

Министерство
образования и науки
Российской Федерации

Вестник МИТХТ

5/2013

октябрь

Научно-технический
журнал

Издается с февраля 2006 г.
Выходит один раз
в два месяца

Учредитель
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Главный редактор:
д.т.н., проф. А.К. Фролова
**Заместитель главного
редактора:**
д.х.н., проф. В.В. Фомичев

Редакционная коллегия:
д.х.н., проф. Д.В. Дробот
проф. К.А. Кардона
(Колумбия)
д.т.н., проф. В.Ф. Корнюшко
акад. РАН Н.Т. Кузнецов
акад. РАН А.И. Мирошников
д.х.н., проф.
Ю.П. Мирошников
чл.-корр. РАН А.Н. Озерин
проф. Т. Пакканен
(Финляндия)
д.т.н., проф.
Л.А. Серафимов
д.э.н., проф.
С.М. Сухорукова
д.х.н., проф. В.А. Тверской
проф. А. Трохимчук
(Польша)
акад. РАН А.Ю. Цивадзе
акад. РАМН В.И. Швеиц
к.х.н., доц. В.Д. Юловская

**Ответственный
секретарь:**
к.х.н., доц. Есипова О.В.

Редакция:
Агаянц И.М.
Наумова Ю.А.
Семерня Л.Г.
Середина Г.Д.

Адрес редакции:
119571, г. Москва,
пр. Вернадского, 86, к. Л-119
тел.: +7(495) 936-82-88
e-mail: vestnik@mitht.ru
www.finechemtech.com

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Анохина Е.А. Энергосбережение в процессах экстрактивной ректификации	3
Алексеев Б.В., Овчинникова И.В. Гидродинамическое описание движения электронов в кристаллической решетке графена	20
Данилов Ф.О., Скрябина А.Ю., Шамсиев Р.С., Замалютин В.В. Квантово-химическое моделирование адсорбции молекулы пропионовой кислоты на кластерах Cu ₁₅ и Pd ₁₅	40
Данилов Ф.О., Шамсиев Р.С. Квантово-химическое моделирование син-анти-изомеризации в метилзамещенных аллильных комплексах никеля(II)	44
Дронова М.С., Биляченко А.Н., Кирилин А.Д., Шубина Е.С., Левицкий М.М. Квантово-химический анализ структурообразования каркасных органосилоксанов и металлоорганосилоксанов	49
Мажорова Н.Г., Иванов П.В. Закономерности гетерофазного гидролиза метилфенилдиметоксисилана	55
Раева В.М., Серафимов Л.А., Морозов К.А., Порошина Т.В. Разделение жидких бинарных смесей ректификацией с добавлением дополнительного компонента	62
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	
Сорокоумова Г.М., Ясин Я.О.Х., Микулович Ю.Л., Смирнова Т.Г., Андреевская С.Н., Селищева А.А., Черноусова Л.Н., Швеиц В.И. Создание и изучение свойств липосомальной формы левофлоксацина	72
Stanishevskiy Ya.M., Gritskova I.A., Fedorova A.V., Novikov V.P. Technology for test-systems for diagnosis of modified proteins (proteinopathy), underlying social diseases (Report 2)	77
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	
Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Федорова Г.А., Зайцева М.Г. Кристаллические комплексы бромидов эрбия и лютеция с ацетамидом	83
Кабанская А.Н., Ломовской В.А., Горшков А.А., Фомкина З.И., Копылова Е.В. Спектр внутреннего трения в селене	89
Сизов А.Л., Бурлаков И.Д., Яковлева Н.И., Коротаев Е.Д., Мирофьянченко А.Е., Исследование германиевых подложек для гетероэпитаксии КРТ	94
МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ	
Брагина Е.С., Савин Е.С. Скорость концертной химической реакции при низких температурах	99
Валишин А.А., Миронова Т.С. Упругое взаимодействие локальных дефектов при квазихрупком разрушении полимеров и композитов на их основе	105
Джемесюк И.А., Пономарев Ф.В. Тепловая реакция бесконечной пластины с теплообменом на одной из границ	118
Кротов Г.С., Ремизова О.И. Численное и аналитическое решения краевой задачи для уравнения параболического типа в нецилиндрической области	122
Осипов Р.А., Ружк Н.С., Скворцова М.И., Замалютин В.В., Скрябина А.Ю. Оценка способности к протонированию некоторых органических оснований по их структурным формулам	128
Тарасенко Р.Ю., Бурляева Е.В. Функциональное моделирование производства метил-трет-бутилового эфира	136
ПАМЯТИ Р.П. ЕВСТИГНЕЕВОЙ	141

