Метод *ab initio* (WASP) приводит к завышению плотности в интервале 953–1300 К на $\sim 0.1 \text{ г/см}^3$ [9]. Согласие по энергии с данными опыта (6 и 8 колонки) в целом неплохое, но наблюдается небольшое занижение расчетных данных, которое постепенно увеличивается при нагреве до $\sim 2 \text{ кДж/моль}$. Это расхождение может быть отчасти следствием неточности МСЭ или данных опыта.

Модуль всестороннего сжатия рассчитали по зависимости давления от объема при заданной температуре. Вблизи от точки плавления получено хорошее согласие с опытом (табл. 4, 9 и 10 колонки). При нагревании до 1500 К расчетный модуль убывает в 3 раза.

В табл. 5 приведены значения теплоемкостей C_v и C_p , рассчитанные методом МД. К ним надо добавить электронную теплоемкость C_{eT} . Зная теплоемкости и модуль всестороннего сжатия K_T (табл. 4), можно рассчитать скорость звука u по уравнению $u = [(K_T/d)(C_p/C_v)]^{1/2}$, где d – плотность. Значения u приведены в табл. 5. Вблизи от точки плавления они согласуются с экспериментальными данными [14, 15], а с повышением температуры наблюдается занижение до 8–9%. Причина занижения заключается в слишком быстром убывании расчетного модуля K_T -моделей при нагревании.

Таблица 3. Электронные вклады в энергию магния E_{eT} , кДж/моль, $V_0 = 13.968 \text{ см}^3/\text{моль}$

T, K	$Z = V_0/V$									
	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.50	1.60	1.70	1.80	1.90
	E_{eT}									
298	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1000	0.453	0.425	0.400	0.380	0.362	0.345	0.331	0.318	0.306	0.295
2000	1.941	1.822	1.719	1.630	1.552	1.482	1.419	1.364	1.312	1.266
3000	4.418	4.147	3.914	3.711	3.533	3.374	3.232	3.105	2.989	2.883
5000	12.306	11.556	10.910	10.348	9.853	9.413	9.019	8.664	8.342	8.048
8000	31.277	29.408	27.792	26.381	25.135	24.025	23.030	22.131	21.315	20.570

Таблица 4. Расчетные свойства магния, полученные методом МД с потенциалом EAM-1

T, K	Плотность, г/см ³		$\langle \rho \rangle$	R_g	E , кДж/моль			K_T , ГПа		$D \times 10^5$, см ² /с	
	ЕАМ при $p \sim 0$	Опыт [5]			ЕАМ-1	$E_{сГ}$	Опыт [65]	ЕАМ-1	Опыт	ЕАМ-1	Опыт
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
298	1.786	1.740	1.192	—	−139.27	0	−140.91	35.40	34.6 [12] 35.2 [13]	—	—
600	1.721	1.692	1.137	—	−130.57	0.137	−132.87	28.15	—	—	—
800	1.667	1.659	1.092	—	−124.00	0.283	−126.99	23.13	—	—	—
850sol	1.643	1.650	1.076	—	−121.62	0.326	−125.44	—	—	—	—
921liq	1.563	1.558	1.007	—	−114.32	0.406	−114.65	19.26	19.4 ± 0.4 19.8 [14, 15]	8.35	5.63 [57] 5.77 [15]
953	1.556	1.551	0.998	0.043	−113.33	0.439	−113.62	19.31	—	9.23	~8.6 ^a [44] 6.65 [21]
1000	1.548	1.540	0.988	—	−112.05	0.491	−112.29	18.6	—	9.78	—
1063	1.533	1.524	0.980	0.037	−110.10	0.565	−109.85	17.9	—	11.6	—
1100	1.525	1.517	0.973	—	−109.04	0.610	−108.58	16.40	—	12.0	—
1153	1.514	1.503	0.962	0.041	−107.51	0.679	−106.76	14.91	—	13.9	—
1200	1.503	1.493	0.954	—	−106.07	0.742	−105.96	14.95	—	15.8	—
1244	1.495	1.482	0.945	—	−104.39	0.806	−105.15	14.25	—	16.9	—
1300	1.484	(1.470)	0.934	—	−103.40	0.890	−101.72	13.54	—	17.8	—
1400	1.460	(1.447)	0.912	—	−100.39	1.050	−98.29	—	—	20.0	—
1500	1.438	(1.424)	0.899	—	−97.60	1.103	−94.86	11.55	—	24.0	—

Примечание: стандартное отклонение в ячейках 4-й колонки возрастает сверху вниз от 0.032 до 0.088.

^a Среднее между Ве и Са [44].

Коэффициент самодиффузии магния D был рассчитан по зависимости среднего квадрата смещений частиц от времени. Он монотонно увеличивается с температурой и описывается выражением D , см²/с = $3.8286 \times 10^{-11} T^{2.1356}$ (см. рис. 5). Зависимость вида $D \sim T^2$ была получена Р. Свэйлином (Swalin R.A.) для жидких металлов в 1959–1964 гг.

Рассмотрим соотношение Стокса–Эйнштейна, связывающее коэффициент самодиффузии и вязкость η : $D = kT/(4\pi\eta r_a)$. Здесь r_a – “радиус атома”, близкий для металлических систем обычно к радиусу однозарядного иона. Радиус иона Mg^+ в справочниках не приводится, но его можно оценить как среднее между радиусом атома 1.60 Å и радиусом иона Mg^{2+} 0.74 Å (т.е. около 1.17 Å). Вязкость жидкого магния при 925–998 К измерена в

Таблица 5. Теплоемкости моделей C_p и C_v , $C_{сГ}$ – дополнительные электронные вклады, и u – скорость звука моделей жидкого магния на бинодали

T, K	Дж/(моль К)			u , м/с	
	$C_{сГ}$	C_p	C_v	МД	Опыт [14]
923	0.86	—	—	4035	4065
963	0.90	31.05	24.19	3999	4044
1000	0.92	29.75	22.89	3965	4022
1100	0.98	28.71	21.62	3791	3966
1200	1.06	29.68	22.36	3606	3910
1250	1.10	29.46	22.11	3563	3882

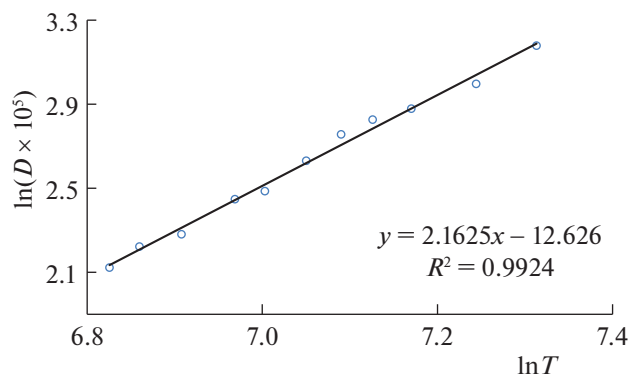


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии жидкого магния (МД).

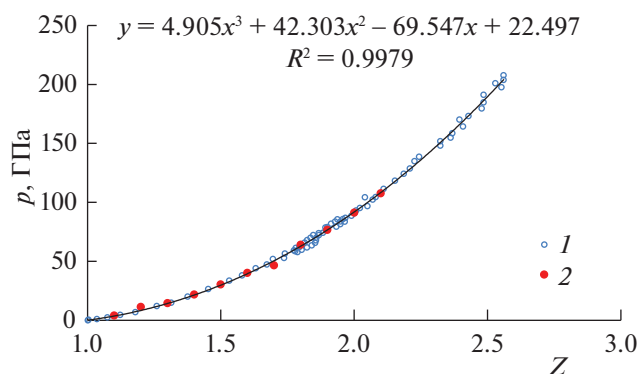


Рис. 6. Изотерма давления ОЦК–ГПУ Mg при 298 К: 1 – данные [10, 11], 2 – расчет методом МД с потенциалом ЕАМ-1.

[66]. Отсюда при $T = 925\text{--}998\text{ К}$ по данным табл. 4 получаем $r_a = 0.98\text{--}1.16\text{ \AA}$, что близко к приведенной выше оценке. Если принять за радиус атома половину координаты первого пика ПКФ ($3.05/2 = 1.525\text{ \AA}$, рис. 1), то эта оценка будет завышена в полтора раза.

Температура плавления. Температуру плавления моделей магния рассчитали методом отогрева [67]. При нормальном давлении получено $T_m = 806\text{ К}$, т.е. ниже реальной величины на 115 К.

Состояния магния при высоких давлениях. Для расчета свойств магния при высоких давлениях требуется определить коэффициенты $\rho_6, \rho_7, \rho_8, \rho_9, a_7\text{--}a_{10}, b_7\text{--}b_{10}, c_7\text{--}c_{10}, m, n, q, s$. Их можно найти двумя способами: по форме ударной адиабаты и по данным статического сжатия при 298 К. При этом параметры потенциала ЕАМ-1, найденные при расчетах бинодали (т.е. при $\langle \rho \rangle < 1$), сохраняются в обоих случаях.

“Холодное давление” магния. Экспериментальные изотермы сжатия при 298 К были получены в ранних работах [68] при сравнительно невысоких давлениях, а далее – в алмазных ячейках до давления $\sim 20\text{ ГПа}$ [11, 69] и до 221 ГПа [10] методом дифракционного измерения параметров решетки, а также рассчитаны методом *ab initio* [25]. Решетка ГПУ с отношением $c/a = 1.624$ (идеальное значение 1.633) устойчива до давлений $\sim 50\text{ ГПа}$, а при более высоких давлениях устойчива решетка ОЦК.

Мы рассчитали зависимость давления магния от степени сжатия Z непосредственной оцифровкой графика из статьи [10]. Эта зависимость описывается одновременно для фаз ГПУ- и ОЦК-уравнением:

$$p, \text{ ГПа} = 4.905Z^3 + 42.303Z^2 - 69.547Z + 22.497, \quad R^2 = 0.9979, \quad (7)$$

где принято обозначение степени сжатия $Z = V_0/V$, и нормальный объем магния $V_0 = 13.968\text{ см}^3/\text{моль}$. Эта зависимость показана на рис. 6. В интервале $Z = 1.8\text{--}2.0$ присутствуют обе фазы магния.

Были подобраны параметры потенциала ЕАМ-1 для сжатых состояний, которые позволяют получить правильные значения давления на изотерме 298 К для ГПУ- и ОЦК-магния. Модели содержали по 2000 атомов в основном кубе. Параметры потенциала ЕАМ-1 приведены в табл. 2. На рис. 6 показаны значения давления моделей при 298 К и $Z < 2.2$. Давление моделей хорошо согласуется с опытом, кроме выброса при $Z = 1.7$.

Можно сравнить график холодного давления (изотерма при 300 К) с расчетами методом *ab initio* и с потенциалом МЕАМ. Авторы [25] провели расчеты структуры и механических свойств кристаллического магния с потенциалом МЕАМ и сравнили изотермы давления с полученными ранее [24, 68–71]. Расчеты [25] в целом довольно близки к данным [10] и к нашим результатам при $Z < 1.8$. Данные [68–70] проявляют тенденцию к завышению давления с ростом Z .

Ударное сжатие. Уравнение ударной адиабаты (Гюгоньо) имеет вид [72]:

$$\Delta E = E - E_0 = (1/2)(p_0 + p)(V_0 - V), \quad (8)$$

где E – энергия металла в сжатом состоянии, E_0 – энергия в исходном состоянии, p и V – давление и объем в сжатом состоянии, а p_0 и V_0 – они же в исходном состоянии. Величина $E_0 = -140.91\text{ кДж/моль}$ (см. табл. 4), и $V_0 = 13.968\text{ см}^3/\text{моль}$. Для расчета параметров потенциала в условиях ударного сжатия были использованы экспериментальные данные, полученные до давлений $\sim 80\text{ ГПа}$ [16, 17]. Ударная адиабата магния показана на рис. 7.

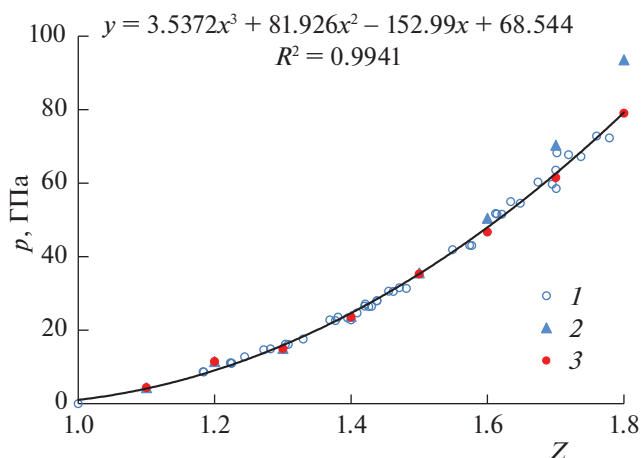


Рис. 7. Ударная адиабата магния: 1 — опыт [16, 17], 2 — МД с потенциалом EAM-1, 3 — МД с потенциалом EAM-2 и с учетом электронных вкладов.

Реальную ударную адиабату магния можно аппроксимировать уравнением:

$$p, \text{ ГПа} = 3.5372Z^3 + 81.926Z^2 - 152.99Z + 68.544, \quad R^2 = 0.9941. \quad (9)$$

Поскольку магний — довольно мягкий металл, то значения давления на адиабате сравнительно невелики.

Было опубликовано всего два случая, когда ударную адиабату и изотерму статического сжатия при 298 К можно было получить, используя одни и те же параметры потенциала EAM. Это — индий и таллий [73, 74]. В случае магния удастся получить правильную ударную адиабату (когда и энергия, и давление совпадают с величинами на реальной адиабате) при параметрах EAM-1 из табл. 2 только до значения степени сжатия $Z = 1.5$,

Таблица 6. Коэффициенты разложения потенциала погружения EAM-2 магния

i	ρ_i	$a_i, \text{ эВ}$	$b_i, \text{ эВ}$	$c_i, \text{ эВ}$	
6	1.30	—	—	—	
7	2.10	−0.116691	0.222060	0.13	
8	2.49	0.162662	0.361904	−0.28	
9	3.06	0.252391	0.124613	−0.56	
10	—	0.136291	−0.515570	−0.26	
p_1	p_2	m	n	q	s
3.476	1.2000	1.10	1.80	1.95	1.15

Примечание: параметры при $i = 1-4$ совпадают с приведенными в табл. 2.

а при $Z > 1.5$ расчетная адиабата идет на рис. 7 выше фактической (показаны значения давлений при температурах, при которых энергия модели совпадает с энергией на реальной адиабате). Поэтому методом подбора были найдены коэффициенты потенциала погружения EAM-2 $\rho_6, \rho_7, \rho_8, c_7, c_8, c_9, n, m, q$ в (6), отвечающие за сжатые состояния реального магния (последнее уравнение в (6) при $Z = 1.8$ не участвует в расчетах). Они приведены в табл. 6. Расчетные значения давления и энергии на адиабате с учетом электронных вкладов (в МСЭ при 2 эл/атом) показаны на рис. 7 и в табл. 7. Из всех моделей в табл. 7 только последняя (при $Z = 1.8$) является жидкой. Коэффициент самодиффузии этой модели равен $20.0 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Из табл. 7 видно, что потенциал EAM-2 хорошо описывает адиабату Гюгонио магния. Расчетная энергия моделей $E = E_{\text{MD}} + E_{\text{eT}}$ близка к фактической E_{Hug} (колонки 7 и 10, $Z = 1.2-1.8$, стандартное отклонение 0.14 кДж/моль). Для фактического давления на адиабате p_{Hug} и расчетного $p = p_{\text{MD}} + p_{\text{eT}}$ (колонки 2 и 11) стандартное отклонение равно 1.34 ГПа ($Z = 1.2-1.8$). Состояния с $Z = 1.6-1.8$ плохо описываются потенциалом EAM-1.

Нанокластеры магния. Поверхностные свойства нанокластеров анализировали ранее методом МД в ряде работ ([75–77] и др.). В частности, проводилась проверка применимости к нанокластерам макроскопических уравнений термодинамики (уравнения Лапласа для давления, формулы Толмена для зависимости поверхностного натяжения от кривизны поверхности, уравнения Кельвина для давления пара). В [75] исследовали методом МД нанокластеры с потенциалом Леннарда-Джонса, а в [76] — нанокластеры серебра, построенные с потенциалом EAM [5], а также методом *ab initio*. В [77] были исследованы нанокластеры Ar, а также Ag, Fe и Zn с потенциалами EAM.

Поверхностное натяжение на границе жидкость–газ рассчитывают обычно, используя двухфазные МД-модели с плоской границей раздела. Погрешность такого расчета составляет ~15–25% (Li [51], Sn [47]), причем в сторону как завышения, так и занижения. Значительно проще определять методом МД не поверхностное натяжение σ , а избыточную энергию поверхности h . В работе [77] была предложена схема расчета поверхностной энергии почти сферических нанокластеров. В качестве объектов были использованы икосаэдрические нанокластеры Маккея [78], содержащие от 13 до 5233 атомов. Было показано, что зависимость энергии нанокластера E от числа атомов в нем N может быть с высокой точностью аппроксимирована уравнениями:

$$E = aN + bN^{2/3} \quad \text{или} \quad E/N = a + bN^{-1/3}. \quad (10)$$

Таблица 7. Свойства моделей Mg при условиях ударного сжатия. Потенциал EAM-2, $V_0 = 13.968 \text{ см}^3/\text{моль}$, $E_0 = -140.91 \text{ кДж/моль}$, $E_{\text{Hug}} = E_0 + \Delta E$

Z	p_{Hug} , ГПа [16, 17]	ΔE	T , К моделей	E_{eT}	p_{eT}	E_{Hug}	E_{MD}	p_{MD}	$E_{\text{MD}} + E_{eT}$	$p_{\text{MD}} + p_{eT}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1.0 ^a	0	0	298	0.000	0.000	−140.9	−138.6	−0.87	−138.6	−0.87
1.1 ^a	4.09	2.60	300	0.000	0.000	−138.3	−137.9	4.34	−137.9	4.34
1.2 ^a	9.04	10.52	325	0.007	0.000	−130.4	−130.6	11.48	−130.6	11.49
1.3 ^a	15.88	25.59	467	0.054	0.003	−115.3	−115.2	14.99	−115.1	15.04
1.4 ^a	24.64	49.16	858	0.257	0.017	−91.75	−92.12	23.56	−91.86	23.73
1.5 ^a	35.33	82.24	1505	0.825	0.059	−58.67	−59.35	35.28	−58.52	35.34
1.6 ^a	47.97	125.6	2387	2.035	0.155	−15.26	−17.41	46.70	−15.38	46.86
1.7 ^a	62.60	180.0	3623	4.54	0.368	39.12	34.65	61.57	39.19	61.94
1.8	79.23	245.9	4423	6.524	0.56	105.0	98.41	79.08	104.9	79.64

Примечания: ^a структура ОЦК. $Z = V_0/V$. Значения E , E_0 , E_{eT} , E_{Hug} , E_{MD} — в кДж/моль, p_{Hug} , p_{eT} , p_{MD} — в ГПа.

Коэффициенты a и b могут быть найдены графически. Значения поверхностной энергии $E_s = h = bN^{2/3}$ были получены ранее для Ag, Ag, Fe, Zn [77], In [73] и Ti [74].

В силу термодинамического соотношения

$$\sigma = h + Td\sigma/dT \quad (11)$$

можно было ожидать, что $\sigma < h$ (поскольку обычно $d\sigma/dT < 0$), причем разница между σ и h должна быть невелика. В [76] величины σ и h оценивали для моделей нанокластеров Ag размером от 13 до 5233 атомов, отрелаксированных с эмпирическим потенциалом EAM. При расчетах методом *ab initio* (SIESTA) отклонения σ от h были невелики (разница в несколько процентов) и знакопеременны, а при расчетах методом МД с потенциалом EAM величина σ при всех размерах кластеров Ag от 249 до 5233 атомов была на несколько процентов больше, чем h [76].

Аналогично [77], можно построить серию икозаэдрических нанокластеров Маккея для магния. Вследствие обычного испарения небольшая часть атомов находится в газовой фазе. При расчетах с потенциалом EAM принималось во внимание, сколько атомов нанокластера находится в газовой фазе и не имеет ближайших соседей. Величины, рассчитанные без учета атомов в газовой фазе, обозначены как N^* , E^* , E_s^* , S_s^* . Модели находились в центральной части основного куба с длиной ребра 90 Å и не взаимодействовали со своими образами в соседних кубах. Периодически выполняли остановку возможного вращения кластера. Моделирование проводили прогонами по 10000 шагов по времени. Шаг по времени рав-

нялся $\Delta t = 0.01t_0$, где единица времени $t_0 = 5.018 \times 10^{-14}$ с. Значения энергии этих нанокластеров были рассчитаны методом МД при 950 К и приведены в табл. 8 и на рис. 8. В последней строке таблицы приведены данные для модели сплошной жидкой фазы с периодическими граничными условиями (ПГУ).

Зависимость (10) для нанокластеров магния хорошо выполняется, причем $a = -1.1838$ эВ/атом, а $b = 2.0617$ эВ/атом^{2/3} (см. рис. 8). Величина a почти совпадает с удельной энергией жидкого магния при 953 К (−1.1745 эВ/атом). Коэффициент b отвечает за поверхностную энергию кластеров [73, 74, 77]. В наших обозначениях поверхностная энергия кластера равна $E_s^* = b(N^*)^{2/3}$. Эти величины для кластеров с размерами $13 \leq N \leq 2869$ приведены в табл. 8 (6 колонка).

Площадь поверхности нанокластера определяли путем разложения кластера на симплексы Делоне [73, 74, 77]. Те грани кластера, которые с внешней стороны грани не имеют соседнего симплекса, являются поверхностными. Сумму площадей этих граней S_s можно отождествить с площадью поверхности кластера. Однако поверхность нанокластера напоминает при этом черепичную крышу. Поэтому была введена поправка на сглаживание поверхности, которая учитывает наклон грани по отношению к линии, соединяющей грань с центром кластера. Для учета этой негладкости каждая поверхностная грань симплексов нормализовалась, т.е. поворачивалась перпендикулярно к вектору, соединяющему эту грань с центром масс кластера. Новая сумма

Таблица 8. Поверхностные свойства нанокластеров магния при 950 К

N	$N_{\text{газ}}$	E^* , эВ	$(N^*)^{-1/3}$	E^*/N^* , эВ/атом	E_s^* , эВ	S_s^* , Å ²	E_s^*/S_s^* , эВ/Å ²	E_s^*/S_s^* , Дж/м ²
1	2	3	4	5	6	7	8	9
13	1	−3.176	0.4368	−0.26467	7.242	120.00	0.069637	1.443
55	1	−36.643	0.2646	−0.67857	18.943	310.24	0.061059	1.031
147	0	−115.31	0.1895	−0.78442	36.482	867.58	0.042051	0.872
309	1	−269.26	0.1481	−0.87422	59.865	1618.6	0.036986	0.836
561	0	−521.15	0.1212	−0.92897	89.093	2543	0.035035	0.822
923	1	−896.40	0.1027	−0.97223	124.166	3656.8	0.033955	0.819
1415	2	−1411.6	0.0891	−0.99902	165.085	5039.8	0.032756	0.814
2869	11	−2986.7	0.0705	−1.04505	264.458	8306.1	0.031839	0.796
Mg*	2000	−2349.1	0	−1.17455	—	—	—	0.756

Примечание: N^* , E^* , E_s^* , S_s^* — без учета атомов в газовой фазе.

нормализованных площадей граней симплекса (повернутых) S_s^* оказывается ниже исходной в среднем на 3–20% в зависимости от числа атомов в кластере и его рыхлости. Удельная поверхностная энергия увеличивается при этом на соответствующую долю.

В табл. 8 приведены значения нормализованной поверхности кластеров S_s^* и удельной поверхностной энергии кластеров магния $h = E_s^*/S_s^*$. На рис. 9 показана зависимость удельной поверхностной энергии нанокластеров магния $h = E_s^*/S_s^*$ от размеров нанокластера. Здесь также при $N \geq 55$ величина h линейно зависит от $N^{-1/3}$. В случае магния при 950 К предельное значение

$h = E_s^*/S_s^*$ при $N \rightarrow \infty$ (т.е. в макроскопическом пределе) равно 0.756 Дж/м².

Вернемся к соотношению (11). В случае реального магния при 950 К $\sigma = 0.559$ Дж/м² и $(d\sigma/dT)_p = -0.35$ мДж/м² [79], так что при 950 К получаем $h = 0.569$ Дж/м². Эта величина заметно ниже полученного МД-расчетом значения 0.756 Дж/м². Здесь условие $\sigma < h$ выполняется.

В случае реального олова при 500 К $\sigma = 0.552$ Дж/м² и $(d\sigma/dT)_p = -0.13$ мДж/м² [79], так что при 500 К получаем $h = 0.617$ Дж/м². В работе [47] авторы измеряли методом МД с потенциалом МЕАМ поверхностное натяжение олова на плоской границе “модель олова–вакуум” и получили при 500 К значение $\sigma \sim 0.645$ Дж/м², которое больше фактического (0.552) и больше, чем h . Соответственно, в [80] анализ сферических кластеров Маккея с потенциалом ЕАМ олова дает значение $h = 0.416$ Дж/м². В отличие от условия $\sigma < h$, здесь получается обратное неравенство $\sigma > h$.

Такой же анализ был проведен в настоящей работе на моделях лития при 500 К с использованием потенциала ЕАМ из [81]. На серии нанокластеров Маккея получено не нормализованное значение $h = 0.530$ Дж/м². С тем же потенциалом в [51] измерено поверхностное натяжение лития на плоской границе жидкость–пар двухфазным методом и получено $\sigma \approx 0.480$ Дж/м². Здесь неравенство $\sigma < h$ выполняется. Расчет по опытным данным [79] при 500 К дает $\sigma = 0.390$ Дж/м², и при $(d\sigma/dT)_p = -0.18$ мДж/(м² К) получается $h = 0.480$ Дж/м². Таким образом, расчеты на

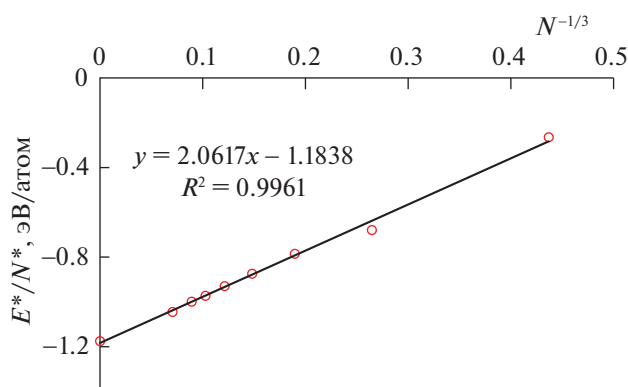


Рис. 8. Зависимость (10) для кластеров магния при 950 К.

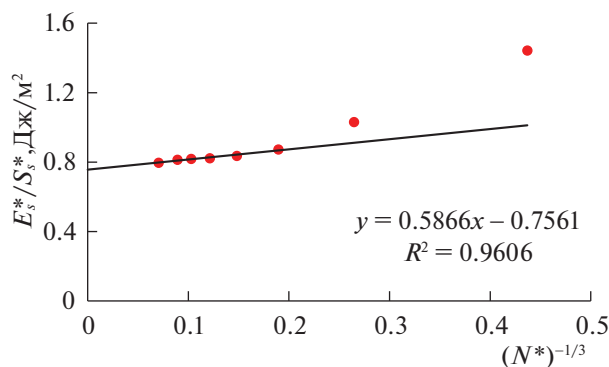


Рис. 9. Удельная энергия поверхности нанокластеров магния при 950 К.

плоской границе раздела и на сферических нанокластерах дают близкие результаты, но расходятся с опытом [79].

В случае индия реальное значение поверхностного натяжения при 433 К известно с разбросом от 0.556 до 0.595 Дж/м² (в среднем 0.571), а производная $(d\sigma/dT)_p = -0.11$ мДж/м²К [79]. Для величины h при 433 К по уравнению (11) получается $h = 0.619$ Дж/м². В то же время рассчитанная на сферических нанокластерах удельная поверхностная энергия индия E_s^*/S_s^* в пределе $N \rightarrow \infty$ равна 0.474 Дж/м² [73] и ниже реальной величины h на ~25%.

В случае жидкого таллия при 588 К поверхностное натяжение равно 0.450 Дж/м² и $(d\sigma/dT)_p = -0.119$ мДж/(м² К) [79]. Отсюда по формуле (11) находим $h = 0.520$ Дж/м². В работе [74] на серии кластеров Маккея описанным выше методом получено значение $h = 0.401$ Дж/м², т.е. на 23% ниже величины σ . Аналогичное занижение поверхностной энергии по отношению к величине σ было получено для кластеров Ag в [76, 77].

Таблица 9. Сравнение σ и h . Данные в мДж/м²

Металл	T, К	Опыт [79]		σ	h
		σ	h (11)		
Li	500	390	480	480 [51, 81]	530 [81]
Ag	0	1150	1150	1070 [76]	1000 [76], 840 [77]
In	433	571	619	—	474 [73]
Tl	588	450	520	—	401 [74]
Sn	500	552	617	645 [47]	416 [80]
Mg	950	559	569	—	756

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Потенциал ЕАМ-1 хорошо описывает свойства жидкого магния на бинадали, а также изотерму статического сжатия при 298 К. Ударная адиабата также хорошо описывается с помощью потенциала ЕАМ-2, но с иными параметрами в области высоких давлений. ПКФ моделей жидкости не содержат аномалий.

Некоторые результаты МД-расчетов поверхностной энергии и поверхностного натяжения кластеров в пределе $N \rightarrow \infty$ приведены в табл. 9. Эти расчеты приводят к значительным расхождениям не только с опытом, но и с уравнением (11). Вряд ли эти расхождения можно приписать только недостаткам потенциалов ЕАМ/МЕАМ. Видимо, сама схема ЕАМ не подходит для расчетов поверхностных свойств металлов. При последовательном рассмотрении поверхностных свойств методами теории металлов необходимо учитывать “двухкомпонентность” металла (ионы + электроны) [82], которая приводит к “выпячиванию” в вакуум электронного заряда (spill out) над кристаллической решеткой металла и к образованию двойного электрического слоя на поверхности. Эта двухкомпонентность не сочетается с идеологией ЕАМ. Поэтому нет оснований рассчитывать на предсказательную силу ЕАМ/МЕАМ в отношении поверхностных свойств. Например, довольно прямолинейный учет двойного слоя в случае серебра сильно меняет значения σ и h [76].

Пока неясны перспективы проверки соотношения (11) для нанокластеров. Теория функционала плотности (DFT) позволяет рассчитывать удельную поверхностную энергию с ошибкой ~10–20% [82]. Такова же и ошибка расчета поверхностной энергии h и поверхностного натяжения σ методом молекулярной динамики или прямого эксперимента. Однако если МД-расчет поверхностной энергии имеет ясный физический смысл, то МД-расчет поверхностного натяжения на двухфазных моделях металла через компоненты тензора напряжений приводит к неясным результатам. Расчеты поверхностных свойств металлов на основе ЕАМ/МЕАМ должны быть дополнены вкладами от электронной структуры металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данные на сайте: webelements.com
2. Stankus S.V., Khairulin R.A. // Цветные металлы. 1990. № 9. Р. 65.
3. Arndt K., Ploetz G. // Z. phys. Chemie. 1927. Bd 130. S. 184.
4. Edwards J.D., Taylor C.S. // Trans. AIME. 1923. V. 69. P. 1070.
5. Abdullaev R.N., Khairulin R.A., Kozlovskii Yu.M. et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2019. V. 29. P. 507.

6. *Ruppersberg H., Saar J., Speicher W., Heitjans P.* // J. de Physique. Colloque C8. Suppl. No 8. 1980. V. 41. P. C8-595.
7. *Waseda Y.* The Structure of Non-Crystalline Materials. Liquids and Amorphous Solids. N.Y.: McGraw-Hill, 1980. 325 p.
8. *Tahara S., Fujii H., Yokota Y. et al.* // Physica B. 2006. V. 385/386. P. 219.
9. *Debela T.T., Wang X.D., Cao Q.P. et al.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. 114905.
10. *Stinton G.W., MacLeod S.G., Cynn H. et al.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 90 (13). 134105.
11. *Courac A., Le Godec Y., Solozhenko V.L. et al.* // J. Appl. Phys. 2020. V. 127. 055903.
12. Таблицы физических величин. Справочник под ред. И.Л. Кикоина. М.: Атомиздат. Табл. 6.18.
13. *Brandes E.A.* Smithells Metals Reference Book, London: Butterworths (1983).
14. *McAlister S.P., Crozier E.D., Cochran J.F.* // Can. J. Phys. 1974. V. 52. P. 1847.
15. *Yokoyama I., Waseda Y.* // High Temp. Materials and Processes. 2006. V. 25. № 5–6. P. 261.
16. Данные на сайте: <http://www.ihed.ras.ru/rusbank/>
17. *Marsh S.P.* (Ed.). LASL Shock Hugoniot Data (Univ. California Press, Berkeley, 1980).
18. *Adebayo G.A., Akinlade O., Hussain L.A.* // Pramana—J. Phys. 2005. V. 64. № 2. P. 269.
19. *Baria J.K., Janib A.R.* // Brazilian J. Phys. 2010. V. 40. № 2. P. 204.
20. *Gonzalez L.E., Meyer A., Iniguez M.P. et al.* // Phys. Rev. E. 1993. V. 47. P. 4120.
21. *Aleman M.M.G., Casas J., Rey C. et al.* // Phys. Rev. E. 1997. V. 56 (6). P. 6818
22. *Зольников К.П., Псахье С.Г., Ланда А.И., Панин В.Е.* // Изв. вузов. Физика. 1984. № 4. С. 20.
23. *Daw M.S., Baskes M.I.* // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. P. 6443.
24. *Baskes M.I., Johnson R.A.* // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 1994. V. 2. P. 147.
25. *Dremov V.V., Karavaev A.V., Kutepov A.L., Soulard L.* // AIP Conference Proceedings 955 (Melville, NY, AIP, 2008). P. 305.
26. *Liu X.-Y., Adams J.B., Ercolessi F., Moriarty J.A.* // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 1996. V. 4. P. 293.
27. *Sun D., Mendeleev M., Becker C. et al.* // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. 024116.
28. *Doneghan M., Heald P.T.* // Physica status solidi (a). 1975. V. 30. P. 403.
29. *Wu Z., Francis M., Curtin W.* // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2015. V. 23. 015004.
30. *Li X., Qin Y., Fu J., Zhao J.* // Comp. Mater. Sci. 2015. V. 98. P. 328.
31. *Pei Z., Sheng H., Zhang X. et al.* // Materials & Design. 2018. V. 153. P. 232.
32. *Smirnova D.E., Starikov S.V., Vlasova A.M.* // Preprint. Comp. Mater. Sci. 2018. V. 154. P. 295.
33. *Igarashi M., Kanta K., Vitek V.* // Phil. Mag. B. 1991. V. 63. P. 603.
34. *Pasianot R., Savino E.J.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 12704.
35. *Baskes M.I.* // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 2666.
36. *Voter A.F., Chen S.P.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1987. V. 82. P.175.
37. *Ercolessi F., Adams J.B.* // Europhys. Lett. 1994. V. 26. P. 583.
38. *Moriarty J.A., Althoff J.D.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 5609.
39. *Sturgeon J.B., Laird B.B.* // Physical Review B. 2000. V. 62. P. 14720.
40. *Bai Y.* Molecular dynamics simulation study of solid–liquid interface properties of HCP magnesium. Thesis. McMaster University, September 2012.
41. *Agrawal I.A., Mishra R., Ward L. et al.* // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2013. V. 21. 085001.
42. *Baskes M.I., Chen S.P., Cherne F.J.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. 104107.
43. *Dremov V.V., Karavaev A.V., Sapozhnikov F. et al.* // DY-MAT. 2009 (2009). 1277.
44. *Beatriz G. del Rio, Gonzalez L.E.* // J. Phys. Condens. Matter. 2014. V. 26 (46). 465102.
45. *Белащенко Д.К.* // ТБТ. 2012. Т. 50. № 1. С. 65.
46. *Ravelo R., Baskes M.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 2482.
47. *Vella J.R., Chen M., Stillinger F.H. et al.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. 064202.
48. *Won-Seok Ko, Dong-Hyun Kim, Yong-Jai Kwon, Min Hyung Lee* // Metals. 2018. V. 8. P. 900.
49. *Etesami S.A., Baskes M.I., Laradji M., Asadi E.* // Acta Mater. 2018. V. 161. P. 320.
50. *Zhiwei Cui, Feng Gao, Zhihua Cui, Jianmin Qu* // Modeling Simul. Mater. Sci. Eng. 2012. V. 20. 015014.
51. *Vella J.R., Stillinger F.H., Panagiotopoulos A.Z., Benedetti P.G.* // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 8960.
52. *Белащенко Д.К.* // УФН. 2020. Т. 190. № 12. С. 1233.
53. *Zhou L.G., Huang H.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. 045431.
54. *de Wijs G.A., Pastore G., Selloni A., van der Lugt W.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. P. 4480.
55. *Sengül S., Gonzalez D.J., Gonzalez L.E.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. 115106.
56. *Wax J.F., Albaki R., Bretonnet J.L.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. 14818.
57. *Iida T., Guthrie R.I.L.* The Physical Properties of Liquid Metals. Oxford Science Publications, Oxford, 1988.
58. *Белащенко Д.К.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 7. С. 952.
59. *Belashchenko D.K.* Liquid Metals. From Atomistic Potentials to Properties, Shock Compression, Earth's Core and Nanoclusters. Nova Science Publ. New York, 2018.
60. *Белащенко Д.К., Островский О.И.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 4. С. 602.
61. *Белащенко Д.К.* // ТБТ. 2006. Т. 44. № 5. С. 682.
62. *Schommers W.* // Phys. Lett. 1973. V. 43A. P. 157.
63. *Waseda Y., Yokoyama K., Suzuki K.* // Philos. Mag. 1974. V. 30. P. 1195.
64. *Белащенко Д.К.* // УФН. 2013. Т. 183. № 12. С. 1281.

65. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. В.П. Глушко. Т. 3. М.: Наука, 1981 г.
66. *Culpin M.F.* // Proc. Phys. Soc. B. 1957. V. 70. P. 1079.
67. *Belashchenko D.K., Ostrovskii O.I.* // High Temp. 2009. V. 47. P. 211.
68. *Clendenen G.L., Drickamer H.G.* // Phys. Rev. 1964. V. 135. P. 1643.
69. *Errandonea D., Meng Y., Hausermann D., Uchida T.* // J. Phys. Condens. Matter. 2003. V. 15(8). P. 1277.
70. *Olijnyk H., Holzapfel W.B.* // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. P. 4682.
71. *Bridgman P.* // Proc. Am. Acad. 1948. V. 76. P. 98.
72. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. VI. Гидродинамика. М.: Наука, 1986.
73. *Белащенко Д.К.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 12. С. 1804.
74. *Белащенко Д.К.* // Там же. 2022. Т. 96. № 3. С. 390.
75. *Thompson S.M., Gubbins K.E., Walton J.P.R.B. et al.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 530.
76. *Medasani B., Park Y.H., Vasiliev I.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. 235436.
77. *Белащенко Д.К.* // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 3. С. 517.
78. *Mackay A.L.* // Acta Crystallogr. 1962. V. 15. P. 916.
79. Influence de la temperature sur la tension superficielle. Techniques de l'ingenieur, traite Constantes physico-chimiques. K 476-2.
80. *Белащенко Д.К.* // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 1. С. 128.
81. *Белащенко Д.К.* // ТВТ. 2009. Т. 47. № 2. С. 231.
82. *Patra A., Bates J.E., Sun J., Perdew J.P.* // PNAS. 2017. October 17. E9188.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 646.28:539.23

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ОБОЛОЧКИ ВОКРУГ ВЫДЕЛЕНИЙ ПРИ РАСПАДЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА

© 2023 г. И. К. Разумов^{а,*}

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Россия

*e-mail: rik@imp.uran.ru; ilya.k.razumoff@gmail.com

Поступила в редакцию 25.05.2022 г.

После доработки 01.09.2022 г.

Принята к публикации 19.09.2022 г.

В рамках кинетической теории диффузии по вакансиям (“метод дырочного газа”) получены выражения для потоков атомов в трехкомпонентном сплаве, позволяющие из микроскопических соотношений выразить кинетические коэффициенты через коэффициенты диффузии меченых атомов. При исследовании кинетики распада с привлечением этих выражений выявлены условия формирования неравновесных примесных оболочек, которые могут существенно затормаживать рост выделений и изменять свойства сплава.

Ключевые слова: спинодальный распад, трехкомпонентный сплав, примесные оболочки, микроскопическая теория диффузии

DOI: 10.31857/S0044453723030238, **EDN:** DYETOA

Свойства сплавов в значительной степени определяются их фазовым и структурным строением, которое формируется при повышенных температурах и остается метастабильным (в кинетическом смысле) в результате последующего охлаждения. В частности, большой интерес представляют сплавы на основе алюминия [1], титана [2], мартенситные стареющие стали [3], содержащие наноразмерные выделения. В последние годы возрос интерес к сплаву αFeCu [4–6], в котором на начальных стадиях распада возникают когерентные с матрицей выделения ОЦК–Cu, повышающие прочность сплава, а при достижении размера выделений ~ 10 нм их решетка перестраивается в ГЦК, и сплав становится хрупким. В подобных случаях актуален поиск механизмов стабилизации состояния, достигнутого на промежуточных стадиях распада. Известно, что эффективным способом управления кинетикой распада является использование легирующих добавок [6–12], которые влияют на термодинамическую устойчивость сплава или приводят к формированию вторичных выделений.

Термодинамика и кинетика распада в бинарном сплаве достаточно хорошо изучены [13]. В зависимости от положения фигуративной точки на фазовой диаграмме распад сплава может протекать по сценарию зарождения и последующего роста выделений [14], либо по сценарию нарастания длинноволновых флуктуаций состава (так

называемый спинодальный распад [15, 16]). В обоих случаях эволюция сплава на развитых стадиях описывается уравнениями Лифшица–Слезова [17].

Изучение кинетики распада в трехкомпонентном сплаве началось относительно недавно. Общий анализ проблемы был проведен в [18], выявлены типичные морфологии выделений для некоторой абстрактной модели. В последующих работах [19–21] было показано, что морфология выделений при распаде сильно зависит от соотношения диффузионных подвижностей компонентов. При этом рост выделений может затормаживаться в результате формирования оболочек (либо выделений вторичных фаз) вокруг первичных выделений под действием кинетических или термодинамических факторов. Возможные сценарии формирования таких оболочек были проанализированы в работе [22].

Несмотря на достигнутый прогресс в качественном понимании процессов, формулировка относительно простой, но в то же время достаточно последовательной кинетической модели распада в трехкомпонентном сплаве, по-прежнему является актуальной задачей. Так, в упомянутой выше работе [22] потоки атомов были определены в рамках феноменологического подхода, основанного на обобщенном законе Фика: $J_i = -c_i M_{ij} \nabla (\delta F / \delta c_j)$, где c_i – концентрация атомов i -го сорта, F – функционал свободной энергии Гинзбурга–Ландау, M_{ij} – элементы матрицы

подвижностей. Перекрестные элементы M_{ij} , $i \neq j$ были приняты равными нулю, поскольку считается, что они дают малый вклад в кинетику [13]. Диагональные элементы M_{ii} были связаны с коэффициентами диффузии меченых атомов D_i посредством соотношения Эйнштейна: $M_{ii} = = D_i/kT$, справедливого в идеальном твердом растворе при условии, что можно пренебречь перекрестными элементами M_{ij} . В свою очередь, коэффициенты диффузии меченых атомов приняты равными собственным (парциальным) коэффициентам диффузии [23]. Как обсуждалось в работе [24], этот подход имеет ограничения применимости даже в бинарном сплаве, если отсутствует течение вещества (эффект Киркендалла [25]), и при этом необходимо корректно описывать диффузию атомов в объеме растущих выделений. Более последовательный подход предполагает вывод выражений для потоков атомов J_i в рамках микроскопической теории диффузии.

В работах [26–28] в рамках кинетической теории диффузии по вакансиям (“метод дырочного газа” [29]) были получены выражения для потоков атомов в бинарном сплаве. В этом подходе отсутствие течения вещества (локальное равновесие в вакансионной подсистеме) обеспечивается предельным переходом для потока вакансий, $|J_V| \rightarrow 0$, после чего выражение для коэффициента взаимной диффузии принимает простой вид: $D = D_A D_B (1 - \Psi c_A c_B) / (D_A c_A + D_B c_B)$, причем в случае идеального твердого раствора $\Psi = 0$. Аналогичное по сути выражение было получено в работе [30]. Отсюда следует, что в процессе распада в бинарном сплаве формируются области, в которых коэффициент взаимной диффузии меняется от значений, близких к $D = D_A (c_A \rightarrow 0) \equiv D_A^0$ (коэффициент диффузии примеси А в матрице В), до значений, близких к $D = D_B (c_B \rightarrow 0) \equiv D_B^0$ (коэффициент диффузии примеси В в матрице А). В работе [31] микроскопический подход, кроме того, был обобщен на случай упорядочивающегося бинарного сплава с двумя эквивалентными подрешетками.