Fine Chemical Technologies (Vestnik MITHT)

5/2013
October

Published from February 2006,
six times per year

Founder:
M.V. Lomonosov Moscow State
University of Fine Chemical
Technologies (MITHT)

Editor-in-Chief:
A.K. Frolkova

Deputy Editor-in-Chief:
V.V. Fomichev

Editorial Board:
D.V. Drobot
C.A. Cardona
(Columbia)
V.F. Korniyushko
N.T. Kuznetsov
A.I. Miroshnikov
Yu.P. Miroshnikov
A.N. Ozerin
T. Pakkanen
(Finland)
L.A. Serafimov
S.M. Sukhorukova
V.A. Tverskoy
A. Trochimczuk
(Poland)
A.Yu. Tsivadze
V.I. Shvets
V.D. Yulovskaya

Executive Editor:
O.V. Esipova

Editorial:
I.M. Agayants
Yu.A. Naumova
L.G. Semernya
G.D. Seredina

Address:
Russia, 119571, Moscow,
Vernadskogo pr., 86,
phone: +7(495) 936-82-88
e-mail: vestnik@mitht.ru
www.finechemtech.com

CONTENTS

THEORETICAL BASES OF CHEMICAL TECHNOLOGY

<i>Anokhina E.A.</i> Energy saving in extractive distillation	3
<i>Alexeev B.V., Ovchinnikova I.V.</i> About the charge transfer in the graphene lattice	20
<i>Danilov F.O., Skryabina A.Yu., Shamsiev R.S.</i> Theoretical study of the adsorption of propionic acid over Cu ₁₅ and Pd ₁₅ clusters	40
<i>Danilov F.O., Shamsiev R.S.</i> Quantum chemical modelling of <i>syn-anti</i> isomerization in methyl-substituted allyl-nickel(II) complexes	44
<i>Dronova M.S., Bilyachenko A.N., Kirilin A.D., Shubina E.S., Levitsky M.M.</i> <i>Ab initio</i> calculation of structure formation in cage-like siloxanes and metallosiloxanes	49
<i>Mazhorova N.G., Ivanov P.V.</i> Mechanism of the heterophase hydrolysis of methylphenyldimethoxysilane	55
<i>Raeva V.M., Serafimov L.A., Morozov K.A., Poroshina T.V.</i> Separation of liquid binary mixtures by rectification with addition of subsidiary component	62

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

<i>Sorokoumova G.M., Yasin Ya.O.H., Mikulovich Yu.L., Smirnova T.G., Andreevskaya S.N., Selishcheva A.A., Chernousova L.N., Shvets V.I.</i> Production and investigation of properties of liposomal levofloxacin	72
<i>Stanishevskiy Ya.M., Gritskova I.A., Fedorova A.V., Novikov V.P.</i> Technology for test-systems for diagnosis of modified proteins (proteinopathy), underlying social diseases (Report 2)	77

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

<i>Alikberova L.Yu., Albov D.V., Kibalnikov P.S., Fedorova G.A., Zaitseva M.G.</i> Crystalline complexes of erbium bromide and lutetium bromide with acetamide	83
<i>Kabanskaya A.N., Lomovskoy V.A., Gorshkov A.A., Fomkina Z.I., Kopylova E.V.</i> Spectrum of internal friction in selenium	89
<i>Sizov A.L., Burlakov I.D., Yakovleva N.I., Korotaev E.D., Mirofyanchenko A.E.</i> Investigation of Ge substrates for MCT grown by molecular-beam epitaxy	94

INFORMATION TECHNOLOGIES AND APPLIED MATHEMATICS

<i>Bragina E.S., Savin E.S.</i> Rate of concert chemical reaction at low temperatures	99
<i>Valishin A.A., Mironova T.S.</i> The elastic interaction of local defects at quasibrittle fracture of polymers and composites based on them	105
<i>Dzhemesyuk I.A., Ponomaryov I.A.</i> Thermal reaction of an infinite plate with heat exchange on one of the boundaries	118
<i>Krotov G.S., Remizova O.I.</i> Numerical and analytical solutions of boundary value problem for parabolic equations in non-cylindrical area	122
<i>Osipov R.A., Rukk N.S., Skvortsova M.I., Zamalyutin V.V., Skryabina A.Yu.</i> Estimation of protonation ability of some organic bases by their structural formulae	128
<i>Tarasenko R.Yu., Burlyayeva E.V.</i> Functional simulation of production of methyl tertiary butyl ether	136

IN REMEMBRANCE OF RIMA EVSTIGNEVA

141

ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ В ПРОЦЕССАХ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

Е.А. Анохина, доцент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: anokhina.ea@mail.ru

Рассмотрены основные подходы к созданию энергосберегающих схем экстрактивной ректификации: выбор эффективных разделяющих агентов, параметрическая и структурная оптимизация схем, некоторые специальные приемы снижения энергопотребления.

Ключевые слова: экстрактивная ректификация; теплоинтеграция; комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками; энергосбережение.

Экстрактивная ректификация (ЭР) – один из методов разделения азеотропных смесей и смесей компонентов с малой относительной летучестью, основанный на применении специально подобранного вещества – экстрактивного агента (ЭА), который увеличивает относительную летучесть компонентов исходной (базовой) смеси и, тем самым, способствует их разделению. Наиболее известными примерами промышленного использования ЭР являются процессы выделения бензола из фракций пиролиза и риформинга [1], а также бутадиена и изопрена из продуктов пиролиза и дегидрирования C_4 – C_5 фракций [2]. Несмотря на то, что ЭР в ряде случаев характеризуется существенно меньшим энергопотреблением, чем азеотропная ректификация [3, 4] и метод разделения, основанный на варьировании давления [5–8], снижение энергетических затрат на ее проведение является актуальной задачей вследствие многотоннажности технологий основного органического и нефтехимического синтеза, где она, главным образом, применяется.

Существует несколько подходов к решению указанной проблемы. Первый из них связан с выбором наиболее эффективного экстрактивного агента для разделения конкретной смеси. Этому вопросу посвящено значительное число публикаций в периодических изданиях [9–20] и специальные монографии [1, 2, 21]. Обзор работ в данном направлении представлен в [22] и [23]. Одним из основных критериев выбора ЭА является его селективность ($S^{ЭА}$), определяемая как: $S^{ЭА} = \alpha_{ij}^{ЭА} / \alpha_{ij}$, где $\alpha_{ij}^{ЭА}$ – относительная летучесть компонентов исходной смеси в присутствии ЭА. Для предварительной оценки селективности достаточно часто используют коэффициенты активности компонентов базовой смеси при их бесконечном разбавлении экстрактивным агентом: $S_{ij}^{\infty} = \gamma_i^{\infty} / \gamma_j^{\infty}$.

Авторами [15] на примере смеси ацетон-метанол исследована взаимосвязь селектив-

ности ЭА и энергетических затрат на ЭР. На основе анализа литературных данных и метода компьютерного молекулярного дизайна было выбрано восемь экстрактивных агентов, которые можно классифицировать на две группы. ЭА 1-й группы – диметилсульфоксид (ДМСО), вода, изопропиловый спирт (ИПС), этанол (ЭС) – увеличивают летучесть ацетона по отношению к метанолу. Таким образом, при их применении в дистилляте экстрактивной колонны будет выделяться ацетон. В порядке возрастания S_{ij}^{∞} перечисленные выше разделяющие агенты образуют следующий ряд (в скобках указано значение S_{ij}^{∞}): ДМСО (2.89) > вода (2.4) > ИПС (1.71) > ЭС (1.65). ЭА 2-й группы – хлорбензол (ХБ), мезитилен (МЗ), *n*-ксилол (*n*-КС), 1,2,3-триметилбензол (ТМБ), – наоборот, увеличивают летучесть метанола по отношению к ацетону, и дистиллятом экстрактивной колонны при их применении будет метанол. По увеличению S_{ij}^{∞} указанные ЭА располагаются в такой последовательности: ХБ (5.84) > МЗ (3.75) > ТМБ (3.59) > *n*-КС (2.32). Авторами [15] был проведен расчет суммарных энергетических затрат в кипятильниках колонн (Q_{Σ}) комплекса ЭР при бесконечном числе тарелок в них и минимальном расходе ЭА. Оказалось, что для разделяющих агентов 1-й группы $Q_{\Sigma}^{ДМСО} < Q_{\Sigma}^{вода} < Q_{\Sigma}^{ЭС} < Q_{\Sigma}^{ИПС}$, а для ЭА 2-й группы $Q_{\Sigma}^{ХБ} < Q_{\Sigma}^{МЗ} < Q_{\Sigma}^{n-КС} < Q_{\Sigma}^{ТМБ}$. Исходя из полученных результатов, был сделан вывод, что не существует взаимно-однозначного соответствия между значениями S_{ij}^{∞} и Q_{Σ} , поскольку, например, энергозатраты на процесс с применением более селективного разделяющего агента – ИПС выше, чем при использовании менее селективного – ЭС. Аналогичная картина наблюдается и в случае ТМБ и *n*-КС. В [15] также была проведена оптимизация комплексов ЭР с применением ДМСО, воды, ХБ,