В данной работе предложенный ранее подход [26–28, 31] обобщается на неупорядоченный трехкомпонентный сплав. Приводится вывод выражений для потоков атомов. Исследуются условия формирования неравновесных примесных оболочек вокруг выделений, возникающих при распаде сплава.

ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ

Концентрации $c_{i(V)}(\mathbf{r})$ атомов сорта $i = 1, 2, 3$ и вакансий в узле решетки $\mathbf{r}$ отождествим с вероятностями их обнаружения в этом узле, откуда, в

частности, следует $c_V + \sum_{i=1}^3 c_i = 1$. Полагаем, что диффузия происходит по вакансионному механизму, скачок атома возможен только в позицию одного из ближайших соседей, а парными корреляциями в распределении атомов можно пренебречь. Тогда уравнения эволюции концентраций имеют вид:

$$\frac{dc_i}{dt}(\mathbf{r}) = \sum_{l=1}^Z v_i(\mathbf{r} + \mathbf{a}_l \rightarrow \mathbf{r}) c_V(\mathbf{r}) c_i(\mathbf{r} + \mathbf{a}_l) - v_i(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{a}_l) c_V(\mathbf{r} + \mathbf{a}_l) c_i(\mathbf{r}). \quad (1)$$

По сути уравнение (1) выражает баланс вещества: изменение (в единицу времени) вероятности обнаружения атома сорта i в узле $\mathbf{r}$ складывается из вероятностей перехода атомов этого сорта из всех узлов ближайшего окружения в данный узел за вычетом вероятностей обратного перехода. Частоты переходов определим формулами:

$$v_i(\mathbf{r} + \mathbf{a}_l \rightarrow \mathbf{r}) = v_{i0} \exp[(E_i(\mathbf{r} + \mathbf{a}_l) - E_i^s)/kT], \quad (2)$$

$$v_i(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{a}_l) = v_{i0} \exp[(E_i(\mathbf{r}) - E_i^s)/kT],$$

где $E_i(\mathbf{r})$ — энергия связи с окружением атома сорта i находящегося в узле с радиус-вектором $\mathbf{r}$; E_i^s — энергия атома в седловой точке (далее для простоты полагаем $E_\sigma^s = \text{const}$).

Предполагая, что концентрации $c_{i(V)}(\mathbf{r})$ медленно меняются на расстояниях порядка a , проведём в (1) разложение в ряд по $\mathbf{a}_l$ и выпишем уравнения эволюции, ограничившись первыми не исчезающими членами:

$$\frac{dc_i}{dt} = -\nabla \mathbf{J}_i, \quad (3)$$

$$\mathbf{J}_i = \omega_i c_i c_V \nabla [\ln(c_V/c_i) - \nabla E_i/kT], \quad \omega_i = \frac{Za^2}{2} v_i. \quad (4)$$

Здесь было использовано условие $\sum_s \mathbf{a}_s = 0$, возникающее в силу симметрии узлов решетки относительно выделенного узла, так что уравнения диффузии оказались определены квадратичными по a членами разложения.

Определим энергию атома в основном состоянии путем суммирования энергий парного взаимодействия $\phi^{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ по узлам k всей решетки:

$$E_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^3 \sum_k \phi^{ij}(\xi_k) c_j(\mathbf{r} + \xi_k). \quad (5)$$

Проводя в (5) разложение в ряд по ξ_k , получим:

$$E_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^3 \Phi_{ij}(c_j(\mathbf{r}) + R^2 \Delta c_j(\mathbf{r})), \quad (6)$$

$$\Phi_{ij} = \sum_k \Phi_{ij}^{(k)}(\xi_k).$$

В выражении (6) малый параметр R характеризует эффективный радиус межатомного взаимодействия, для простоты мы считаем его независимым от сорта атомов. Слагаемые порядка R^2 необходимы для описания эволюции концентраций в области межфазных границ. При этом, строго говоря, предполагается дальнедействующий характер взаимодействий, $R \gg a$, так как в противном случае было бы необходимо проводить разложение в (4) до соответствующего порядка по параметру a .

Учитывая, что потоки атомов и вакансий связаны условием:

$$\mathbf{J}_V + \sum_{i=1}^3 \mathbf{J}_i = 0, \quad (7)$$

сложим потоки атомов и выразим ∇c_V в (4) через $\mathbf{J}_V$. Далее, полагая, что сплав заключен в сосуд с неподвижными стенками, а источники и стоки неравновесных вакансий отсутствуют, выполним предельный переход $\mathbf{J}_V \rightarrow 0$, означающий, что превращения реализуются в условиях локального равновесия вакансионной подсистемы, так что $\mathbf{J}_V \ll \mathbf{J}_i$. Полагаем также, что концентрация вакансий мала, $c_V \ll c_i$. В итоге получаем следующие выражения для потоков атомов:

$$\mathbf{J}_3 \approx -(\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2), \quad (8)$$

$$\mathbf{J}_1 \left(\sum_{i=1}^3 \omega_i c_i \right) = \sum_{j=2,3} [\omega_1 c_V (\omega_j c_1 + \omega_2 c_2 + \omega_3 c_3) \nabla c_j - \omega_1 \omega_j c_V c_j \Psi_{1j} (\nabla c_j + R^2 \nabla \Delta c_j)] - \omega_1 c_V c_1 (\Psi_{12} + \Psi_{13} - \Psi_{23}) [\omega_2 c_2 (\nabla c_3 + R^2 \nabla \Delta c_3) + \omega_3 c_3 (\nabla c_2 + R^2 \nabla \Delta c_2)] / 2, \quad (9)$$

$$\mathbf{J}_2 \left(\sum_{i=1}^3 \omega_i c_i \right) = \sum_{j=1,3} [\omega_2 c_V (\omega_j c_2 + \omega_1 c_1 + \omega_3 c_3) \nabla c_j - \omega_2 \omega_j c_V c_j \Psi_{2j} (\nabla c_j + R^2 \nabla \Delta c_j)] - \omega_2 c_V c_2 (\Psi_{21} + \Psi_{23} - \Psi_{13}) [\omega_1 c_1 (\nabla c_3 + R^2 \nabla \Delta c_3) + \omega_3 c_3 (\nabla c_1 + R^2 \nabla \Delta c_1)] / 2, \quad (10)$$

где $\Psi_{ij} = (2\Phi_{ij} - \Phi_{ii} - \Phi_{jj}) / kT$. В случае бинарного сплава, когда $c_3 = 0$, $c_1 + c_2 = 1$, $\mathbf{J}_1 = -\mathbf{J}_2$, формула (9) сводится к выражению, полученному ранее в [26–28], которое качественно подобно выражению

для потока атомов в феноменологической модели спинодального распада Кана–Хильярда [15]:

$$\mathbf{J}_1 = -\frac{\omega_1 \omega_2 c_V}{\omega_1 c_1 + \omega_2 c_2} [(1 - \Psi_{12} c_1 c_2) \nabla c_1 - \Psi_{12} c_1 c_2 R^2 \nabla \Delta c_1]. \quad (11)$$

Исходя из определения коэффициента диффузии меченых атомов (коэффициента диффузии примеси) через закон Фика $\mathbf{J}_i = -D_i \nabla c_i$ в пределе малой концентрации $c_i \rightarrow 0$ получаем из (11)

$$D_i^0 = \omega_i (c_i \rightarrow 0) c_V (c_i \rightarrow 0). \quad (12)$$

В общем случае коэффициент диффузии меченых атомов зависит от концентраций компонентов в сплаве, причем, в соответствии с формулами (2), (5), эта зависимость подчиняется закону Аррениуса:

$$D_i = D_{0i}^0 \exp \left[\sum_{j=1}^3 \Phi_{ij} c_j / (kT) \right]. \quad (13)$$

Учитывая, что из экспериментов известны коэффициенты примесной диффузии в чистых веществах $D_i(c_j \rightarrow 1) \equiv D_{ij}^0$ и коэффициенты самодиффузии $D_i(c_i \rightarrow 1) \equiv D_{ii}^0$, перепишем (13) в эквивалентной форме:

$$D_i = (D_{ii}^0)^{c_i} (D_{i2}^0)^{c_2} (D_{i3}^0)^{c_3}. \quad (14)$$

Наконец, перепишем выражения для потоков атомов (8), (9), используя D_i вместо ω_i :

$$\mathbf{J}_1 \left(\sum_{i=1}^3 D_i c_i \right) = \sum_{j=2,3} [D_1 (D_j c_1 + D_2 c_2 + D_3 c_3) \nabla c_j - D_1 D_j c_1 c_j \Psi_{1j} (\nabla c_j + R^2 \nabla \Delta c_j)] - D_1 c_1 (\Psi_{12} + \Psi_{13} - \Psi_{23}) [D_2 c_2 (\nabla c_3 + R^2 \nabla \Delta c_3) + D_3 c_3 (\nabla c_2 + R^2 \nabla \Delta c_2)] / 2, \quad (15)$$

$$\mathbf{J}_2 \left(\sum_{i=1}^3 D_i c_i \right) = \sum_{j=1,3} [D_2 (D_j c_2 + D_1 c_1 + D_3 c_3) \nabla c_j - D_2 D_j c_2 c_j \Psi_{2j} (\nabla c_j + R^2 \nabla \Delta c_j)] - D_2 c_2 (\Psi_{21} + \Psi_{23} - \Psi_{13}) [D_1 c_1 (\nabla c_3 + R^2 \nabla \Delta c_3) + D_3 c_3 (\nabla c_1 + R^2 \nabla \Delta c_1)] / 2. \quad (16)$$

Решение системы уравнений (3), (15), (16), описывающей эволюцию концентраций компонентов сплава, при известных начальных и граничных условиях может быть получено численными методами. При этом для конкретного сплава коэффициенты диффузии меченых атомов могут быть вычислены, исходя из экспериментальных данных по формуле (14), а энергии взаимодействий Ψ_{ij} — с привлечением данных первопринципных расчетов.

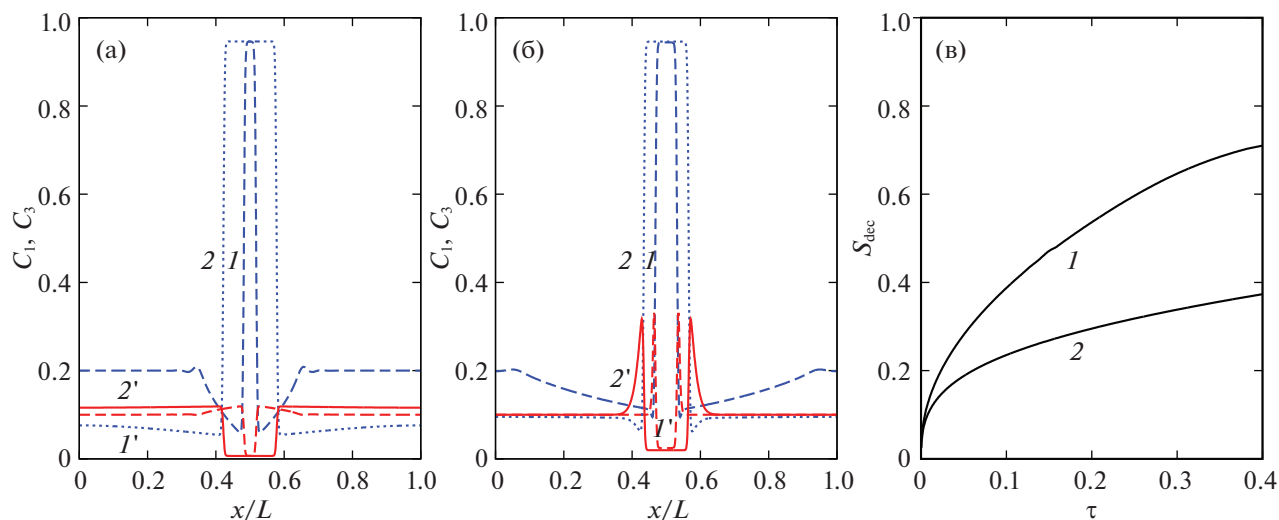


Рис. 1. Кинетика роста выделения в сплаве с параметрами $\Psi_{12} = \Psi_{13} = 6.5$, $\Psi_{23} = 0$, $c_{10} = 0.2$, $c_{30} = 0.1$, $L = 500R$; (а) распределения концентраций $c_1(x)$ (1, 2) и $c_3(x)$ (1', 2') в моменты времени $\tau = 0.01$ (1, 1'), 0.4 (2, 2') при $D_{ij}^0 = 1$; (б) распределения концентраций $c_1(x)$ (1, 2) и $c_3(x)$ (1', 2') в моменты времени $\tau = 0.17$ (1, 1'), 2 (2, 2') при $D_{32}^0 = D_{33}^0 = 10^{-4}$, остальные $D_{ij}^0 = 1$; (в) эволюция степени распада по компоненту "1" для случаев (а) и (б) соответственно.

Для анализа кинетики превращения удобно использовать интегральную степень распада по компоненту i :

$$S_{\text{dec}}^{(i)}(t) = \frac{1}{2c_{i0}(1 - c_{i0})L^d} \int |c_i(\mathbf{r}, t) - c_{i0}| d\mathbf{r}, \quad (17)$$

где d — размерность задачи, L — размер образца, c_{i0} — средняя по образцу концентрация компонента i , $0 \leq S_{\text{dec}}^{(i)} \leq 1$.

КИНЕТИКА РАСПАДА СПЛАВА И ФОРМИРОВАНИЕ ОБОЛОЧЕК ВОКРУГ ВЫДЕЛЕНИЙ

Ограничимся анализом некоторых решений системы (3), (15), (16) на 1D области, используя явную двухслойную конечно-разностную схему, с безразмерным временем $\tau = tD_{11}^0/L^2$ и координатой x/L . Начальное состояние выбиралось однородным со средними концентрациями c_{i0} и малым возмущением в центре расчетной области. Использовались "зеркально-симметричные" граничные условия, означающие отсутствие потоков компонентов через границы расчетной области.

Как следует из результатов работы [22], кинетика распада в трехкомпонентном сплаве допускает большое многообразие сценариев в зависимости от соотношений параметров межатомных взаимодействий Ψ_{ij} и коэффициентов диффузии D_{ij}^0 . Рассмотрим характерные сценарии, в которых $\Psi_{12} > 0$, $c_{10} < c_{20}$, так что выделение на основе

компонента "1" формируется в матрице на основе компонента "2". Приводимые далее значения коэффициентов диффузии при расчетах обезразмерены на D_{11}^0 .

В случае $\Psi_{13} > 0$, $\Psi_{23} = 0$ в процессе роста выделения компонент "3" вытесняется из объема выделения в матрицу. Если при этом коэффициенты диффузии компонентов в матрице D_{12}^0 и D_{32}^0 сопоставимы, за время роста выделения компонент "3" успевает почти равномерно распределиться в матрице (см. рис. 1а). Если же $D_{12}^0 \gg D_{32}^0$, тогда к моменту завершения роста выделения компонент "3" остается вблизи его поверхности в виде неравновесной оболочки, растворение которой возможно лишь на больших временах (см. рис. 1б). Кроме того, сравнение эволюции степени распада в этих двух случаях (рис. 1в) показывает, что низкая скорость диффузии компонента "3", образующего оболочку, приводит к существенному замедлению роста выделения, потому что рост выделения предполагает перемещение оболочки.

В случае $\Psi_{23} > 0$, $\Psi_{13} = 0$ в процессе роста выделения, напротив, компонент "3" вытесняется из матрицы в объем выделения. Если при этом коэффициенты диффузии D_{12}^0 и D_{31}^0 сопоставимы, компонент "3" на всех стадиях практически равномерно распределен в объеме выделения (рис. 2а). Если же $D_{12}^0 \gg D_{31}^0$, тогда к моменту завершения роста выделения его центральная часть

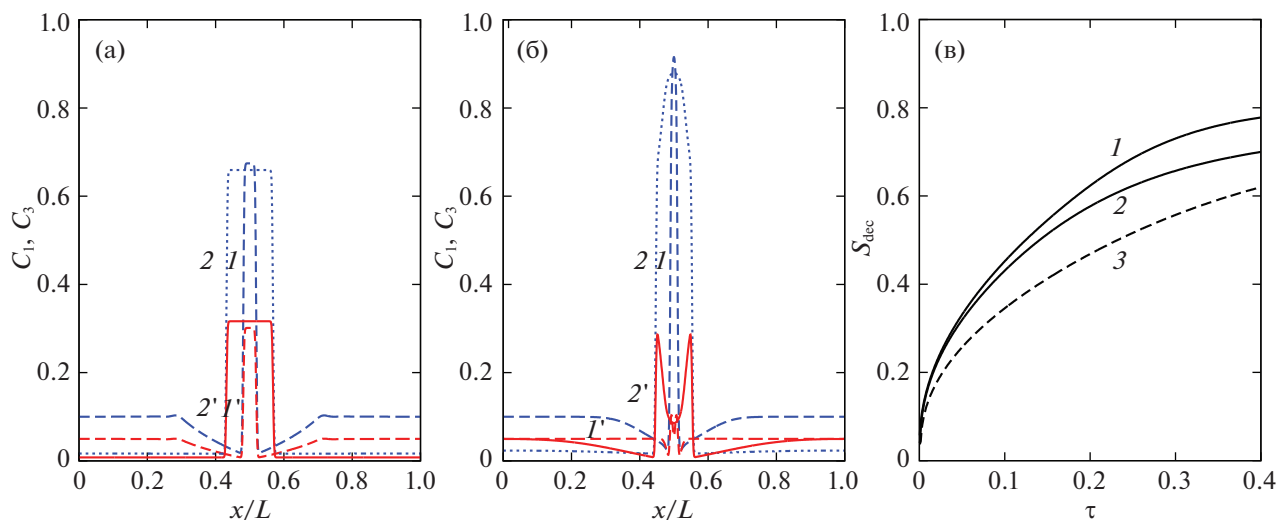


Рис. 2. Кинетика роста выделения в сплаве с параметрами $\Psi_{12} = \Psi_{23} = 8$, $\Psi_{13} = 0$, $c_{10} = 0.1$, $c_{30} = 0.05$, $L = 500R$; (а) распределения концентраций $c_1(x)$ (1, 2) и $c_3(x)$ (1', 2') в моменты времени $\tau = 0.03$ (1, 1'), 0.5 (2, 2') при $D_{ij}^0 = 1$; (б) распределения концентраций $c_1(x)$ (1, 2) и $c_3(x)$ (1', 2') в моменты времени $\tau = 0.01$ (1, 1'), 2.5 (2, 2'), $D_{31}^0 = 10^{-4}$, $D_{32}^0 = D_{33}^0 = 10^{-2}$, остальные $D_{ij}^0 = 1$; (в) эволюция степени распада по компоненту "1" для случаев (а) и (б) соответственно (1, 2), а также в случае $D_{31}^0 = D_{13}^0 = D_{23}^0 = 10^{-4}$, $D_{32}^0 = D_{33}^0 = 10^{-2}$, остальные $D_{ij}^0 = 1$ (2').

остается существенно обедненной компонентом "3", в то время как в приграничной области формируется слой обогащенный этим компонентом (рис. 2б). Сравнение эволюции степени распада в этих случаях показывает, что для замедления роста выделения необходимо дополнительное условие, а именно $D_{13}^0 \ll D_{12}^0$, что означает затрудненное проникновение атомов сорта "1" через оболочку (см. рис. 2в).

Заметим, что в представленном здесь примере замедление роста выделения обеспечивается в условиях сохранения пересыщенного состояния в матрице. При наличии ансамбля выделений речь могла бы идти также о замедлении кинетики распада на более поздней стадии, когда крупные выделения растут за счет мелких в условиях локально-равновесного состояния в матрице при неизменной степени распада S_{dec} (так называемая стадия "испарения—конденсации") [17].

Таким образом, из данных, представленных на рис. 1 и 2, следует, что неравновесная оболочка вокруг выделений возникает в том случае, когда в результате действия термодинамического стимула к распаду примесные атомы вытесняются в ту фазу, в которой их диффузионная подвижность понижается. При этом снижение в области такой оболочки коэффициента диффузии атомов, образующих выделение, способствует торможению роста выделений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выражения для потоков атомов (15), (16) имеют более сложный вид по сравнению с выражениями, записанными в рамках феноменологического подхода [22], поскольку они предлагают обоснованный из микроскопических соображений вывод кинетических коэффициентов перед градиентами концентраций ∇c_i . Феноменологический подход может быть адекватным в большинстве случаев, когда речь идет только о формировании выделений одной или нескольких фаз, т.е. об эффектах, обусловленных термодинамическими свойствами сплава. Однако при анализе эффектов, связанных с соотношением кинетических коэффициентов, включая формирование неравновесных оболочек, желательно опираться на выражения для потоков (15), (16), полученные в рамках микроскопической теории.

Неравновесная оболочка, затормаживающая распад, качественно подобная описанной выше (рис. 2б), наглядно наблюдалась в трехкомпонентном сплаве Al–Sc–Zr, содержащем 0.09 ат. % Sc и 0.03 ат. % Zr, методами 3D атомно-зондовой томографии (3D atom probe), высоко разрешающей электронной микроскопии (HREM) и малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS) [19]. Было показано, что при $T = 400\text{--}550^\circ\text{C}$ на некотором этапе кинетики формируются выделения новой фазы с характерным размером ~ 20 нм, причем цирконий отсутствует в объеме выделений, в то время как его концентрация вблизи их поверх-

ности достигает 15 ат. %. Напротив, скандий отсутствует вблизи поверхности выделений, в то время как его концентрация в объеме выделений достигает 25 ат. %. Следует подчеркнуть, что дисперсное состояние с высокой плотностью мелких выделений достигалось именно в трехкомпонентном сплаве, что свидетельствует о взаимном влиянии примесей Sc и Zr.