n -КС и МЗ по экономическому критерию ТАС (total annual cost), в ходе которой варьировали число тарелок в колоннах, положение тарелок питания и расход ЭА. В результате было установлено, что при оптимальных значениях перечисленных выше параметров Q_{Σ} при использовании ДМСО на 31.9% ниже, чем при использовании воды (разница в ТАС составляет 23.4%). Указанные показатели при применении ЭА 2-й группы (ХБ и n -КС) равны 21.3 % и 17.9%, соответственно.

Авторами [16] в ходе вычислительного эксперимента показано, что в случае ЭР смеси тетрагидрофуран-вода применение более селективного экстрактивного агента (1,2-пропандиола вместо 1,4-бутандиола) позволяет сократить его расход на 70%, при этом суммарные энергетические затраты в кипятильниках колонн комплекса ЭР снижаются на 43%.

Необходимо отметить, что оценка селективности ЭА по отношению коэффициентов активности компонентов при их бесконечном разбавлении разделяющим агентом является достаточно приблизительной. Как показано в работах [17, 18] для корректного определения этой величины необходим анализ взаимного хода единичных α -многообразий, многообразий складок на поверхности температур кипения и псевдоидеальных многообразий во всем концентрационном симплексе, образованном компонентами исходной смеси и ЭА. Это особенно актуально для биазеотропных смесей, для которых в ряде случаев наблюдается достаточно нетривиальный ход α -линий, не позволяющий обеспечить высокую селективность разделяющего агента, как например, для смеси бутилбутират-масляная кислота (ЭА ацетофенон) [24]. Поэтому, на наш взгляд, авторам [15] следовало бы выявлять взаимосвязь энергозатрат на ЭР не с S_{ij}^{∞} , а с величиной селективности ЭА, оцененной с применением подходов, рассмотренных в [17, 18, 24].

Таким образом, как следует из анализа литературных данных, выбор более эффективного разделяющего агента в ряде случаев позволяет существенно сократить энергозатраты на проведение ЭР.

Второй подход к снижению энергоемкости процессов ЭР заключается в определении оптимальных условий их проведения. Эти вопросы в той или иной степени затрагиваются в значительном количестве публикаций [3–8, 15, 16, 19, 20, 25, 27, 32, 36, 38, 44–47, 53, 55, 63, 65–71, 73, 74].

В качестве критериев оптимизации могут выступать экономические (прибыль, приведенные затраты и др.) [4–8, 15, 25, 27, 29–31, 65], энергетические (например, суммарные тепло-

вые нагрузки на кипятильники колонн) [3, 6, 16, 28, 33–36, 38, 45, 53, 55, 60, 63, 66–71, 73, 74], энтропийный [32] и др. критерии.

В зарубежной литературе чаще всего используют экономический критерий ТАС, который учитывает капитальные затраты на создание установки и текущие расходы на греющий пар, охлаждающую воду, перекачивание потоков и др. Величина данного критерия зависит от ряда параметров, в частности от количества тарелок и флегмовых чисел в колоннах экстрактивной ректификации и регенерации экстрактивного агента, от температуры и расхода ЭА и др. Таким образом, для определения минимального значения ТАС необходимо решать задачу многопараметрической оптимизации, которая является достаточно сложной и трудоемкой. Для ее упрощения некоторыми исследователями проводится последовательный поиск оптимума по одному из параметров при закреплённых значениях других, что не гарантирует нахождения глобального минимума. Кроме того, из числа оптимизационных исключается ряд параметров, в частности, температура подачи ЭА в колонну экстрактивной ректификации. Наиболее полно оптимизация двухколонных комплексов ЭР по критерию ТАС выполнена авторами [4], [8] и [29] для смесей изопропиловый спирт-вода (ЭА – ДМСО), этилацетат-этанол (ЭА – ДМСО), метилаль-метанол (ЭА – диметилформамид), соответственно.