Исходя из результатов моделирования распада сплава методом кинетического Монте-Карло (КМС) с выбором энергетических параметров на основе первопринципных расчетов, авторами работы [19] было предложено следующее объяснение эффекта. Данный сплав имеет термодинамическую склонность к распаду с формированием выделений частично упорядоченной фазы $Al_3Zr_xSc_{1-x}$, где $0 < x < 1$. В исходном однородном сплаве выполняется соотношение коэффициентов диффузии $D_{Sc}^M \gg D_{Zr}^M$ (при температуре $T = 450^\circ\text{C}$ их отношение составляет $\sim 10^3$), поэтому на первом этапе формируются выделения пересыщенные скандием. На следующем этапе происходит перераспределение атомов Zr, которые мигрируют к выделениям, однако по кинетическим причинам не могут глубоко проникнуть в их объем за время эксперимента, потому что энергия активации диффузии высока в объеме упорядоченной фазы, так что коэффициент диффузии циркония в объеме выделения гораздо ниже, чем в матрице, $D_{Zr}^P \ll D_{Zr}^M$ (по мнению авторов [19], основанному на первопринципных расчетах энергии активации, диффузия в объеме выделений упорядоченной фазы практически отсутствует, так что локальное термодинамическое равновесие за времена эксперимента не достигается). По той же причине коэффициент диффузии скандия через оболочку гораздо ниже, чем соответствующий коэффициент диффузии в матрице, $D_{Sc}^P \ll D_{Sc}^M$. Поэтому обмен атомами Zr между выделениями блокируется, и реализуется метастабильное (в кинетическом смысле) дисперсное состояние сплава. Авторы работы [19] также показывают, что, если при моделировании распада методом КМС принять коэффициенты диффузии примесей в матрице и объеме выделений одинаковыми, неравновесные оболочки вокруг выделений не формируются.

Таким образом, оценка, полученная на основании расчетов в нашей модели (рис. 1 и 2) свидетельствующая о том, что для наблюдения неравновесных оболочек вокруг выделений необходимо различие коэффициентов диффузии D_{ij}^0 на 2–4 порядка, оказывается правдоподобной для некоторых систем. В то же время наша модель не позволяет выполнить корректное моделирование распада в сплаве Al–Sc–Zr, поскольку не учиты-

вает энергетических параметров, ответственных за упорядочение.

Рассмотрим теперь неупорядоченный сплав Cu–Ag–Ni, в котором, по нашему мнению, можно ожидать реализацию обсуждаемых эффектов. Оценим соотношения термодинамических и кинетических параметров, соответствующих этому сплаву в нашей модели. Хорошо известно, что бинарный сплав Cu–Ni образует непрерывный ряд твердых растворов при $T > 800\text{ K}$ и имеет широкие области взаимной растворимости компонентов даже при более низких температурах [32], компоненты Ag и Ni практически несмешиваемы в твердом состоянии даже при $T = 1200\text{ K}$ [33], а взаимная растворимость компонентов Ag и Cu при $T = 1000\text{ K}$ составляет $\sim 5\text{ ат. \%}$ [33]. Отсюда следует, что при $T \sim 800\text{ K}$ для сплава Cu–Ag–Ni справедливо соотношение энергетических параметров: $\Psi_{AgNi} \gg 1$, $\Psi_{AgCu} \gg 1$, $\Psi_{AgNi} \gg \Psi_{CuNi}$. Пренебрегая концентрационной зависимостью этих величин, по данным CALPHAD [33], при $T = 800\text{ K}$ имеем: $\Psi_{AgNi} = 16$, $\Psi_{AgCu} = 8$, $\Psi_{CuNi} = 2.8$.

Значения коэффициентов диффузии D_{ij}^0 ($\text{м}^2/\text{с}$) оценим, исходя из экспериментальных данных [34] для температуры $T = 800\text{ K}$:

$$\begin{aligned} D_{Ni_in_Ag} &= 9.6 \times 10^{-18}, & D_{Cu_in_Ag} &= 5.6 \times 10^{-17}, \\ D_{Ag_in_Ag} &= 4.4 \times 10^{-17}, & D_{Ni_in_Cu} &= 1.5 \times 10^{-19}, \\ D_{Cu_in_Cu} &= 2.4 \times 10^{-18}, & D_{Ag_in_Cu} &= 1.2 \times 10^{-17}, \\ D_{Ni_in_Ni} &= 1.1 \times 10^{-22}, & D_{Cu_in_Ni} &= 1.3 \times 10^{-21}, \\ D_{Ag_in_Ni} &= 3.1 \times 10^{-22}. \end{aligned}$$

Примем, что в первоначально однородном сплаве концентрация меди гораздо выше, чем концентрации серебра и никеля. Тогда на первом этапе следует ожидать формирования выделений Ag за счет обеднения этим компонентом исходной матрицы. Поскольку Ag и Ni имеют практически нулевую взаимную растворимость, и при этом коэффициенты диффузии Ni в серебре и Ag в меди примерно одинаковы, следует ожидать, что в процессе формирования и роста выделений атомы Ni быстро вытесняются из объема выделений в матрицу. При этом, как видно из справочных значений коэффициентов диффузии, подвижность атомов Ni в медной матрице на два порядка ниже, чем в объеме выделений серебра. Поэтому на начальных стадиях распада, когда рост выделений происходит быстро, следует ожидать, что вокруг выделений формируется “размытая” неравновесная оболочка, в которой концентрация Ni существенно выше, чем в объеме матрицы. На поздних стадиях распада, когда скорость роста выделений Ag снижается, уменьшается соответственно и поток атомов Ni из объ-

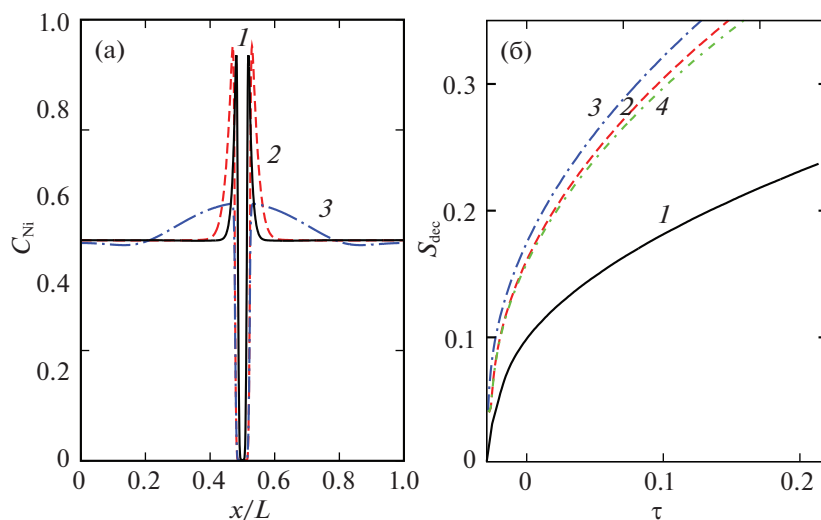


Рис. 3. (а) Распределение никеля к моменту времени $\tau = 0.15$ в сплаве $\text{Cu}_{80}\text{Ag}_{10}\text{Ni}_{10}$ с реалистичными параметрами (1), в том же сплаве в предположении $D_{\text{Ag}(\text{Ni,Cu})_{\text{in Ni}}} = D_{\text{Ag}(\text{Ni,Cu})_{\text{in Cu}}}$ (2), при дополнительном предположении $D_{\text{Ni in Cu}} = D_{\text{Ni in Ag}}$ (3); (б) соответствующие степени распада по серебру в зависимости от времени; кривая 4 соответствует распаду в отсутствие никеля.

ема выделений в матрицу, так что максимальная концентрация Ni в оболочке начинает снижаться, и сплав эволюционирует к равновесному состоянию, в котором Ni распределен в матрице равномерно. Описанная ситуация качественно соответствует сценарию распада, представленному на рис. 1б. Отметим также, что поскольку коэффициент диффузии Ag в никеле на 4 порядка ниже, чем коэффициент диффузии Ag в меди, следует ожидать, что обогащенная никелем оболочка вокруг выделений Ag приводит к замедлению распада в подсистеме Ag–Cu на промежуточных стадиях.

На рис. 3 представлен результат расчета с приведенными выше параметрами для сплава $\text{Cu}_{80}\text{Ag}_{10}\text{Ni}_{10}$. Как и ранее на рис. 2а и 2б, начальное состояние сплава было выбрано однородным с малым возмущением (в данном случае, по серебру) в центре расчетной области. На рис. 3а приводится распределение Ni к моменту времени $\tau = 0.15$ (кривая 1), на рис. 3б эволюция степени распада по Ag (кривая 1). Можно видеть, что распределение Ni существенно неоднородно, так что его максимальная концентрация (достигаемая вблизи выделения серебра) примерно вдвое выше средней по образцу, т.е. возникает неравновесная оболочка вокруг выделения серебра. Исходя из размера расчетной области $L = 500R$ и ширины межфазной границы ~ 1 нм, используя формулу $\tau = tD_{11}^0/L^2$, получаем оценку характерного времени ~ 800 с. Для сравнения приводятся также кривые 2 и 3, построенные для сплава с измененными коэффициентами диффузии. Кривая 2 построена в предположении, что коэффициенты

диффузии компонентов в никеле не отличаются от соответствующих коэффициентов диффузии в матрице меди, $D_{\text{Ag}(\text{Ni,Cu})_{\text{in Ni}}} = D_{\text{Ag}(\text{Ni,Cu})_{\text{in Cu}}}$. Можно видеть, что в этом случае вокруг выделения серебра по-прежнему формируется оболочка, обогащенная никелем, однако степень распада по серебру $S_{\text{dec}} \sim 0.2$ реализуется в ~ 3 раза быстрее. Кривая 3 построена в предположении, что, кроме того, никель диффундирует в меди с той же скоростью, что и в серебре, $D_{\text{Ni in Cu}} = D_{\text{Ni in Ag}}$. Можно видеть, что в этом случае неравновесная оболочка не наблюдается, а скорость распада по серебру дополнительно возрастает. Наконец, кривая 4 на рис. 3б построена в отсутствие в сплаве никеля, в этом случае эволюция степени распада мало отличается от двух последних тестовых ситуаций (кривые 2 и 3). Следовательно, можно констатировать, что, согласно нашим оценкам, в сплаве $\text{Cu}_{80}\text{Ag}_{10}\text{Ni}_{10}$ при $T = 800$ К обогащенная никелем неравновесная оболочка вокруг выделений серебра должна приводить к замедлению роста выделений серебра в ~ 3 раза.

Таким образом, в рамках микроскопического подхода получены выражения для потоков атомов в трехкомпонентном неупорядоченном сплаве, которые позволяют исследовать неравновесные состояния при распаде сплава, в том числе ненасыщенные выделения и формирование оболочек вокруг выделений на промежуточных стадиях распада. Показано, что неравновесная оболочка может существенно затормаживать рост выделения, если в ней понижены коэффициенты диффузии компонентов сплава.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Структура” N AAAA-A18-118020190116-6.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gayle F.W., Goodway M. // Sci. 1994. V. 266. P. 1015.
2. Suna F., Zhang J.Y., Vermaut P. et al. // Mater. Res. Lett. 2017. V. 5. P. 547.
3. Jiang S., Wang H., Wu Y. et al. // Nature. 2017. V. 544 (7651). P. 460.
4. Leslie W.C. and Hornbogen E. in Physical Metallurgy / Ed. by R. W. Cahn and P. Haasen. North-Holland, Amsterdam, 1996.
5. Vaynman S., Guico R.S., Fine M.E., Manganello S.J. // Metall. Trans. 1997. V. 28A. P. 1274.
6. Perez M., Perrard F., Massardier V. et al. // Philos. Mag. 2005. V. 85. P. 2197.
7. Mangonon P.L. // Metall. Trans. A. 1976. V. 7A. P. 1389.
8. Jiao Z.B., Luan J.H., Miller M.K. et al. // Materials Today. 2017. V. 20. № 3. P. 142.
9. Mulholland M.D., Seidman D.N. // Acta Mater. 2011. V. 59. P. 1881.
10. Michaud P., Delagnes D., Lamesle P. et al. // Acta Mater. 2007. V. 55. P. 4877.
11. Ha D.J., Sung H.K., Park J.W., Lee S. // Metall. Mater. Trans. A. 2009. V. 40A. P. 2568.
12. Schemmann L., Zaefferer S., Raabe D. et al. // Acta Mater. 2015. V. 95. P. 386.
13. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. 806 с.
14. Becker R. // Proc. Phys. Soc. 1940. V. 52. P. 71–76.
15. Cahn J.W. and Hilliard J.E. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. P. 258.
16. Cahn J.W. // Acta Metall. 1961. V. 9. P. 795.
17. Lifshits I.M., Slyozov V.V. // J. Phys. Chem. Solids. 1961. V. 19. P. 35.
18. Chen L.Q. // Acta Metallurgica et Materialia. 1994. V. 42. № 10. P. 3503.
19. Clouet E., Lae L., Epicier T. et al. // Nature Materials. 2006. V. 5. P. 482–489.
20. Ghosh S., Mukherjee A., Abinandanan T.A. and Bose S. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. V. 19. 15424 (10 pp).
21. Bhaskar M.S., Abinandanan T.A. // Comp. Materials Science. 2018. V. 146. P. 73.
22. Разумов И.К., Горностырев Ю.Н. // ФТТ. 2019. V. 61. P. 2462.
23. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. 344 с.
24. Разумов И.К. // ФТТ. 2022. V. 64. P. 19.
25. Smigelskas A.D., Kirkendall E.O. // Trans. Am. Inst. Min. (Metall.) Engrs. 1947. V. 171. P. 130.
26. Гапонцев В.Л., Разумов И.К., Горностырев Ю.Н. и др. // ФММ 2005. Т. 99. № 4. С. 26.
27. Разумов И.К., Горностырев Ю.Н. Влияние границ зерен на кинетику распада твердых растворов / В сб. научн. тр. IV школы-семинара “Фазовые и структурные превращения в сталях”, Магнитогорск, 2006. С. 99.
28. Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N., Yermakov A.Ye. // J. Alloys and Compounds. 2007. V. 434–435. P. 535.
29. Процессы взаимной диффузии в сплавах / Под ред. К.П. Гурова. М.: Наука, 1973. 359 с.
30. Терехов С.В. // ЖТФ. 2007. Т. 77. № 8. С. 36.
31. Razumov I.K. // J. Engineering Physics and Thermophysics. 2008. V. 81. № 4. P. 826.
32. Iguchi Y., Katona G., Cserhati C. et al. // Acta Materialia. 2018. V. 148. P. 49.
33. Xing Jun Liu, Feng Gao, Cui Ping Wang, and Kiyohito Ishida // J. Electronic Materials. 2008. V. 37. № 2. P. 210.
34. Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III: Crystal and Solid State Physics. V. 26. Diffusion in Metals and Alloys / Ed. by H. Mehrer. — Springer-Verlag, Berlin, 1990. 747 pp.

ФОТОХИМИЯ, МАГНЕТОХИМИЯ,
МЕХАНОХИМИЯ

УДК 541.14:547.567

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОРЕАКЦИИ МЕТИЛАДАМАНТИЛТИОНА
С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТА ХИМИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЯДЕР

© 2023 г. В. И. Порхун^а, Н. А. Кузнецова^{а,*}, Е. Н. Савельев^а

^аВолгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

*e-mail: bona2803@rambler.ru

Поступила в редакцию 04.07.2022 г.

После доработки 16.09.2022 г.

Принята к публикации 20.09.2022 г.

Приведены результаты исследования механизмов фотореакций метиладамантилтиона AdCSCH_3 (I) с помощью эффектов химической поляризации ядер, которые проявляют себя в спектрах ЯМР. Установлены и экспериментально доказаны элементарные акты реакции.

Ключевые слова: спектроскопия ЯМР, химическая поляризация ядер, радикальные реакции, фотореакции тионов

DOI: 10.31857/S0044453723030226, **EDN:** DYBWAY

В данной работе для исследования фотохимических реакций применялся эффект химической поляризации ядер (ХПЯ) [1]. Радикальные реакции тионов подробно освещены в работах [2, 3]. В работах [4–14] изучались фотохимия тиосоединений, фосфоресценция в серосодержащих соединениях, фотозамещение в тиокарбонильных соединениях, и фотохимия возбужденных электронных состояний тиосоединений. В обзоре [15] приведены фотофизические свойства тиокарбонильных соединений и примеры реакций фотозамещения, циклоприсоединений, циклизации, фотоприсоединений. Эффекты химической поляризации ядер изучали при фотолизе замещенных бензохионов с различными меркаптанами [16–20]. Но детального изучения механизмов фотореакций тионов с помощью эффектов ХПЯ до настоящего времени не проводилось.

В данной работе для исследования фотохимических реакций применялся эффект ХПЯ, который позволял определить элементарные стадии радикальных реакций [21–34]. Ранее с использованием эффекта ХПЯ нам удалось детально установить элементарные акты фотореакции замещенных *n*-бензохионов в меркаптанах, причем механизм реакции отличался от общепринятого [35]. Считается, что в фотореакции бензохионов в спиртах первичным актом восстановления хинона является отрыв от спирта α -атома водорода и его перенос к хинону [36]. И в настоящее время преобладает мнение об участии α -тиоэтанольного радикала $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HSH}$ в процессе фотовосстановления хинонов меркаптаном. Наши экспериментальные данные на основании исследования

сигналов ХПЯ опровергли это мнение, поскольку фотореакции с участием α -тиоэтанольного радикала объяснить невозможно. Так как константы СТВ в данном радикале составляют: $\alpha_{\text{CH}_3} = +22$ Э, $\alpha_{\text{CH}_2} = -15$ Э [1], то поляризация должна наблюдаться на группах CH_2 и CH_3 разного знака, что противоречит экспериментальным данным. Для объяснения знаков и масштабов поляризации на продуктах и исходных соединениях необходимо допустить участие радикалов $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{S}}$, что хорошо согласуется с образованием спирта из поляризованных радикалов $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{S}}$, для которых константы СТВ $\alpha_{\text{CH}_2} > \alpha_{\text{CH}_3}$.

Поскольку отрыв атома водорода от SH-группы спирта менее энергетически выгоден, чем от CH_2 , то первым актом служит перенос электрона от спирта к хинону с образованием катион- и анион-радикалов соответственно, а затем перенос протона, т.е. имеет место двухстадийный процесс фотовосстановления. На основании полученных данных предложен следующий механизм фотолиза тиоэтанола с 2,6-дифенил-1,4-бензохионом (II): первичный акт – перенос электрона от серы к триплетно-возбужденному (I) с образованием пары заряженных радикалов RP_1 . Затем путем переноса протона RP_1 превращается в пару нейтральных радикалов RP_2 с сохранением спиновой корреляции пары. При диспропорционировании этой пары (актиольный радикал отрывает атом водорода от фенильного заместителя семихионного радикала) образуется поляризованный тиоспирт и бирадикал. Хи-

Таблица 1. Отнесение линий в спектрах ЯМР и знаки ХПЯ при фотолизе кетона I

Продукт	Ядро	δ , м.д.	Знак ХПЯ
CH ₃ SCAd	Ad : CH ₂	1.79	A
	CH ₂	1.83	A
	CH	1.87	A
	CH ₃	2.10	E
	Ad : C ¹	45.5	A
	C ²	37.2	E
	C ³	22.7	E
	C ⁴	35.5	E
	CH ₃	27.3	E
	CS	212.3	E
CH ₃ CSCSCH ₃	CH ₃	2.30	A
	CH ₃	27.2	A
CH ₃ CHS	CHS	9.76	A
CH ₃ CSCH ₂ CSAd	CH ₃	2.24	E
	CH ₃	27.6	E
	CH ₂	3.70	A
	CH ₃ CS	195.9	E
	AdCS	185.4	E

Обозначения: А — абсорбция, Е — эмиссия.

нон восстанавливается двухстадийно с участием алкилтиорадикала в ион-радикальной паре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ХПЯ регистрировали в непрерывном и импульсном режимах работы спектрометра с помощью установки, описанной ранее [35]. Для

подавления тушения триплетных состояний кислородом воздуха ампулы с реакционной смесью перед помещением в датчик спектрометра барботировали продувкой аргона и запаивали. Нами была сконструирована оригинальная установка для синхронизации поджига лампы и подачи ВЧ-импульса спектрометра [37]. При фотолизе тионов использовали фильтр БС-8 с полосой пропускания 440–480 нм, т.е. в полосе $n-\pi^*$ -возбуждения тиокетона. Температура при получении спектров с эффектами ХПЯ: 26–28°C.

Реактивы фирмы “Merk” сертифицированы. Реакции проводили в ХЧ дейтерированных растворителях C₆D₆ и гексафторбензоле (“х.ч.”). Продукты фотореакции идентифицировали по спектрам ЯМР ¹H и ¹³C. Концентрации тиокетона 10⁻²–10⁻³ М.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фотолиз кетона (I). При фотолизе AdCSCH₃ (I) обнаружены сигналы ХПЯ в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C. Химические сдвиги ядер ¹H и ¹³C, а также знаки ХПЯ сведены в табл. 1, спектры на ядрах ¹H и ¹³C приведены на рис. 1 и 2.

Поляризация исходного кетона и появление таких продуктов выхода из радикальной пары РП, как CH₃CHS и биацетил (схема 1), позволяют утверждать, что при фотолизе I происходит гомолитический разрыв связи возбужденной молекулы кетона (типа Норриш-I). Рекомбинация образовавшихся пар приводит к регенерации молекул исходного кетона с поляризованными ядрами (см. табл. 1). Знаки ХПЯ на ядрах ¹H и ¹³C указывают на рекомбинацию в триплетной радикальной паре (Т).

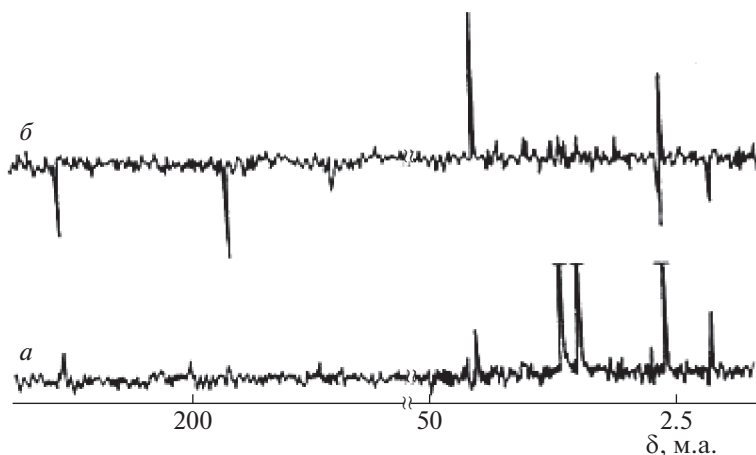


Рис. 1. Спектры ЯМР ¹³C кетона I: а — исходный, б — при фотолизе.

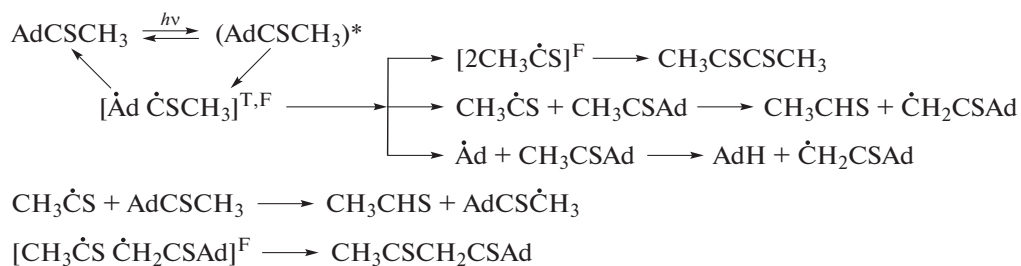


Схема 1

Разность g -факторов в первичной РП и знаки констант СТВ в радикале $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{S}$ положительны, что приводит к отрицательной поляризации всех ядер ацетильного фрагмента молекулы регенерированного кетона. Избежав рекомбинации в первичной паре, ацетил-радикалы рекомбинируют в [F-паре], т.е. в диффузионной паре. Интегральная положительная ХПЯ метильных протонов биацетила свидетельствует об этом.

В результате встречи ацетила и вторичного радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CSAd}$ образуется отрицательно поляризованный β -дикетон. Полагаем, что положительная поляризация альдегидного протона обязана своим происхождением переносу поляризованного атома Н при встрече ацетила с

поляризованной молекулой регенерированного кетона (I), а не диспропорционированию в первичной РП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью эффектов ХПЯ на ядрах ^{13}C и ^1H установлено, что поляризация возникает при распаде возбужденных тиокетонов в триплетном состоянии. Экспериментально доказаны элементарные акты фотореакции метиладамантилтиона. Ранее при исследовании механизмов фотореакций метилбензилтиона было обнаружено несколько путей превращения образующихся высокоактивных радикалов. Наблюдалось межмолекулярное взаимодействие с образованием как дибензила, так и различных продуктов функционализации самого метилбензилтиона.

Особенность фотореакции 1-трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дек-1-илэнтантиона (метиладамантилтиона) заключается в том, что наличие в его структуре термодинамически стабильного конформационно жесткого фрагмента адамантана приводит к образованию термодинамически стабильных фрагментов адамантил-, тиоацетил- и 1-трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дек-1-илэнтантиона радикалов, и состав продуктов реакции хорошо этим объясняется. Необходимо отметить, что в продуктах реакции отсутствуют производные, которые могли бы свидетельствовать о дальнейшей функционализации термодинамически стабильного конформационно жесткого фрагмента 1-трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дек-1-илэнтантиона. Фотолиз тиона (I) протекает по типу Норриш-I с преобладанием рекомбинации в РП и с регенерацией исходного тиокетона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бучаченко А.Л. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях / А.Л. Бучаченко, Р.З. Сагдеев, К.М. Салихов. Новосибирск: Наука, 1978. 296 с.
2. Химия органических соединений серы. Общие вопросы / Под ред. Л.И. Беленького. М.: Химия, 1988. С. 329.

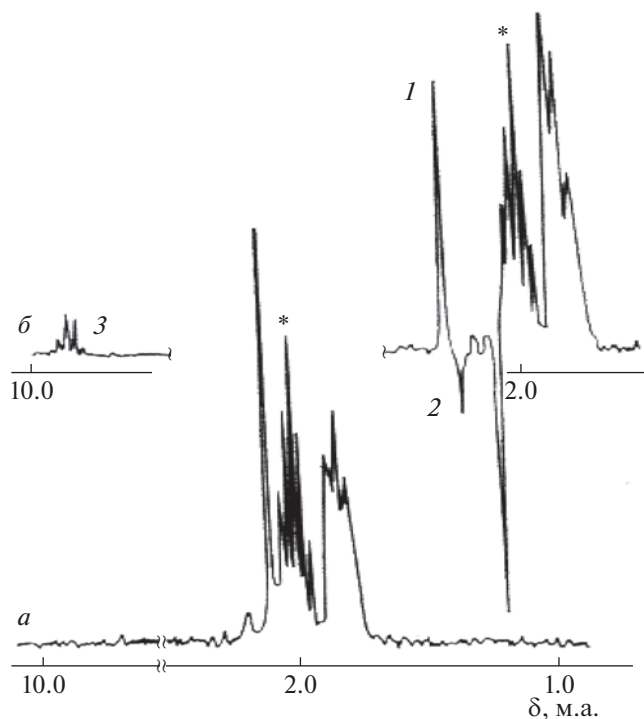


Рис. 2. Спектры ПМР кетона I: а — исходный; б — при фотолизе. Сигналы ядер продуктов: 1 — $\text{CH}_3\text{CSCSCH}_3$, 2 — $\text{CH}_3\text{CSCH}_2\text{CSAd}$, 3 — CH_3CHS , * — CD_3CN .

3. Кондрор И.И. Новые радикальные реакции серосодержащих соединений: дис. ... докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1985. 303 с.
4. Degl'Innocenti A., Capperucci A., Mordini A. et al. Tetrahedron Lett. 1993. V. 34. P. 873.
5. Ishii A., Hoshimo M., Nakayama K. // Pure Appl. Chem. 1996. V. 68. P. 869.
6. Block E., Bayer T., Naganathan S., Zhao S. // J. Am. Chem. Soc. 1996. V. 118. P. 2799.
7. Фролов Ю.Л., Синеговская Л.М., Кейко В.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 9. С. 1992–1998.
8. Фролов Ю.Л., Синеговская Л.М., Кейко В.В. и др. // Там же. 1986. № 9. С. 1992.
9. Фролов Ю.Л., Синеговская Л.М., Гусарова Н.К. и др. // Там же. 1985. № 8. С. 1780.
10. Zong-Ying Liu, Jiun-Wei Hu, Chun-Hao Huang et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2019. V. 141 (25). P. 9885. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02765>
11. Simon Lévesque, David Gendron, Nicolas Bérubé et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118 (8). P. 3953. <https://doi.org/10.1021/jp411300h>
12. Nithyanandhan Jayaraj, Murthy V.S.N. Maddipatla, Rajeev Prabhakar et al. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114 (45). P. 14320. <https://doi.org/10.1021/jp911698s>
13. Marian Szymanski // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102 (4). P. 677. <https://doi.org/10.1021/jp9723978>
14. Abraham K. Newman, Ava M. Henry, Jose P. Madriaga et al. // Photochem. & Photobiol. Sci. 2022. V. 21 (3). P. 303.
15. Coyle J.D. // Tetrahedron. The Photochemistry of Thiocarbonyl Compounds. 1985. V. 41. P. 5393.
16. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Аришинов А.В. и др. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. № 4. P. 703.
17. Порхун В.И., Порхун Э.В., Гурулев Д.Н., Палаткина Л.В. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 8. С. 1258.
18. Порхун В.И., Рыков С.В., Свиридов Б.Д. // Применение ЯМР в химии и нефтехимии: матер. III Всесоюзн. конф. Волгоград, 1990. С. 28.
19. Порхун В.И., Рыков С.В., Никифоров Г.А., Рыгалов Л.Н. // Журн. общ. химии. 1991. № 1. С. 244.
20. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Аришинов А.В. и др. // Там же. 2017. Т. 87. № 4. С. 570.
21. Порхун В.И., Аристова Ю.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 3. С. 565.
22. Leshina T.V., Polyakov N.E. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 11. P. 4379.
23. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Шаркевич И.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 6. С. 1001.
24. Grampp G., Landgraf S., Fasmussen K. // Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1999. № 9. P. 1897.
25. Johson J., Inbaraj R.J. // Photochem. and Photobiol. A. 1999. V. 124. № 1. P. 95.
26. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Гоник И.Л. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 10. С. 1663.
27. Ivanov K.L., Pravdivtsev A.N., Yurkovskaya A.V., Kaptein R. // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. 2014. V. 81. P. 1.
28. Porkhun V.I., Rakhimov A.I. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 11. P. 1915.
29. Pravdivtsev A.N., Yurkovskaya A.V., Vieth H.M., Ivanov K.L. // J. Phys. Chem. 2015. V. 465. № 1. P. 267.
30. Wang Yun, Yan Bao, Wang Ting // Chin. Chem. Lett. 2003. № 14. P. 270.
31. Мищенко О.Г., Масленников С.В., Спирина И.В. и др. // Журн. общ. химии. 2008. Т. 78. № 11. С. 1867.
32. Atkinson K.D., Cowley M.J., Elliott P.I.P. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 1336.
33. Порхун В.И., Рахимов А.И. // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 11. С. 14.
34. Gust D., Moore T.A., Moore A.L. et al. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95 (11). P. 4442.
35. Порхун В.И., Аристова Ю.В., Гоник И.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 8. С. 1364.
36. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968. 672 с.
37. Порхун В.И. // Изв. вузов. Приборостроение. 2010. Т. 53. № 10. С. 65.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

УДК 536.45;536.46

ПРИРОДА УВЕЛИЧЕНИЯ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Ti + C ПРИ РАЗБАВЛЕНИИ ЕЕ ИНЕРТНОЙ ДОБАВКОЙ

© 2023 г. Б. С. Сеплярский^{а,*}, Р. А. Кочетков^а, Т. Г. Лисина^{а,**}, Н. И. Абзалов^а^аИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*e-mail: seplb1@mail.ru

**e-mail: lisinatg@gmail.com

Поступила в редакцию 21.06.2022 г.

После доработки 06.09.2022 г.

Принята к публикации 13.09.2022 г.

Впервые выполнено сравнительное исследование горения гранулированных и порошковых смесей Ti + C, Ti + C + 20%Ni с гранулами разного размера при варьировании размеров частиц титана от 31 до 142 мкм. Обнаружено, что скорость горения порошковой смеси (Ti + C) + 20%Ni в 2–3 раза выше, чем смеси Ti + C, несмотря на более низкую температуру горения. Результаты объяснены в рамках конвективно-кондуктивной модели горения тормозящим влиянием примесных газов, выделяющихся при прогреве частиц компонентов перед фронтом горения. Используя значения скорости горения гранулированных смесей с гранулами размером от 0.6 до 1.7 мм, рассчитаны значения скорости горения вещества гранул, которую можно рассматривать как скорость горения порошковой смеси, в которой нивелировано влияние примесных газов. Предложена количественная мера влияния примесного газовыделения на процесс горения порошковых смесей: отношение скоростей горения вещества внутри гранул и порошковых смесей.

Ключевые слова: Ti + C, (Ti + C) + 20%Ni, механизм горения, порошок, гранулы, кинетика взаимодействия, примесное газовыделение

DOI: 10.31857/S004445372303024X, EDN: EADRVH

Одним из методов получения композитных материалов на основе карбида титана является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), зачастую в комбинации с другими методами обработки для изготовления относительно плотных материалов [1–5]. В настоящее время исследование продуктов синтеза шихт, содержащих Ti + C, (Ti + C) + xNi, сосредоточены, главным образом, на технологических аспектах, таких, например, как способы их оптимального использования [6], методы нанесения покрытий [7], условий формирования и микроструктуры износостойчивых покрытий [8].

Понимание механизма процесса и кинетики взаимодействия компонентов необходимо для управления составом и физическими характеристиками продуктов синтеза. Известно, что классические способы исследования кинетики не применимы в процессах СВС из-за высокой скорости нагрева и больших градиентов температуры в волне горения [1]. Для определения кинетических параметров реакций в СВС обычно используют экспериментальную зависимость скорости перемещения фронта горения смеси U от темпе-

ратуры горения T_c при разбавлении смеси или повышении начальной температуры. В соответствии с теорией распространения волн горения в конденсированной среде [1, 9–14], считая, что взаимодействие исходных реагентов, происходит через слой тугоплавкого продукта и определяется скоростью диффузии, в предположении узкой зоны реакции выражения для скорости горения гомогенной и гетерогенной порошковой смеси имеют вид:

$$U_p^2 = \sigma_{ng} a_c \frac{c_c R T_c^2}{E Q} k_{0hom} \exp\left(-\frac{E}{R T_c}\right),$$

$$U_p^2 = \sigma_n a_c \frac{c_c R T_c^2}{E Q} k_{0het} \exp\left(-\frac{E}{R T_c}\right) \frac{1}{d^{(n+1)}}.$$

Здесь U_p – скорость горения порошковой смеси, a_c – коэффициент температуропроводности смеси, σ_{ng} , σ_n – константы, которые зависят от порядка реакции n (например, для $n = 0$, $\sigma_{ng} = 2$; для $n = 1$, $\sigma_{ng} = 1.1$; для $n = 2$, $\sigma_{ng} = 0.73$); $\sigma_n = (n + 1)(n + 2)$, c_c – теплоемкость порошковой смеси; E , k_{0hom} и k_{0het} – энергия активации и предэкспоненциальные множители гомогенной и гетерогенной

реакции, соответственно, отнесенный к единице объема пористой среды, R — универсальная газовая постоянная; Q — тепловой эффект гетерогенной реакции, отнесенный к единице массы смеси, T_c — температура горения. Из приведенных уравнений следует экспоненциальный рост скорости горения при увеличении T_c , поэтому кажущаяся (эффективная) энергия активации для реакции горения может быть определена из графика $\ln(U_p/T_c) - 1/T_c$.

Скорости горения и энергии активации для одних и тех же СВС-систем заметно отличались по данным разных авторов [1, 12, 13]. Одна из возможных причин — игнорирование влияния примесного газовыделения из частиц компонентов на скорость горения в применяемой теории “безгазового горения” [9, 14]. Ранее в процессе горения регистрировалось выделение примесных газов и увеличение размеров образцов вплоть до разрушения [15–20]. В работах [21, 22] показано, что удлинение образцов происходит за фронтом горения. С другой стороны, скорость горения смесей увеличивалась при термовакуумной обработке шихты, уменьшающей примесное газовыделение [19, 22].

Для смесей $Ti + C$, $(Ti + C) + xNi$ энергия активации определялась, например, в работах [10, 11, 15–18]. В работе [11] наблюдался, но остался не объясненным факт увеличения скорости горения смеси $Ti + C + xNi$ при увеличении содержания никеля в смеси $0 < Ni < 25$ мас. %, хотя температура горения монотонно понижалась. Очевидно, что выражения, следующие из теории “безгазового горения”, даже качественно не описывают эти результаты, так как предполагают рост скорости горения при увеличении температуры горения.

Для учета влияния выделения примесных газов на скорость горения авторы предлагают использовать конвективно-кондуктивную модель горения (ККМГ) [23, 24]. В рамках этой модели прогрев смеси определяется кондуктивным переносом тепла между частицами компонентов, а видимая скорость движения фронта горения — конвективным перемещением слоя расплава под действием капиллярных сил и разности давлений примесных газов перед и за слоем расплава. Для беспрепятственного отвода примесных газов из зоны горения и уменьшения влияния примесного газовыделения на скорость горения образцов предложено изменение структуры пористой среды — гранулирование исходной порошковой смеси [25, 26]. Сравнительное исследование порошковых и гранулированных смесей на основе полидисперсного титана и сажи [27–29] показало значительный тормозящий эффект примесного газовыделения на скорость горения порошковых смесей.

Ранее в концепции ККМГ были сформулированы и экспериментально проверены для смеси $5Ti + 3Si$ условия выделения примесных газов перед фронтом горения в порошковой смеси [30]. Показано, что использование гранул разных размеров дает возможность определить скорость горения вещества внутри гранул, где влияние примесного газовыделения нивелировано [31].

Целью настоящей работы является применение недавно разработанных макрокинетических подходов [30, 31] для объяснения необычной зависимости скорости горения от температуры, обнаруженной при разбавлении порошковых смесей $Ti + C$ никелем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка и метод гранулирования смесей описаны в работе [30]. Распределение частиц компонентов смесей по размерам определяли на лазерном анализаторе Microsizer-201C. Процесс горения записывался с помощью цифровой видеокамеры SONY FDR AX-700 (скорость съемки 100–250 кадров/с). Для исключения усадки несгоревшей части засыпки в процессе горения и получения стабильных результатов перед каждым экспериментом образец продували потоком аргона при перепаде давления 1 атм. На основании покадровой обработки видеозаписей рассчитывалась скорость перемещения фронта горения. Проводилось измерение температуры горения порошковых смесей насыпной плотности при помощи термопары из вольфрама и рения 5/20.

В экспериментах использованы порошки крупнодисперсного Ti (марки ПТМ, чистота 99%), Ni (марки ПНК УТ-1, чистота 99.9%), сажи марки П-803 и 4%-й (мас.) раствор поливинилбутирала в этиловом спирте для приготовления гранул. Из исходного порошка титана были отсеяны фракции с размерами частиц 0–63 мкм, 63–90, 90–125, 125–160 мкм.

На рис. 1 приведено весовое распределение исходных порошков металлических компонентов по размерам частиц. Приведенные кривые являются огибающими гистограммы распределения частиц по размерам в процентах к общей массе исследуемого порошка, построенными по значениям высоты столбцов, взятым в центре каждого интервала. Диапазон размеров 0.6–150 мкм для Ni и 1.2–300 мкм для Ti .

За характерные размеры d частиц исходных компонентов принимались значения максимума функции распределения (рис. 1): Ni — 15 мкм, Ti — 120 мкм, а для порошков титана узких фракций — среднее арифметическое верхней и нижней границы размеров фракции при ситовом рассеве, т.е. 31.5, 77, 107, 142 мкм. В экспериментах ис-

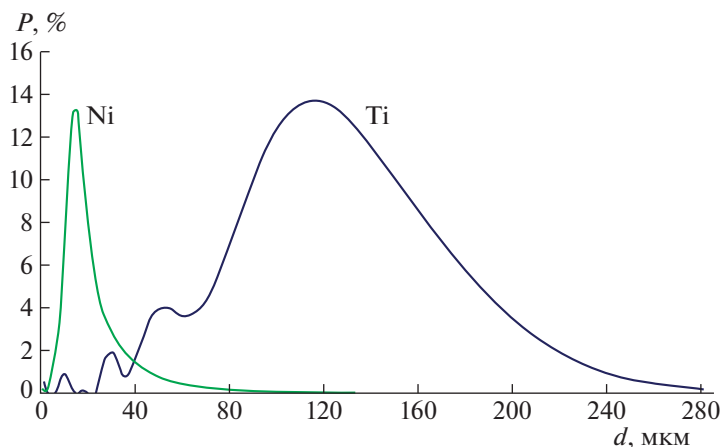
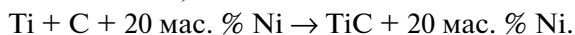
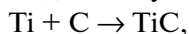


Рис. 1. Массовое распределение по размерам порошков исходных металлических компонентов Ni и Ti.

пользовались гранулы размером 0.4–0.8, 1.4–2 мм и 0.6–1.6 мм. При расчетах за размер гранул принималось среднее значение границ фракции: $D = 0.6$ и 1.7 мм и $D = 1.1$ мм соответственно.

Порошковые смеси реагентов были приготовлены для следующих двух основных реакций:



Массовый состав исследованных смесей приведен в табл. 1 наряду с адиабатической температурой горения T_{ad} и экспериментальной температурой горения порошковой смесей T_{c} (с полидисперсным порошком титана).

Термодинамические расчеты выполнены с использованием программного комплекса THERMO (<http://www.ism.ac.ru/thermo/>). Измерение температуры горения проводилось на порошковых смесях термпарным методом. Для этого шихта помещалась в бумажный стаканчик с такими же размерами, как и у кварцевых трубок в остальных экспериментах. Термопары BP5/20 из проволоки диаметром 0.2 мм помещались в центр образца на расстоянии 15 мм друг от друга. Приведенные значения экспериментальной температуры горения T_{c} являются средними арифметическими из 3–4 измерений.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 приведены фотографии внешнего вида и кадры горения порошковых и гранулированных смесей Ti + C и Ti + C + 20%Ni.

Видеосъемка показала, что горение порошковых и гранулированных смесей Ti + C, (Ti + C) + 20%Ni происходит в стационарном режиме. Фронт горения плоский, что позволяет достоверно определить скорость горения (см. рис. 2). Значения скоростей горения, используемые в статье, являются средними по данным 3–4 эксперимен-

тов. Отклонение экспериментальных данных от их средних значений не превышает 10%.

На рис. 3 приведены экспериментальные значения скорости горения порошковой и гранулированных смесей Ti + C, а на рис. 4 — смеси (Ti + C) + 20%Ni в зависимости от размера частиц Ti.

Как видно из сравнения рис. 3 и 4, зависимости скоростей горения гранулированных смесей (Ti + C) + 20%Ni от размера частиц Ti аналогичны зависимостям для смесей Ti. Для порошковой смеси, в отличие от линейной зависимости для смеси Ti + C, добавка 20%Ni привела к появлению выраженного максимум при $d = 77$ мкм (рис. 4). Отметим близость значений скоростей горения порошковой и гранулированной смесей (Ti + C) + 20%Ni с мелкими гранулами ($D = 0.6$ мм) при размерах частиц титана 107 и 142 мкм. В целом, экспериментальные данные, приведенные на рис. 3, 4 показывают, что для более мелких частиц титана и для более крупных гранул значение разности скоростей горения гранулированных и соответствующих порошковых смесей $U - U_p$ выше.

Как и в работе [11], добавка в смесь порошка никеля, привела к увеличению скорости горения порошковых смесей (рис. 3, 4), причем для всех размеров частиц Ti. Термпарные измерения показали, что температура горения порошковой смеси Ti + C существенно выше, чем (Ti + C) + 20%Ni: 2920 и 2370 К соответственно (см. табл. 1).