Рядом исследователей [15, 30, 31] поиск оптимума ТАС осуществляется с использованием методов смешанного целочисленного нелинейного программирования (mixed integer nonlinear programming, MINLP).

Третий подход к созданию энергосберегающих процессов ЭР связан с применением некоторых специальных приемов снижения энергопотребления в данном методе разделения. Работ, где рассматриваются такие способы, относительно немного.

В [36] предложен ряд схем, включающих комплекс ЭР, в которых для снижения энергозатрат используется теплообмен между конденсирующимися и испаряющимися потоками различных ректификационных колонн. Этот прием давно известен [37]. Он не влияет на процесс ректификации, но снижает внешние термодинамические потери, связанные с подводом тепла и холода. Авторами [36] разработан алгоритм синтеза схем ректификации азеотропных смесей с таким способом теплоинтеграции, который основан на анализе диаграмм парожидкостного равновесия и температурно-энтальпийных диаграмм. С использованием данного алгоритма получены энергосберегающие технологические решения для

процессов выделения этанола из его разбавленной смеси с водой (ЭА – этиленгликоль) и разделения смеси ацетон-метанол эквимольного состава (ЭА – вода).

В случае ЭР смеси этанол-вода рассмотрено применение теплоинтеграции для двух базовых схем. Первая базовая схема состояла из трех колонн (колонны предварительного концентрирования этанола, колонны экстрактивной ректификации и колонны регенерации этиленгликоля), работающих при атмосферном давлении. В полученном оптимальном варианте теплоинтеграции данной схемы обогрев куба колонны предварительного концентрирования осуществляется за счет конденсирующихся паровых потоков колонн ЭР и регенерации ЭГ, при этом колонна предварительного концентрирования работает при давлении 1 атм, а колонны экстрактивной ректификации и регенерации – при давлениях 3.2 и 1.5 атм, соответственно. Снижение энергопотребления по сравнению с базовым вариантом составляет 46%, при этом ТАС возрастают на 11%.

Вторая базовая схема состояла из четырех колонн и, помимо колонн ЭР и регенерации, включала две колонны предварительного концентрирования этанола. Оптимальным вариантом теплоинтеграции в данном случае является схема, в которой первая колонна предварительного концентрирования (Т-1) работает при атмосферном давлении, а вторая (Т-2) – при давлении 3.2 атм, и ее конденсатор является кипятильником колонны Т-1. В колонне экстрактивной ректификации (Т-3) поддерживается давление 9.2 атм, и ее конденсатор является кипятильником второй колонны предварительного концентрирования (Т-2). Колонна регенерации этиленгликоля работает при атмосферном давлении, и ее кубовый поток используется для подогрева исходной смеси, поступающей в колонну ЭР. Проведенные авторами расчеты показали, что энергозатраты в такой схеме на 65% ниже по сравнению с базовым вариантом, при этом ТАС возрастают на 17%.

При экстрактивной ректификации смеси ацетон-метанол в качестве базового варианта рассмотрен двухколонный комплекс ЭР, в котором каждая колонна работает под атмосферным давлением. В схеме с теплоинтеграцией давление в колонне регенерации увеличено до 2.25 атм, что позволило использовать ее конденсатор в качестве кипятильника экстрактивной колонны. Кроме того, за счет охлаждения потока ЭА, выделяемого в кубе колонны регенерации, осуществляется подогрев питания данной колонны. При этом снижение энергопотребления за счет теплоинтеграции составляет ~ 40%, а приведенные затраты практически не изменяются.