Таблица 1. Состав смесей, процентное содержание элементов, расчетная T_{ad} и экспериментальная T_{c} температуры горения

№	Состав	Ti	C	Ni	T_{ad} , K	T_{c} , K
1	Ti + C	80	20		3300	2920
2	(Ti + C) + 20%Ni	64	16	20	3050	2370

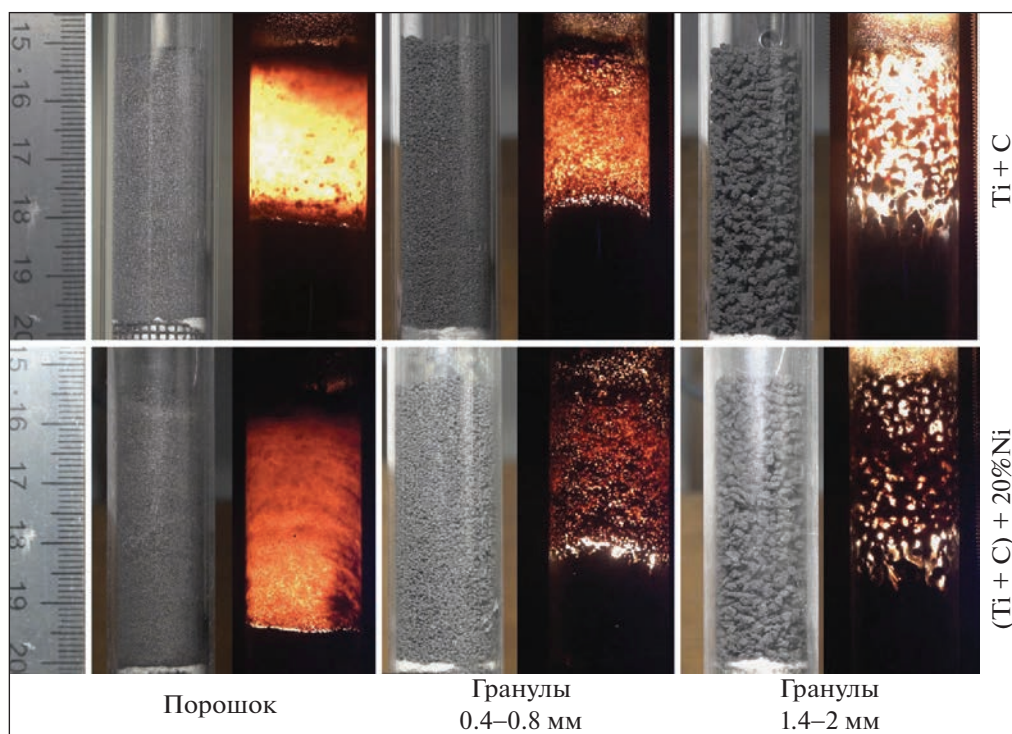


Рис. 2. Внешний вид и кадры горения исходной порошковой и гранулированных смесей $\text{Ti} + \text{C}$ и $\text{Ti} + \text{C} + 20\%\text{Ni}$ (частицы титана Ti размером 0–63 мкм).

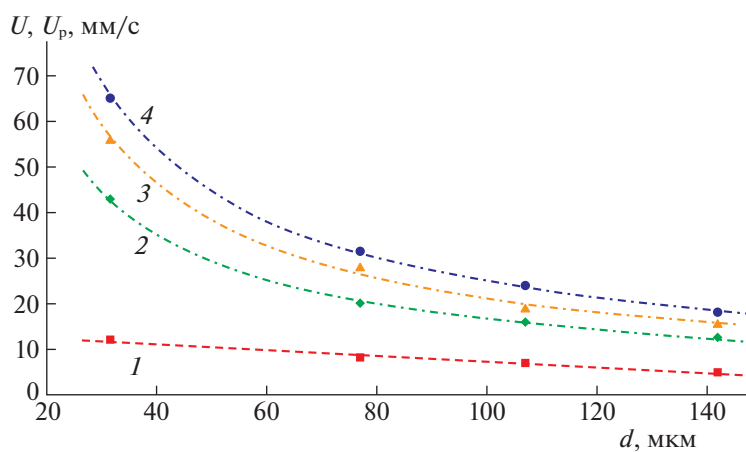


Рис. 3. Зависимости скорости горения порошковой U_p (1) и гранулированных U (2–4) смесей $\text{Ti} + \text{C}$ от характерного размера d частиц титана: $D = 0.6$ мм (2), 1.1 мм (3) и 1.7 мм (4).

А по данным термодинамических расчетов, конечные продукты должны содержать только карбид титана и никель, т.е. добавку никеля можно рассматривать как инертную, что должно приводить к понижению температуры горения по сравнению со смесью $\text{Ti} + \text{C}$. Полученные результаты противоречат теоретическим зависимостям скорости от температуры горения для порошковых смесей: понижение температуры горения должно

приводить к уменьшению скорости горения [9, 14]. Их формальное применение при разбавлении порошковой смеси $\text{Ti} + \text{C}$ инертной добавкой – порошком Ni приводит к кажущемуся отрицательному значению энергии активации, чего, естественно, быть не может. Следовательно, полученные данные свидетельствуют о неприменимости модели [9, 14] для описания распространения фронта горения в порошковых смесях.

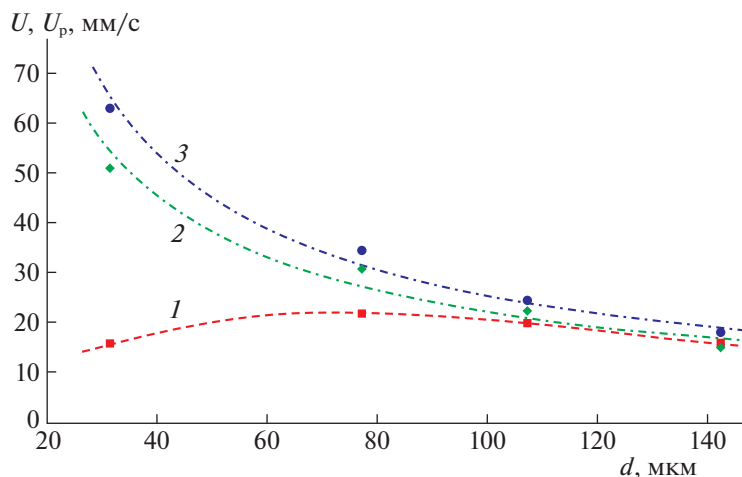


Рис. 4. Зависимости скорости горения порошковой U_p (1) и гранулированных U (2, 3) смесей $(\text{Ti} + \text{C}) + 20\%\text{Ni}$ от характерного размера d частиц титана: $D = 0.6$ мм (2), 1.7 мм (3).

По данным РФА фазовый состав продуктов синтеза смеси $\text{Ti} + \text{C}$ идентичен для порошка и гранул разных размеров, не зависит от размеров частиц титана. Для смеси $(\text{Ti} + \text{C}) + 20\%\text{Ni}$ рентгенограммы порошковых и гранулированных смесей практически не отличаются и указывают на присутствие фаз TiC , Ni и следов Ni_3Ti . Поэтому качественно разная зависимость скорости горения порошковых и гранулированных смесей от размеров частиц титана для изучаемых составов не связаны с различным фазовым составом продуктов горения.

Для объяснения полученных результатов используем ККМГ [23, 24]. В соответствии с этой моделью, распространение фронта волны горения в порошковой смеси определяется движением расплава легкоплавкого компонента под действием капиллярных сил и перепада давления примесных газов перед и за слоем расплава. Увеличение давления примесных газов перед фронтом реакции приводит к снижению скорости горения, а за фронтом — к ее увеличению. Поэтому важно определить, успевают ли частицы исходных компонентов прогреться и выделить примесные газы перед фронтом горения и, в соответствии с ККМГ, затормозить распространение фронта горения. Считается, что примесный газ, выделяющийся за слоем расплава (фронтом горения), не создает повышенного давления, т.к. газопроницаемость продуктов горения существенно выше, чем исходной порошковой смеси [16]. В рамках этого подхода уменьшением давления примесных газов перед фронтом реакции (слоем расплава) можно объяснить увеличение скорости горения порошковой смеси даже при понижении температуры горения.

В порошковой смеси частицы исходных компонентов успевают прогреться перед фронтом горения при одновременном выполнении двух условий [30]. Во-первых, характерный размер частиц d меньше ширины зоны прогрева $L = a_c/U_p$, где U_p — экспериментальная скорость горения гетерогенной порошковой смеси, a_c — коэффициент ее температуропроводности:

$$d < L. \quad (1)$$

Во-вторых, время тепловой релаксации частицы $t_h = d^2/4a$ (a — коэффициент температуропроводности вещества частицы) меньше характерного времени ее нахождения в зоне прогрева $t = L/U_p = a_c/U_p^2$ [1]:

$$t_h < t. \quad (2)$$

При вычислениях L , t , t_h , приведенных в табл. 2, использованы следующие значения теплофизических характеристик компонентов: $a_c = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ [32], $a(\text{Ti}) = 8 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ [33], $a(\text{C}) = 2 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ [34] и экспериментальные данные о скоростях горения порошковых смесей U_p .

Из табл. 2 видно, что для смеси $\text{Ti} + \text{C}$ для всех фракций d порошка Ti условия прогрева (1), (2) выполняются. Действительно, для всех смесей ширина зоны прогрева L больше размеров частиц титана, а значения времени t больше чем на порядок превышают время тепловой релаксации частиц титана. Тем более они выполняются для частиц сажи из-за их маленьких размеров: 1–2 мкм. Таким образом, в порошковых смесях $\text{Ti} + \text{C}$ выделение примесных газов из обоих компонентов происходит в зоне прогрева волны горения, и в соответствии с ККМГ, тормозит распространения фронта горения.

Таблица 2. Исходные данные и результаты расчетов L , t , t_h для порошковых смесей

Смесь	d , мкм	U_p , мм/с	$t_h \times 10^3$, с (Ti)	L , мкм	$t \times 10^3$, с	Прогрев
Ti + C	31.5	12	0.031	83	7	+
	77	8	0.183	125	6	+
	107	7	0.361	143	20	+
	142	5	0.635	200	40	+
Ti + C + 20%Ni	31.5	16	0.031	62.5	4	+
	77	22	0.183	45	2	—
	107	20	0.361	50	2.5	—
	142	16	0.635	63	4	—

В порошковых смесях (Ti + C) + 20%Ni для частиц сажи условия (1), (2) выполняются, как и для смеси Ti + C. Газовыделение из частиц Ni пренебрежимо мало по сравнению с частицами Ti и сажей [25], поэтому для них проверка выполнения условий прогрева (1) и (2) не проводилась. При разбавлении порошковой смеси Ti + C никелем, масса Ti и C в единице объема, определяющая количество примесного газа, выделяющегося перед фронтом горения, уменьшается. Соответственно, уменьшается давление примесных газов, препятствующих распространению слоя расплава, что и привело к повышению скорости горения состава (Ti + C) + 20%Ni по сравнению с Ti + C в порошковых смесях. Условие (2), как и для смеси Ti + C, выполняется для всех фракций Ti. Условие прогрева (1) выполняется только для титана самой мелкой фракции $d = 31.5 \text{ мкм} < L = 62.5 \text{ мкм}$, что приводит к торможению фронта горения в этой порошковой смеси, поэтому на зависимости U_p от d появился максимум (рис. 4).

Как и в работе [31], используя гранулы разных размеров, определим скорость сгорания вещества гранулы v_{com} и время передачи горения от гранулы к грануле t_{ig} . Напомним, что процесс сгорания отдельной гранулы можно считать аналогичным процессу горения порошковой смеси, поскольку размер гранул намного больше размеров применяемых в эксперименте исходных компонентов. Но условия для отвода примесных газов из зоны горения облегчены по сравнению с порошковой засыпкой, т.к. длина зоны фильтрации не превышает половину диаметра гранулы D . Поэтому скорость сгорания вещества гранулы v_{com} можно рассматривать как скорость горения порошковой смеси, в которой нивелировано влияние примесных газов.

Гранулированная смесь состоит из отдельных ячеек (гранул), содержащих перемешанные реагенты и способных к самостоятельному горению, а также порового пространства между ними, занятого газом. Именно из-за дискретности гранулированных смесей и разности размеров гранул и

зерен образующегося продукта силы поверхностного натяжения препятствуют вытеканию расплава за пределы отдельных гранул. В процессе горения гранулы смеси Ti + C сохраняли свои размеры и не спекались друг с другом, поэтому высокая газопроницаемость такой шихты практически не менялась. Значит, можно предположить, что передача тепла между ними происходит, в основном, в местах контакта гранул и определяется кондуктивным механизмом теплопередачи [30]. Проверим выполнение необходимых условий для применения такого подхода:

$$h < D, \quad (3)$$

где h — глубина прогрева гранулы к моменту воспламенения,

$$h = (a_c t_{\text{ig}})^{1/2}, \quad (4)$$

где a_c — коэффициент температуропроводности гранулы ($a_c = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ [32]), t_{ig} — время передачи горения от гранулы к грануле (время прогрева гранулы до воспламенения). Из физических соображений ясно, что

$$t_{\text{ig}} \leq t_b = D/U, \quad (5)$$

где t_b — время сгорания гранулы, рассчитанное по данным экспериментов. Для оценки сверху глубины прогрева гранулы к моменту воспламенения приравняем $t_{\text{ig}} = t_b$.

Для смеси Ti + C, используя экспериментальные скорости горения (рис. 3), по формулам (4), (5) получаем, что для гранул с $D = 0.6 \text{ мм}$ при изменении размера частиц титана с 31.5 до 142 мкм глубина прогрева гранул $h = (a_c t_b)^{1/2}$ возрастает с 0.12 до 0.19 мм. Аналогичные расчеты для гранул с $D = 1.7 \text{ мм}$ дают оценку h от 0.16 до 0.31 мм, а для фракции с $D = 1.1 \text{ мм}$ — от 0.14 до 0.26 мм. Гранулы смеси (Ti + C) + 20%Ni также сохраняли свои размеры и спекались друг с другом только в местах контактов, поэтому считаем, что теплопередача также определяется, в основном, кондуктивным механизмом. По экспериментальным значениям скоростей горения (рис. 4) из формул (4), (5) полу-

Таблица 3. Результаты расчета параметров v_{com} , t_{ig} и отношения v_{com}/U_p

Ti	Ti + C			(Ti + C) + 20%Ni		
d , мкм	v_{com} , мм/с	t_{ig} , с	v_{com}/U_p	v_{com} , мм/с	t_{ig} , с	v_{com}/U_p
31.5	90	0.007	7.5	73	0.004	4.6
77	46	0.017	5.75	37	0.003	1.7
107	33	0.019	4.7	26	0.003	1.3
142	24	0.023	4.8	20	0.010	1.25

чаем, что при изменении размера частиц Ti от с 31.5 до 142 мкм для гранул размером $D = 0.6$ мм глубина прогрева h к моменту воспламенения возрастает с 0.11 до 0.2 мм, а для гранул с $D = 1.7$ мм – с 0.16 до 0.31 мм (оценки сверху). Поскольку для рассматриваемых смесей $h \ll D$ для гранул всех размеров, то их прогрев до момента воспламенения можно описать моделью полубесконечного тела. Следовательно, время передачи горения между гранулами t_{ig} можно считать равным для гранул разных размеров. Из неравенства $h \ll D$ также следует, что распространение фронта горения внутри гранул идет, в основном, по непрогретому веществу, поэтому скорость горения вещества гранулы v_{com} также можно считать одинаковой для гранул разных размеров.

В образце из большого количества гранул экспериментально определяемое время сгорания гранулы t_b складывается из времени сгорания вещества гранулы t_{com} и времени передачи горения от гранулы к грануле t_{ig} :

$$t_b = t_{\text{com}} + t_{\text{ig}}. \quad (6)$$

После подстановки t_b из (5) в формулу (6) и замены $t_{\text{com}} = D/v_{\text{com}}$ получаем выражение, связывающее экспериментальное значение скорости горения гранулированной смеси U с v_{com} и t_{ig} :

$$U = v_{\text{com}}/(1 + v_{\text{com}}t_{\text{ig}}/D). \quad (7)$$

При последовательной подстановке в (7) значений D и U для двух фракций гранул имеем систему двух уравнений с двумя неизвестными, решая которую получаем значения v_{com} и t_{ig} .

Для смеси Ti + C с размерами частиц титана $d = 31.5$ мкм решение уравнений, полученных из (7) при подстановке данных (рис. 3) для смесей с $D = 0.6$ и 1.7 мм дает $t_{\text{ig}} = 0.007$ с, $v_{\text{com}} = 90$ мм/с. Для верификации полученных данных рассчитаем по уравнению (7) величину скорости горения U^* смеси средней фракции с $D = 1.1$ мм. Используя полученные значения t_{ig} и v_{com} , получаем $U^* = 57$ мм/с, что практически не отличается от экспериментального значения $U = 56$ мм/с. В табл. 3 приведены результаты расчетов t_{ig} и v_{com} для гранулированных смесей Ti + C с $D = 0.6$ и 1.7 мм с

частицами титана всех использованных фракций. Для всех значений размера d частиц Ti равенство расчетных и экспериментальных значений скорости горения для гранул $D = 1.1$ мм подтвердило правильность допущений, используемых при расчетах, что время воспламенения и скорость горения вещества гранул не зависят от их размера. Результаты расчета t_{ig} и v_{com} для смеси (Ti + C) + 20%Ni для каждой фракции титана по формуле (7) с использованием скоростей горения гранулированных смесей с $D = 0.6$ и 1.7 мкм (рис. 4) приведены в табл. 3.

Теперь можно сравнить скорости горения порошковых смесей и вещества внутри гранул смесей Ti + C и (Ti + C) + 20%Ni для разных фракций порошка титана (рис. 5).

Сильное влияние примесного газовыделения на скорость горения привело к тому, что скорости горения порошковых смесей Ti + C + 20%Ni превышают скорости горения порошковых смесей Ti + C во всем диапазоне размеров частиц титана, тогда как скорость горения вещества внутри гранул выше для смеси Ti + C, что соответствует более высокой температуре ее горения. Мерой тормозящего влияния примесного газовыделения для порошковых смесей может служить отношение скорости горения вещества внутри гранулы к скорости горения порошковой смеси (см. табл. 3). Сравнение значений отношения v_{com}/U_p для двух составов показывает, что при разбавлении порошковой смеси Ti + C никелем, понижающем содержание Ti и C в единице объема, влияние примесных газов, препятствующих распространению слоя расплава, уменьшается. Из выражения (7) видно, что чем крупнее гранула, тем скорость горения гранулированной шихты U ближе к v_{com} . Поэтому в качестве приближенной оценки влияния примесных газов на скорость горения смеси Ti + C можно использовать отношение скоростей горения порошковых и гранулированных смесей.

Сравним выражения для зависимости скорости горения внутри гранул от размера частиц Ti для исследованных смесей в нормализованном виде. Нормализация проводилась путем деления экспериментальных данных на максимальные

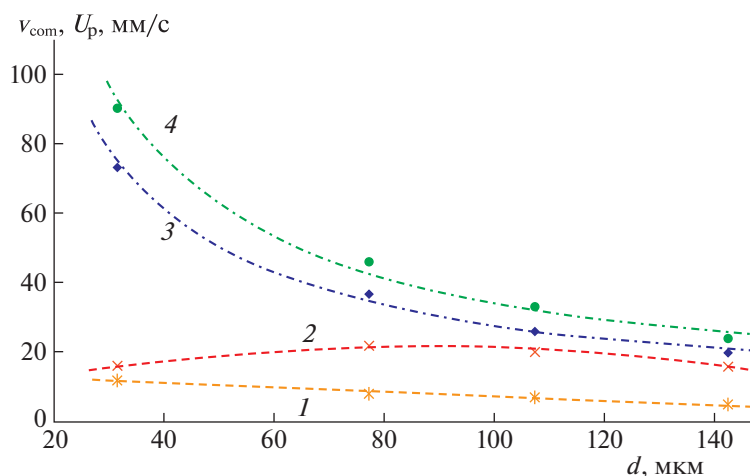


Рис. 5. Зависимости скорости горения порошковых U_p (1, 2) смесей и вещества гранул $v_{\text{гор}}$ (3, 4) от характерного размера частиц титана d ; 1, 4 — Ti + C; 2, 3 — (Ti + C) + 20%Ni.

значения для каждой смеси — значения для $d = 31.5$ мкм. Аппроксимирующие выражения для обоих составов фактически идентичны: $20.1d^{-0.86}$ для Ti + C и $19.6d^{-0.86}$ для (Ti + C) + 20%Ni с коэффициентом детерминации $R^2 > 0.99$ ($R^2 = 1$ означает точную функциональную зависимость). Совпадение аппроксимирующих аналитических выражений свидетельствует о ведущей роли реакции взаимодействия Ti и C в механизме распространения волны горения для обеих смесей.

Таким образом, в результате проведенных исследований авторы не только доказали на примере порошковых смесей Ti + C и (Ti + C) + 20%Ni сильное влияние примесного газовыделения на скорость горения так называемых “безгазовых” СВС-смесей, но и предложили способ его количественной оценки без измерения количества примесных газов, выделяемых в процессе горения. Применение конвективно-кондуктивной модели горения вместо кондуктивной [14] дало возможность непротиворечиво объяснить влиянием примесного газовыделения повышение скорости горения при разбавлении порошковой смеси Ti + C никелем.

Для так называемых “безгазовых” СВС-смесей проведенные исследования позволяют сделать фундаментальный вывод о невозможности достоверного определения эффективных кинетических характеристик высокотемпературного взаимодействия по экспериментальным зависимостям скорости горения порошковых смесей от максимальной температуры и размеров реагентов по двум причинам: 1) из-за сильного влияния примесного газовыделения на скорость горения; 2) вследствие неприменимости кондуктивной модели “безгазового горения”, связывающей

скорость горения со скоростью химической реакции взаимодействия исходных реагентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for material synthesis. New York, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015.
2. Jie-Cai H., Zhang X-H., Wood J.V. // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 280. P. 328.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00606-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00606-1)
3. Huang L., Wang H.Y., Qiu F. et al. // Ibid. 2006. V. 422. P. 309.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.019>
4. Li Y., Bai P., Wang Y. et al. // Mater. Des. 2009. V. 30. P. 1409.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.06.046>
5. Liu G., Li J., Chen K. // Int. J. Refr. Met. Hard Mater. 2013. V. 39. P. 90;
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.09.002>
6. André B., Levin E., Jansson U. et al. // Wear. 2011. V. 270. P. 555;
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.12.006>
7. Kiryukhantsev-Korneev P., Sytchenko A., Sheveyko A. et al. // Coatings. 2019. V. 9. P. 230.
<https://doi.org/10.3390/coatings9040230>
8. Sahoo C.K., Masanta M. // J. Mater. Process. Technol. 2017. V. 240. P. 126.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.09.018>
9. Merzhanov A.G. // Comb. Sci. Technol. 1994. V. 98. P. 307.
<https://doi.org/10.1080/00102209408935417>
10. Вершинников В.И., Филоненко А.К. // ФГВ. 1978. Т. 14. № 5. С. 42–47.
<https://doi.org/10.1007/BF00789716>
11. Dunmead S.D., Readey D.W., Semler C.E. // J. Amer. Ceram. Soc. 1989. V. 72. P. 2318.

12. Varma A., Rogachev A.S., Mukasyan A.S. et al. // Adv. Chem. Eng. 1998. V. 24. P. 79.
<https://doi.org/10.1080/00102209408935417>
13. Rogachev A.S. // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 1997. V. 6. № 2. P. 215.
14. Алдушин А.П., Мартемьянова Т.М., Мержанов А.Г. и др. // ФГВ. 1972. Т. 8. № 2. С. 202.
15. Азатян Т.С., Мальцев В.М., Мержанов А.Г. и др. // Там же. 1997. Т. 13. № 2. С. 186.
16. Kachelmayer C.L., Varma A., Rogachev A.S. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 1988. V. 37. P. 2246.
17. Щербаков В.А., Сычев А.Е., Штейнберг А.С. // ФГВ. 1986. Т. 22. № 4. С. 55.
18. Merzhanov A.G., Rogachev A.S., Umarov L.M. et al. // Там же. 1997. Т. 33. № 4. С. 439.
19. Мукасян А.С., Шугаев В.А., Кирьяков Н.И. // Там же. 1993. Т. 29. № 1. С. 9.
20. Камынина О.К., Рогачев А.С., Умаров Л.М. // ФГВ. 2003. Т. 39. № 5. С. 69.
21. Сеплярский Б.С., Вадченко С.Г. // Докл. АН. 2004. Т. 398. № 1. С. 72.
22. Vadchenko S.G. // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2010. V. 19. P. 206.
<https://doi.org/10.3103/S1061386210030064>
23. Сеплярский Б.С. // Докл. АН. 2004. Т. 396. № 5. С. 640.
24. Rubtsov N.M., Seplyarskii B.S., Alymov M.I. Ignition and Wave Processes in Combustion of Solids, Springer International Publishing AG, Cham, Switzerland, 2017.
25. Seplyarskii B.S., Kochetkov R.A. // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2017. V. 26. P. 134.
<https://doi.org/10.3103/S106138621702011X>
26. Amosov A.P., Makarenko A.G., Samboruk A.R. et al. // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2010. V. 19. P. 70.
27. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 9. С. 23.
<https://doi.org/10.7868/S0207401X17090126>
28. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 11. С. 1169.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19110113>
29. Vorotilo S., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Seplyarskii B.S. et al. // Crystals. 2020. V. 10. P. 412.
<https://doi.org/10.3390/cryst10050412>
30. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г. и др. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 5. С. 660.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722050272>
31. Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г. и др. // ФГВ. 2021. Т. 57. № 1. С. 65.
<https://doi.org/10.15372/FGV20210107>
32. Зенин А.А., Мержанов А.Г., Нерсисян Г.А. // Там же. 1981. Т. 17. № 1. С. 79.
33. Slezak T., Zmywaczyk J., Koniorczyk P. // AIP Conference Proceedings 2170, 020019 (2019).
<https://doi.org/10.1063/1.5132738>
34. Корольченко И.А., Казаков А.В., Кухтин А.С. и др. // Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. 2004. Т. 13. № 4. С. 36.

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ БИОЛОГИЯ

УДК 544.777:544.015.22

САМОСОБИРАЮЩИЕСЯ ПОЛИМЕРСОМЫ НА ОСНОВЕ
СУЛЬФИТНОГО ЛИГНИНА, ОБЛАДАЮЩЕГО БИОЛОГИЧЕСКОЙ
АКТИВНОСТЬЮ

© 2023 г. Т. Н. Луговицкая^{a,*}, М. В. Улитко^a, Н. С. Козлова^a,
Д. А. Рогожников^a, С. В. Мамяченков^a

^aУральский Федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

*e-mail: tlugovitskaja@mail.ru

Поступила в редакцию 15.08.2022 г.

После доработки 23.09.2022 г.

Принята к публикации 26.09.2022 г.

На основе биологически-активного полимера сульфитного лигнина (лигносульфоната) предложен относительно простой метод получения полимерных везикул путем самосборки в водно-ацетоновой среде. Размер и морфология полимерсом контролируется молекулярной массой (46.300–60.000 Да), концентрацией лигносульфоната ($C_{\text{ЛС}}$ 0.10–1.28 г/дм³) и содержанием ацетона ($\varphi_{\text{Ас}}$ 0.6–4.0 об. %) в суспензии. Полученные полимерсомы характеризуются размером 200–350 нм, индексом полидисперсности 0.25–0.18 и ζ -потенциалом, равным $-26.3 - -51.0 \pm 2.2$ мВ. Воздушно-сухие порошки полимерсом, выделенные из соответствующих суспензий, полидисперсны, их размер колеблется от 40 до 300 нм. Морфология полимерсом подтверждена данными электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ, АСМ). Учитывая биологическую активность лигносульфоната, полимерсомы, полученные на его основе, потенциально могут использоваться в биомедицинских приложениях, таких как: адресная доставка лекарств и генов, ферментативный катализ, в качестве оптических агентов визуализации *in vivo* и др.

Ключевые слова: лигносульфонат, везикула, полимерсомы, самосборка, нековалентные взаимодействия

DOI: 10.31857/S0044453723030172, **EDN:** DXTMTT

Полимеры амфифильной природы представляют большой интерес в силу своей способности к самоупорядочению в селективных растворителях с образованием устойчивых агрегатов (глобул, мезоглобул, сферических мицелл, нитей и пр.) [1, 2]. Особое внимание занимают полые сферические частицы – полимерсомы или везикулы. Полимерсомы с размером в нанометровом диапазоне вследствие относительно низкой плотности, высокой удельной площади поверхности и стабильности потенциально могут использоваться для адресной доставки лекарств и генов, в качестве нанореакторов в ферментативном катализе, оптических агентов визуализации *in vivo*, а также искусственных органелл клетки [3].

Для получения полимерсом со структурой “ядро–оболочка” используют различные методы и подходы: темплатный синтез [4], регидратацию предварительно полученных полимерных пленок [5] и их электроформирование [6]. В ряде случаев образование полимерсом наблюдается и при непосредственной самосборке амфифильных поли-

меров, особенно блок- или привитых сополимеров в смешанных водно-органических средах [7]. Весьма перспективными в этом направлении могут быть и природные полимеры, такие как липиды, белки и лигнин.

Лигнин входит в состав клеточных стенок всех сосудистых растений и является одним из самых распространенных возобновляемых природных ресурсов в мире. С химической точки зрения лигнин – это ароматический биополимер, состоящий из трех типов мономерных звеньев (*n*-кумаровый, кониферилловый, синаповый спирты), имеющих фенилпропановую структуру [8]. Вследствие высокой лабильности лигнина извлечь его основную массу из растительной ткани в неизменном виде невозможно. Однако доступны его производные, в частности, лигносульфонаты (ЛС).

ЛС – водорастворимые полимерные соли образуются как крупнотоннажный побочный продукт при сульфитной делигнификации древесины. ЛС характеризуются широким молекулярно-массовым распределением, полифункциональ-

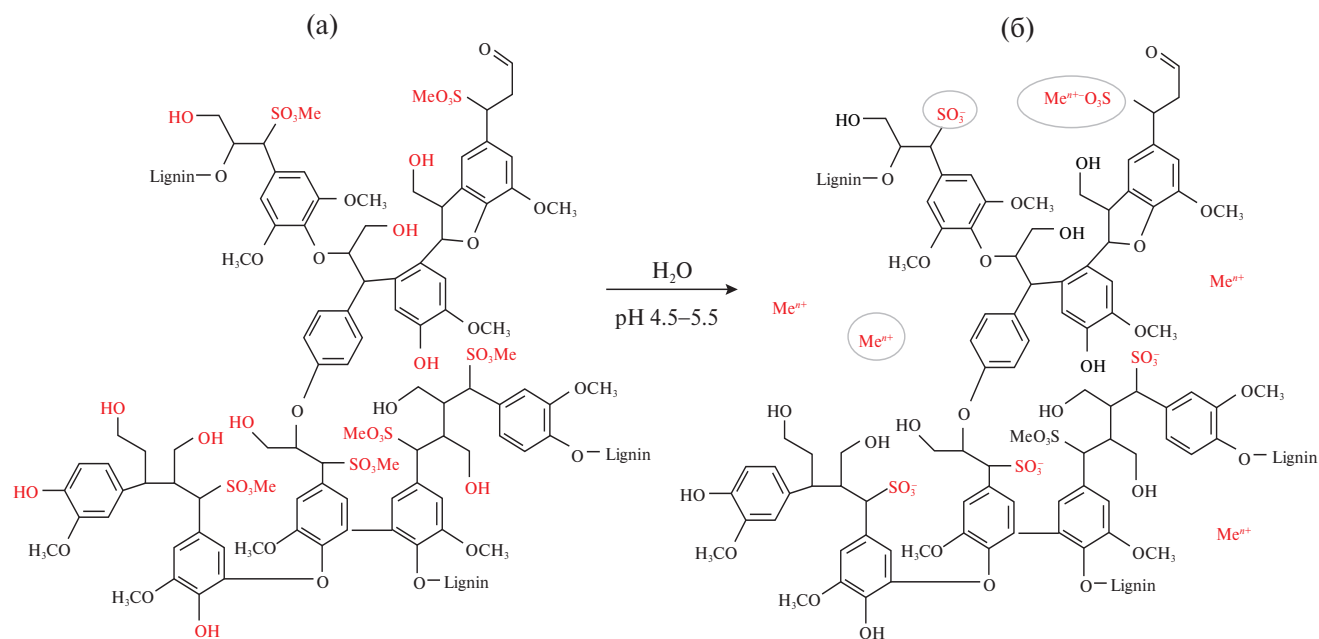


Рис. 1. Амфифильная и полиэлектролитная природа макромолекулы ЛС. Гидрофильный (выделено красным) и гидрофобный (выделено черным) компоненты макромолекул ЛС.

ностью и полидисперсностью. Содержат гидроксильные, метоксильные, карбоксильные, карбонильные, сульфоновые группы, склонные к образованию водородных связей. Предположительная схема фрагмента макромолекулы ЛС представлена на рис. 1а. Наличие гидрофильных функциональных групп и гидрофобных фрагментов в макромолекулярной системе ЛС обуславливает амфифильные и при растворении в воде — полиэлектролитные (рис. 1б) свойства этого полимера [9].

Амфифильная природа макромолекул ЛС предопределяет их склонность к ассоциации в водных и смешанных водно-органических средах с образованием наноструктур различной морфологии. В настоящее время именно ЛС в силу своей высокой гидрофильности практически не используются для получения наноматериалов [10]. Тем не менее нами была выполнена серия работ, в которых было детально исследовано ассоциативное поведение макромолекул ЛС в смешанных водно-органических средах с целью получения наноструктур [8, 9, 11, 12]. Бы-

ли получены наночастицы ЛС сферической формы, демонстрирующие растактивирующую активность по отношению к некоторым растениям [11]. Настоящая статья, являющаяся продолжением этих исследований, посвящена получению на основе ЛС полимерсом. В работе исследованы физико-химические и биологические свойства водного раствора ЛС; получена суспензия полимерсом, определены их размер и ζ -потенциал; выделены (сушкой в комнатной атмосфере) воздушно-сухие порошки полимерсом и с использованием электронной микроскопии определена их морфология.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали фракцию ЛС, выделенную препаративной ультрафильтрацией (1.5 МПа, 303–308 К) из промышленных сульфитных щелоков Норвежского целлюлозно-бумажного предприятия. Среднемассовая молекулярная масса M_w ЛС, определенная методом седиментационного равновесия, составила 46.300 Да. Элемент-

Таблица 1. Характеристика используемого образца ЛС

Образец	Содержание элементов и функциональных групп, %								M_w , Да
	C	H	O	S	Ca	SO_3H	OCH_3	OH_{phen}	
ЛС	48.7	4.5	38.2	4.2	3.0	12.3	9.2	2.1	46.300

ный и функциональный анализ образца представлен в табл. 1. Ацетон Ас (99.75%) квалификации “ч.д.а.” использовался без дополнительной очистки.

Для получения полимерсом использовали водные растворы с концентрацией ЛС $C_{\text{ЛС}}$, равной 0.10–1.28 г/дм³. Растворяли навеску полимера в расчетном объеме воды при перемешивании на магнитной мешалке с частотой оборотов 300 об./мин в течение 20 мин. Готовые растворы ЛС обеспыливали на фильтре Millipore с диаметром пор ≤ 0.45 мкм, оставляли на 24 часа для достижения адсорбционного равновесия и исследовали их физико-химические и биологические свойства (методика исследования биологических свойств описана ниже). Водородный показатель рН раствора определяли на рН-метре Mettler Toledo Five Easy FE20 (MTD, Сингапур); проводимость $\kappa_{\text{уд}}$, мкСм измеряли на кондуктометре WTW inoLab Cond 7110 (Германия); поверхностное натяжение на границе жидкость – газ $\sigma_{\text{ж-г}}$, кДж/моль – методом Вильгельми.

Суспензию полимерсом готовили медленным введением в раствор ЛС заданной концентрации по каплям Ас и интенсивно перемешивали (500 об./мин). Содержание Ас (ϕ , об. %) варьировали в диапазоне $\phi_{\text{Ас}}$ 0.6–4.0 об. %.

Для определения диаметра (D_h) сфер полимерсом в суспензии использовали метод динамического светорассеяния (ДСР). Значения вязкости и показателя преломления для смешанных сред вода – Ас использовали из литературных источников [13]. Измерения D_h проводили на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Великобритания) по оценке корреляционной функции флуктуаций интенсивности лазерного излучения с $\lambda = 633$ нм, рассеянного на полимерсомах под углом 173°. Индекс полидисперсности (PDI) полимерсом в суспензии изменялся в пределах 0.18–0.28. Для каждого размера D_h регистрировали 5–10 распределений интенсивности по размерам частиц с 15 накоплениями при каждом измерении; усреднение проводилось по размерам частиц с максимальной интенсивностью рассеяния. Суммарная погрешность не превышала $\pm 2\%$.

Для измерения ζ -потенциала полимерсом использовался этот же прибор в режиме регистрации электрофоретической подвижности частиц. Калибровку проводили по стандартной дисперсии полистирольного латекса. Для всех изученных образцов дисперсий спектр подвижности содержал только одну полосу. Усреднение максимальных значений ζ осуществлялось по результатам трех измерений.

Для определения морфологических характеристик полимерсом использовали сканирующую электронную (СЭМ), просвечивающую электронную (ПЭМ) и атомно-силовую микроскопию (АСМ).

Образцы полимерсом для микроскопии готовили следующим образом: для СЭМ – 5 мкл суспензии полимерсом наносили на стеклянную пластину (1 × 1 см), покрытую магнетронным распылением на установке Quorum Q150S (Quorum Tech, Великобритания) тонким слоем платины (10–20 Å) и сушили в комнатной атмосфере в течение 24 ч. Использовали сканирующий электронный микроскоп Auriga CrossBeam (Carl Zeiss, Германия) с диапазоном ускоряющих напряжений 0.1–30 кВ. Электронно-микроскопические изображения, обработку и анализ полученных данных проводили с помощью программного пакета SmartSEM (Carl Zeiss, Германия); для ПЭМ – 5 мкл суспензии полимерсом помещали на медную сетку, покрытую углеродной (10–100 нм) пленкой. Подложку в течение 15 минут сушили на воздухе, затем еще 10 минут – в шлюзовой вакуумной камере микроскопа. Съемку проводили на просвечивающем электронном микроскопе Jeol JEM 2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ; для АСМ – 5 мкл суспензии полимерсом помещали на поверхность свежего скола слюды и сушили на воздухе до полного высыхания. Съемку проводили на сканирующем зондовом микроскопе Ntegra Therma, снабженном зондовым датчиком NSG01 (NT-MDT, Зеленоград, Россия).

Все исследования проводили в изотермических условиях при температуре 293 ± 2 К.

Биологические свойства исходного раствора ЛС исследовали *in vitro* на модели клеточной линии Vero (клетки почки зеленой марышки) (Институт цитологии РАН, Санкт-Петербург, Россия) и культуры дермальных фибробластов человека (Институт медицинских клеточных технологий, Екатеринбург, Россия). Для культивирования клеток применяли ростовую среду DMEM (Sigma), дополненную 1% раствором глутамина, 10% раствором эмбриональной телячьей сыворотки и гентамицина (50 мг/дм³).

Клетки рассаживали в 96-луночные планшеты в посевной дозе 2×10^5 клеток/мл и культивировали в питательной среде в течение 24 ч. Затем в лунки вносили раствор ЛС ($C_{\text{ЛС}} = 0.001$ –1.0 г/дм³). Клетки с добавкой и без добавки (контроль) раствора ЛС культивировали в CO₂-инкубаторе MCO – 18AIC Sanyo (Япония) при постоянных температуре (37°C), влажности (90%) и содержании CO₂ (5%). Через 24 ч культивирования оценивали жизнеспособность (%) клеток с использованием витального красителя – трипанового синего, позволяющего оценить целостность клеточной мембраны. Через 72 ч культивирова-

Таблица 2. Физико-химические свойства водного раствора ЛС

$C_{\text{ЛС}}, \text{г/дм}^3$	pH	$\kappa_{\text{уд}} \times 10^{-5}, \text{См/м}$	$\sigma_{\text{ж-г}} \times 10^{-3}, \text{Дж/м}^2$	n_{D}^{25}
0.02	4.60	0.25	72.25	1.3323
0.04	4.80	0.29	70.12	1.3323
0.08	4.70	0.54	70.12	1.3323
0.16	5.30	0.92	69.10	1.3324
0.32	5.25	1.47	69.10	1.3324
0.64	5.50	3.14	68.24	1.3324
1.28	5.56	4.23	68.24	1.3324

ния определяли митохондриальную активность клеток (МТТ-тест) и влияние раствора ЛС на состояние лизосомального аппарата клеток в тесте с поглощением красителя — нейтрального красного. Изменения морфологических параметров клеточных культур анализировали с помощью светового микроскопа CX33 Olympus, предварительно окрашивая адгезированные на стеклах клетки по Романовскому—Гимзе.

Для проведения статистического анализа использовали программы Microsoft Excell и Statistika 2009. Рассчитывали параметры среднего арифметического значения и стандартной ошибки. За достоверные принимали различия средних величин по критерию Манна—Уитни при $p < 0.05$.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Используемый для получения полимером водный раствор ЛС в диапазоне $C_{\text{ЛС}} = 0.2\text{--}1.28 \text{ г/дм}^3$ характеризовался значением водородного показателя pH от 4.8 до 5.6 (табл. 2). Полиэлектролитная природа макромолекулы подтверждалась возрастанием удельной электропроводности $\kappa_{\text{уд}}$ с увеличением концентрации ЛС от 0.2 до 1.28 г/дм^3 с 0.25 до $4.23 \times 10^{-5} \text{ См/м}$ соответственно. В этом же ряду снижалось поверхностное натяжение $\sigma_{\text{ж-г}}$ раствора ЛС и незначительно возрастал показатель преломления n_{D}^{25} .

Природное происхождение, наличие зарядов на макромолекуле предопределяло биологическую активность раствора ЛС. В отдельной серии опытов была проведена оценка влияния раствора ЛС на функциональное состояние дермальных фибробластов человека и клеточной линии Vero: определены индекс жизнеспособности (%), морфометрические параметры и метаболическая активность. На жизнеспособность клеток оказывают влияние время культивирования, $C_{\text{ЛС}}$ в культуральной среде и чувствительность клеточной культуры. Так, при инкубировании клеток в течение 24 ч в среде с добавкой водного раствора ЛС в диапазоне $C_{\text{ЛС}}$ от 0.001 до 1.00 г/дм^3 выраженного цитотоксического действия раствора ЛС не обнаруживали, что свидетельствовало о биосовместимости ЛС с клетками человека и животных. При более длительном воздействии ($\sim 72 \text{ ч}$) раствора с $C_{\text{ЛС}} \geq 0.1 \text{ г/дм}^3$ на культуру фибробластов морфофункциональные показатели этих клеток несколько изменялись: вследствие изменения кол-

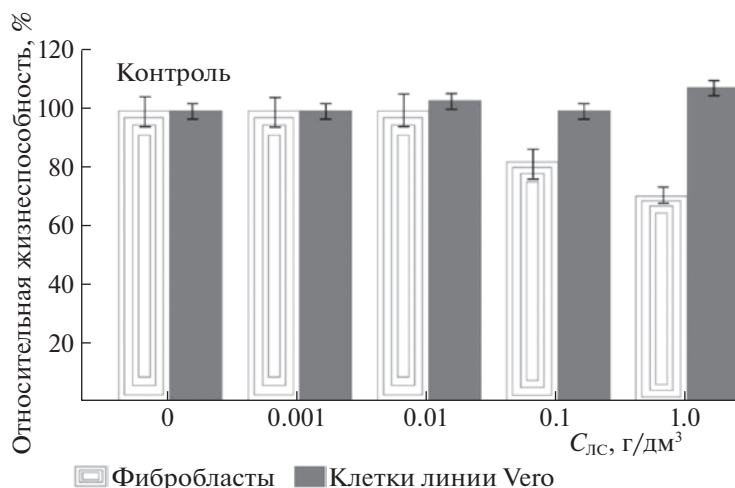


Рис. 2. Влияние концентрации раствора ЛС на жизнеспособность культуры дермальных фибробластов человека и культуры клеток линии Vero; время культивирования 72 ч; * — различие с контролем по критерию Манна—Уитни достоверно ($p \leq 0.05$); на доверительных интервалах отложена величина ошибки среднего.

лоидно-осмотического равновесия в клетке наблюдалось увеличение площади цитоплазмы, уменьшение количества отростков, снижение митохондриальной активности. Однако даже в этом случае жизнеспособность фибробластов составляла не менее 70% (рис. 2). Лизосомальные функции фибробластов под действием раствора ЛС во всем исследуемом диапазоне $C_{\text{ЛС}}$ не изменялись.

Длительное воздействие раствора ЛС на клетки линии Vero приводило к уменьшению клеточности, вакуолизации и увеличению площади цитоплазмы. При этом наблюдалось увеличение митохондриальной активности клеток (рис. 2), что свидетельствует о развитии компенсаторных реакций.

Чувствительность клеток к действию раствора ЛС различна. Постоянная клеточная линия Vero более устойчива к влиянию растворов ЛС, чем ограниченная диплоидная культура дермальных фибробластов.

Таким образом, проведенное биотестирование позволяет рассматривать водные растворы ЛС в качестве потенциального источника биологически активных наноматериалов.

Далее на основе исследованного водного раствора ЛС путем самосборки были получены полимерсомы.

ЛС относятся к жесткоцепным полимерам, представляющим собой хаотически разветвленные цепи с числом трифункциональных узлов ветвления до шести на макромолекулу и плотностью разветвленности до 0.35 [14]. Такое строение наряду с наличием разнообразных функциональных групп обуславливает склонность макромолекул ЛС к самоассоциации. Основными силами, действующими при самосборке ЛС, как и других амфифильных полимеров, являются водородные связи, гидрофобные эффекты, электростатическое взаимодействие и силы Ван-дер-Ваальса. Отметим, что перечисленные взаимодействия согласно табл. 3 являются по сравнению с ковалентными связями (400 кДж/моль) весьма мягкими и менее интенсивными. Однако они приводят к формированию всевозможных по форме и размеру ассоциатов.

Морфологией и свойствами (размер, ζ -потенциал) ассоциатов можно гибко управлять, изменяя молекулярную массу и концентрацию ЛС, а также количество вводимого в водные растворы антирастворителя. При использовании образцов ЛС со среднемассовой молекулярной массой $40.000 \leq M_w \leq 60.000$ Да в диапазоне концентраций $C_{\text{ЛС}} = 0.40\text{--}1.28$ г/дм³ в смешанной водно-ацетонной среде ($\phi_{\text{Ac}} 0.6 = 4.0$ об. %) были получены полимерсомы ЛС (рис. 3). Увеличение $C_{\text{ЛС}}$ с 0.4 до 1.28 г/дм³ и ϕ_{Ac} с 0.3 до 3.5 об. % в системах приво-

Таблица 3. Энергия нековалентных взаимодействий, участвующих в самосборке амфифильных полимеров [15]

№	Тип связи или взаимодействия	Энергия, кДж/моль
1	Ковалентная связь	100–400
2	Ион-ионные/ион-дипольные/диполь-дипольные	200–300/50–200/5–50
3	Водородная связь	4–120
4	π – π -взаимодействие (π – π -стекинг)	0–50
5	Ван-дер-Ваальсово взаимодействие	<5
6	Гидрофобные эффекты	2–40

дило к закономерному повышению концентрации полимерсом в воздушно-сухих образцах. Дальнейший рост $C_{\text{ЛС}} > 1.28$ г/дм³ не целесообразен вследствие стесненной коагуляции полимерсом, затрудняющей их анализ методом ДСР и электронной микроскопии. Повышение содержания $\phi_{\text{Ac}} > 3.5\text{--}4.0$ в суспензии вызывает агрегацию полимерсом и фазовое разделение системы с выпадением белого осадка.

Характеристики (морфология, размер, ζ -потенциал) полимерсом устанавливали на основе оптической микроскопии (СЭМ, ПЭМ, АСМ) и ДСР.

На СЭМ-изображениях полимерсом (рис. 3а, б) четко прослеживается их структура, соответствующая типу “ядро–оболочка”. Согласно ПЭМ (рис. 3в, г) в указанных условиях формируются полимерсомы – сфероидальные агрегаты с одним контрастным по окраске (по сравнению со стенками полимерсомы) отверстием. Последнее доказывает существование внутренней полости и везикулярный характер агрегатов. В соответствии с одномерным профилем частиц, изображенных на АСМ-фотографии (рис. 3д) полимерсомы имеют приплюснутую форму с закругленными краями вследствие высыхания и дальнейшего “схлопывания” пузырьков. Форма полимерсом близка к идеальным сфероидом, размер которых колеблется от 40 до 300 нм. На всех изображениях фиксируется высокая полидисперсность полученных полимерсом.

Несколько иное поведение полимерсом ЛС наблюдается в водно-ацетонных суспензиях. Так, $C_{\text{ЛС}}$ в диапазоне от 0.08 до 1.0 г/дм³ (табл. 4) в силу электростатических (кулоновских) взаимодействий в растворах ЛС, а именно диссоциации и частичной конденсации противоионов на по-

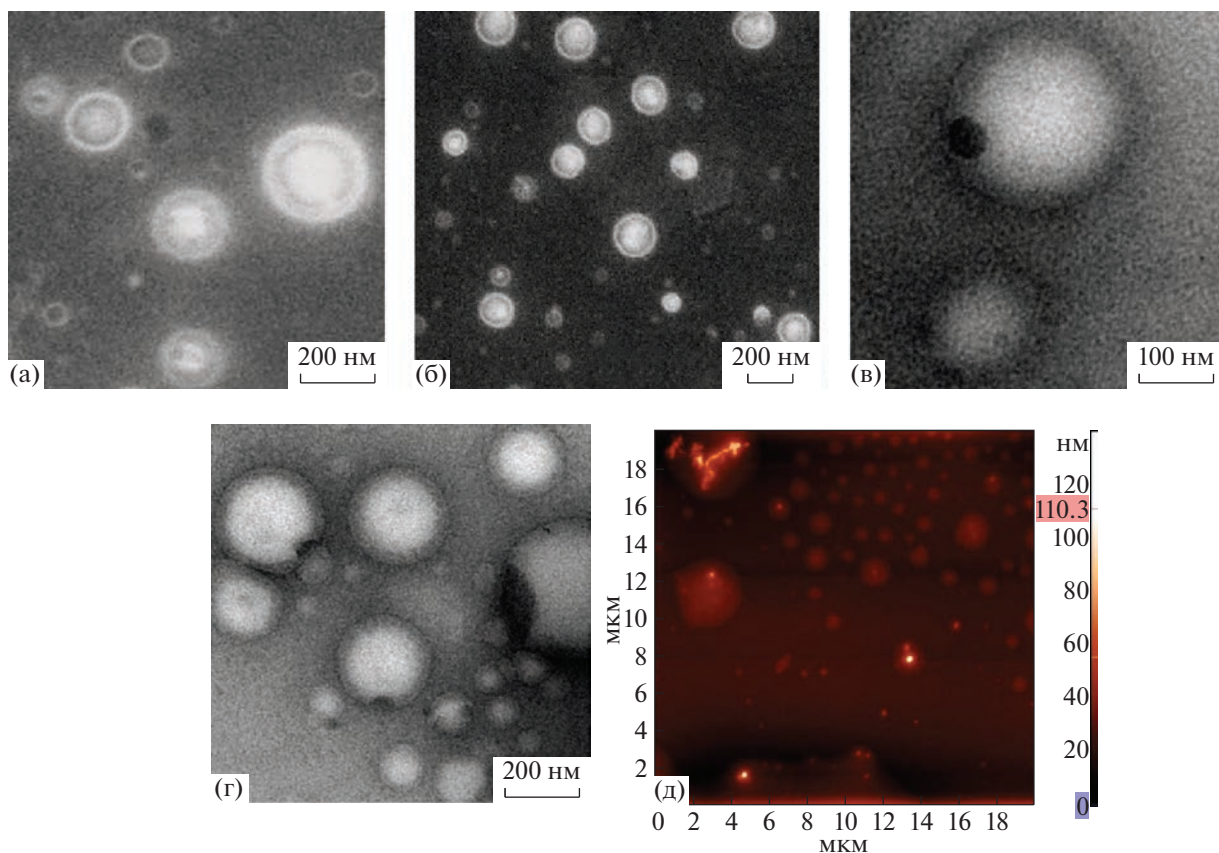


Рис. 3. СЭМ (а, б), ПЭМ (в, г), АСМ (д) — изображения лигносульфонатсодержащих полимерсом, выделенных из суспензии состава: $C_{\text{ЛС}} = 0.8 \text{ г/дм}^3$, $\phi_{\text{Ас}} = 1.5 \text{ об. \%}$.

лианионе мало влияет (по абсолютному значению) на размер, PDI и ζ -потенциал полимерсом. Введение в водный раствор полиэлектролита, менее полярной чем вода жидкости, приводит к подавлению электролитической диссоциации функциональных групп макромолекулы и уменьшению диэлектрической проницаемости системы, т.е. переходу полиэлектролита в иономерный режим и собственно формированию полимерсом. Последнее не зависит от $C_{\text{ЛС}}$ в суспензии и сопровождается некоторым снижением размера частиц. Однако дальнейшее увеличение $\phi_{\text{Ас}} > 0.5 \text{ об. \%}$ в системах приводит к агрегации полимерсом и соответственно росту D_h .

Теоретически при переходе между режимами поведения макромолекулы ЛС из полиэлектролитного в иономерный ζ -потенциал полимерсом с ростом $\phi_{\text{Ас}}$ должен снижаться и приближаться к нулевым значениям. Однако уменьшение ζ -потенциала наблюдается только при низком содержании Ас в системе (не более 0.5 об. %). Дальнейший рост $\phi_{\text{Ас}} > 0.5 \text{ об. \%}$ приводит к увеличению заряда поверхности полимерсом. Причем наибольший рост ζ полимерсом, равный -50 —

-51.0 ± 2.2 , наблюдается при увеличении $C_{\text{ЛС}}$ в суспензии до 1 г/дм^3 . Последнее может быть также связано с полиэлектролитной природой макромолекулы ЛС. Если предположить, что полученные полимерсомы имеют водное ядро, то вполне возможны диссоциативные процессы в полости (в ядре) полимерсомы и, как результат — высокий ζ -потенциал частиц. Отметим, что похожее поведение установлено для сферических обратных мицелл и подробно описано в обзоре [16]. Однако для подтверждения ассоциативно-диссоциативных процессов в полости полученных полимерсом требуются дополнительные целенаправленные исследования.

Таким образом, проведенные нами исследования позволили впервые на основе коммерчески доступного, биологически-активного полимера лигносульфоната ($M_w = 46.300 \text{ Да}$) методом самосборки в водно-ацетоновой среде получить полимерные везикулы. Размером, зарядом поверхности полимерсом возможно управлять изменяя концентрацию ЛС и содержание ацетона. Биосовместимость полимерной основы полученных нановезикул открывает широкие возможности

Таблица 4. Гидродинамический диаметр (D_h), индекс полидисперсности (PDI) и дзета-потенциал (ζ , мВ) полимерсом в суспензии

Состав суспензии полимерсом		D_h , нм	PDI	ζ , мВ
$C_{\text{ЛС}}$, г/дм ³	ϕ , об. %			
0.08	0	268	0.28	-23.0 ± 1.4
	0.5	254	0.23	-21.7 ± 1.1
	2.0	273	0.21	-22.3 ± 1.3
	4.0	342	0.24	-24.8 ± 1.6
0.16	0	241	0.21	-25.0 ± 1.6
	0.5	195	0.18	-22.4 ± 1.2
	2.0	230	0.23	-22.8 ± 1.7
	4.0	308	0.20	-23.1 ± 1.4
0.32	0	239	0.25	-25.2 ± 1.3
	0.5	220	0.22	-25.5 ± 1.5
	2.0	257	0.27	-22.6 ± 1.2
	4.0	307	0.18	-25.7 ± 2.1
0.64	0	223	0.22	-27.5 ± 1.1
	0.5	205	0.20	-26.6 ± 1.1
	2.0	237	0.21	-28.9 ± 1.3
	4.0	304	0.23	-33.9 ± 1.8
1.0	0	212	0.25	-32.6 ± 1.9
	0.3	194	0.20	-26.3 ± 1.3
	0.6	279	0.18	-34.8 ± 2.8
	1.3	240	0.12	-35.9 ± 1.6
	3.2	320	0.18	-51.0 ± 2.2

для получения носителей адресной доставки лекарственных средств.

Исследование выполнено в рамках госзадания РФ по Гранту № 075-03-2021-051/5 (FEUZ-2021-017) с использованием оборудования Центров коллективного пользования (ЦКП и УЦКП “Современные нанотехнологии”) УрФУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Perumal S., Atchudan R., Lee W.* // Polym. 2022. V. 14. № 12. P. 2510.
<https://doi.org/10.3390/polym14122510>
2. *Lombardo D., Kiselev M.A., Magazù S. et al.* // Adv. Cond. Matter Phys. 2015. V. 2015. P. 22.
<https://doi.org/10.1155/2015/151683>
3. *Araste F., Aliabadi A., Abnous K. et al.* // J. Control. Release. 2021. V. 330. P. 502.
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.12.027>
4. *Martin C.R.* // Acc. Chem. Res. 1995. V. 28. № 2. P. 61.
<https://doi.org/10.1021/ar00050a002>
5. *Rideau E., Wurm F.R., Landfester K.* // Polym. Chem. 2018. V. 9. № 44. P. 5385.
<https://doi.org/10.1039/C8PY00992A>
6. *Ibarboure E., Fauquignon M., Le Meins J.F.* // J. Vis. Exp. 2020. № 155. P. e60199.
<https://doi.org/10.3791/60199>
7. *Lefley J., Waldron C., Becer C.R.* // Polym. Chem. 2020. V. 11. № 45. P. 7124.
<https://doi.org/10.1039/D0PY01247E>
8. *Lugovitskaya T.N.* // ACS Appl. Nano Mater. 2022. V. 5. № 6. P. 8048.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.2c01171>
9. *Lugovitskaya T.N., Kolmachikhina E.B.* // Biomacromolec. 2021. V. 22. № 8. P. 3323.
<https://doi.org/10.1021/acs.biomac.1c00441>
10. *Tang Q., Qian Y., Yang D. et al.* // Polym. 2020. V. 12. № 11. P. 2471.
<https://doi.org/10.3390/polym12112471>
11. *Lugovitskaya T.N., Naboychenko S.S.* // Colloids Surf. A. 2020. V. 602. P. 125127.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125127>
12. *Lugovitskaya T.N., Rogozhnikov D.A., Mamyachenkov S.V.* // Rus. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. № 11. P. 2482.
<https://doi.org/10.1134/S0036024422110152>
13. *Belda R., Herraez J.V., Diez O.A.* // Phys. Chem. Liq. 2005. V. 43. P. 91.
<https://doi.org/10.1080/00319100512331327342>
14. *Афанасьев Н.И., Тельтевская С.Е., Макаревич Н.А., Парфенова Л.Н.* Структура и физико-химические свойства лигносульфонатов. Монография. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 162 с.
15. *Whitten D.G., Chen L., Geiger H.C. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 50. P. 10098.
<https://doi.org/10.1021/jp9824656>
16. *Razumov V.F., Tovstun S.A.* // Colloid J. 2019. V. 81. № 4. P. 337.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X19040124>

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ “ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ”

DOI: 10.31857/S0044453723310011, EDN: DWUYJI

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ

Научный совет РАН по физической химии

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина
Российской академии наук

Химический факультет
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

проводят Всероссийскую конференцию “Поверхностные явления в дисперсных системах”,
посвященную 125-летию со дня рождения выдающегося советского ученого,
академика АН СССР

Петра Александровича Ребиндера

со 2 по 6 октября 2023 года в Москве

Тематика конференции:

1. Общие вопросы коллоидной химии
2. Растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ)
3. Устойчивость дисперсных систем и их стабилизации ПАВ
4. Применение ПАВ в технологических процессах
5. Структурообразование в дисперсных системах
6. Физико-химическое влияние среды на процессы деформации и разрушения твердых тел
7. Применение физико-химической механики в технологии дисперсных систем и материалов

Сопредседатели оргкомитета конференции — академик **Л.Б. Бойнович**
академик **С.Н. Калмыков**

Вопросы по конференции и заявки на участие в конференции направлять в оргкомитет по электронной почте:

E-mail: Reh binder125@phych.e.ac.ru

ученому секретарю семинара к.х.н. Шолоховой Анастасии Юрьевне

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

DOI: 10.31857/S0044453723310023, EDN: EBRTLA

Редколлегия “Журнала физической химии” принимает в печать оригинальные научные статьи во всех областях физической химии. Рубрики журнала:

- Проблемы, тенденции развития и актуальные задачи физической химии
- Химическая термодинамика и термохимия
- Химическая кинетика и катализ
- Физическая химия растворов
- Строение вещества и квантовая химия
- Физическая химия нанокластеров, супрамолекулярных структур и наноматериалов
- Хемоинформатика и компьютерное моделирование
- Физическая химия дисперсных систем и поверхностных явлений
- Физическая химия процессов разделения. Хроматография
- Электрохимия. Генерация и аккумуляция энергии из возобновляемых источников
- Фотохимия, магнетохимия, механохимия
- Физическая химия процессов горения и взрыва
- Биофизическая химия и физико-химическая биология
- Дискуссии
- Хроника

Журнал публикует также материалы научных конференций по наиболее актуальным проблемам физической химии.

Принимаются статьи на русском и английском языках. Статьи зарубежных авторов публикуются в английской версии журнала.

Статьи, поступившие в редакцию на русском языке, публикуются в английской версии журнала (Russian Journal of Physical Chemistry A) по решению Редколлегии.

Необходимо одновременно с рукописью направлять в редакцию 2 Договора (заполненные и подписанные). Для русской версии журнала <http://sciencejournals.ru/journal/fizkhim/> (Бланк лицензионного договора). Для английской версии журнала <http://pleiades.online/ru/authors/agreement/>.

Заключение договора является основой для передачи рукописи в производство, поскольку указанным договором автор гарантирует не только предоставление определенных прав на ее использование, но и оригинальность статьи, передачу статьи только

одному издателю, а также соблюдение правил использования заимствованных материалов.

Авторы должны исключить неприемлемые практики, перечисленные ниже:

- фабрикация и фальсификация данных;
- плагиат: неправомерное использование чужих идей и работ без соответствующего указания источника и получения разрешения на их использование;
- повторная публикация: подача статей в несколько журналов;
- дублирующие публикации (самоплагиат: направление и публикация похожих или идентичных рукописей в разные журналы, часто на разных языках).

Все материалы, поступившие для публикации, проходят анонимное рецензирование.

Рукопись, направленная авторам на доработку, должна быть возвращена в исправленном виде в течение двух месяцев. К переработанной рукописи необходимо приложить письмо от авторов, описывающее сделанные исправления и содержащее ответы на все замечания рецензента.

Рукописи авторам не возвращаются. Редакция вправе не вступать в переписку с автором относительно причин (оснований) отказа в публикации.

После принятия рукописи к публикации автор не может вносить существенных изменений и дополнений.

После публикации автор получает копию статьи в формате PDF.

Статьи, присылаемые в редакцию, должны быть оформлены с соблюдением **следующих правил**.

В редакцию представляется электронный вариант в формате Microsoft Word (*по электронной почте*).

К статье должны быть приложены данные авторов (фамилия, имя, отчество, e-mail, домашний и служебный телефоны).

Статьи должны быть тщательно отредактированы. Материал излагается в наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 20–22 страниц машинописного текста. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подписанные подписи. Рекомендуемое количество рисунков — не более 10 (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка). Весь материал следует присылать в одном Word-файле.

Объем рукописей, направляемых в раздел “Краткие сообщения”, не должен превышать 8 страниц машинописного текста.

Страницы рукописей должны иметь единую нумерацию, включая таблицы, подписи под рисунками и список литературы.

В тексте обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. Занумерованные формулы обязательно печатаются с красной строки, номер формулы ставится у правого края страницы. Желательно нумеровать лишь те формулы, на которые имеются ссылки.

Нельзя повторять одни и те же данные в тексте, таблицах и рисунках.

В материалах должны преимущественно использоваться физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61), а также относительные атомные массы элементов по шкале 12С. В расчетных работах необходимо указывать авторов используемых программ. При названии различных соединений и методов исследования необходимо использовать терминологию ИЮПАК.

Схема построения статьи

(следует обратить внимание на размер шрифта в оформлении шапки статьи)

УДК (в левом верхнем углу)

Заглавие статьи: **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ...**

Авторы: **А. В. Иванов^{а*}, И. К. Петров^б**

^а*Научно-исследовательский институт, Иваново, Россия*

^б*Тверской государственный университет, Тверь, Россия*

^{*e-mail} Следует отметить звездочкой (или несколькими), как в верхнем индексе при фамилии автора.

Поступила в редакцию 01.02.2017

В аннотации должны быть кратко представлены только результаты работы (не более 150 слов) — шрифт 12.

Ключевые слова: 3–6 слов или коротких словосочетаний, точно отражающих содержание статьи.

Содержание статьи (шрифт № 14 с полупропорциональным интервалом). В тексте должны быть выделены разделы:

Экспериментальная часть, Обсуждение результатов.

Список литературы должен в достаточной мере отражать современное состояние дел в исследуемой области и не быть избыточным. Он должен содержать ссылки на доступные источники, ссылки на неопубликованные работы не допускаются. В тексте ссылки обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках. Ссылки должны быть пронумерованы строго по порядку упоминания в тексте.

Образец оформления списка литературы (следует обратить внимание на расположение инициалов авторов и знаки препинания; ссылки на русском языке желательно дополнить ссылкой на английскую версию Russ. J. Phys. Chem. A и DOI):

Книги

Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пеикус Д.П. Заглавие (обязательно полное). М.: Химия, 1975. 348 с.

Физическая химия / Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Наука, 1970. С. 170–175.

Диссертации

Петров К.М. Назв. диссертации: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т, 1963. 49 с.

Иванов Л.С. Назв. диссертации: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: Ин-т, 1967. 190 с.

Статьи

Реутов Н.К., Кан Т.В. // Назв. журнала (сокращенное, без кавычек). 1987. Т.61. № 3. С. 834.

Если авторов более четырех, то указываются три и др. (et al.).

Авторское свидетельство

Симонов Ю.М., Суворов Н.В. Название: А.с. 163514 СССР // Б.И. 1986. № 16. С. 44.

Убедительная просьба в случае цитирования статей, опубликованных в “Журнале физической химии” и других российских журналах, которые переводятся на английский язык, в Списке литературы указывать также ссылки на англоязычную версию. Это позволит избежать ошибок при цитировании и затруднений при оценке востребованности результатов конкретных исследований, и облегчит поиск статей в базах данных. Также желательно указывать DOI статей.

Графический материал. В электронном виде принимаются как сканированные, так и рисованные на компьютере черно-белые иллюстрации. При подготовке рисунков необходимо придерживаться следующих правил:

для растровых рисунков использовать формат TIFF с разрешением 600 dpi, 256 оттенков серого;

векторные рисунки должны предоставляться в формате программы, в которой они сделаны: Corel-Draw, Adobe Illustrator, FreeHand, или в формате EPS;

для фотографий использовать формат TIFF не менее 300 dpi; если программа не является распространенной, то необходимо дополнительно сохранить файлы рисунков в формате WMF, EPS, PS, DOC.

Дополнительную информацию по оформлению статей см. на сайте <https://www.pleiades.online/ru/authors/guidelines/prepare-electronic-version/text/>

После передачи статьи в производство автор получает тестовое письмо для проверки электронного адреса, затем корректуру статьи для внесения необходимых исправлений и, в конечном итоге, окончательную версию статьи. **Корректура** должна быть рассмотрена и срочно возвращена. На все письма необходимо дать ответ, не изменяя тему письма, даже если замечания или исправления отсутствуют.

Инструкции по внесению исправлений в корректуру будут высланы автору вместе с сопроводительным письмом. Не следует менять названия файлов после редактирования.