В [7] для данного процесса предложен аналогичный вариант теплоинтеграции, отличающийся от схемы авторов [36] тем, что поток ЭА не используется для подогрева питания колонны регенерации, и давление в колонне регенерации равно 5, а не 2.25 атм. Расчеты авторов [7] показали, что в данном случае требуется установка дополнительного кипятильника для колонны ЭР, поскольку теплоты, выделяемой за счет конденсации паров дистиллята колонны регенерации, недостаточно для обогрева куба экстрактивной колонны. Тем не менее, схема с рекуперацией тепла обладает меньшими энергетическими (на 27%), капитальными (~ на 1%) и приведенными (на 20%) затратами. Расхождение данных [7] и [36], возможно, связано с разным мольным соотношением потоков ЭА и питания: в [36] оно составляло 0.55:1 и 1:1, а в [7] – 2:1, а также с разными значениями флегмовых чисел в колоннах.

Авторы [38] для снижения энергопотребления в кипятильнике экстрактивной колонны разработали схему, сочетающую два широко известных способа рекуперации тепла: метод «теплого насоса» и ступенчатый подвод тепла и холода по высоте колонны [37]. Оригинальность решения заключается в том, что тепло, отводимое с тарелок укрепляющей и экстрактивной секций колонны, подводится на определенные тарелки исчерпывающей секции. При этом необходимая разность температур обеспечивается за счет создания разности давлений между секциями колонны. На примере экстрактивной ректификации двух смесей этанол-вода (ЭА – этиленгликоль) и ацетон-метанол (ЭА – вода) в [38] проведено сопоставление по энергозатратам традиционного и предлагаемого варианта. Расчеты показали, что при одинаковом качестве продуктов, флегмовом числе и удельном расходе ЭА снижение энергозатрат (с учетом затрат на компрессию) при разделении смеси этанол-вода составляет ~ 50%, а для смеси ацетон-метанол ~ 56%. При этом перепад давления между экстрактивной и укрепляющей секциями в первом случае составлял 90.17 кПа, а во втором – 103.34 кПа.

Четвертое направление в создании энергосберегающих технологий ЭР связано с выбором оптимальной структуры схемы разделения. Как показано в [39–42] на примерах зеотропных смесей, такой подход обеспечивает существенное (до 30–50%) снижение энергозатрат на ректификацию.

Для бинарной смеси поливариантность схем ЭР определяется типом применяемого экстрактивного агента (он может быть легко-, средне- или тяжелолетучим, вызывать инверсию относительных летучестей компонентов

исходной смеси), способом подачи ЭА и исходной смеси в колонну ЭР (разновысотная или одним потоком), а также наличием или отсутствием флегмы в экстрактивной колонне. На практике наиболее часто используются тяжелокипящие ЭА. Классические комплексы экст-

рактивной ректификации бинарной смеси представлены на рис. 1. Они состоят из двух колонн – экстрактивной и регенерации ЭА – и обеспечивают выделение практически чистых компонентов базовой смеси в виде верхних или кубовых продуктов соответствующих колонн.

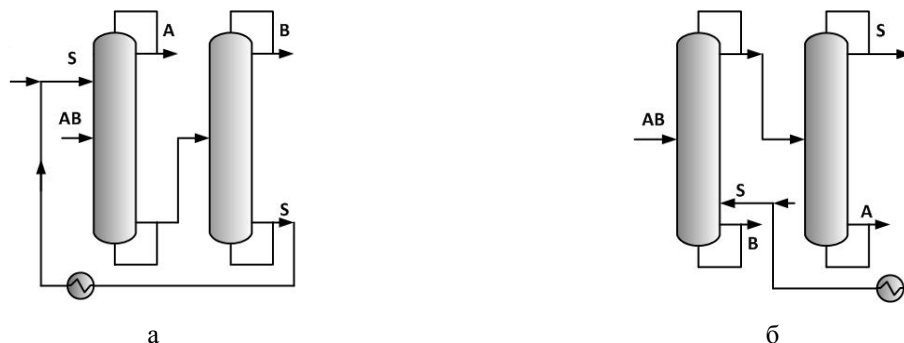


Рис. 1. Комплексы ЭР бинарной смеси с тяжелокипящим (а) и легкокипящим (б) разделяющими агентами: А, В – компоненты исходной смеси, S – экстрактивный агент.

В случае, когда состав исходной бинарной смеси существенно отличается от азеотропного, двухколонным комплексам, представленным на рис. 1, может предшествовать колонна, в которой осуществляется выделение смеси азеотропного (или близкого к нему) состава. Ряд таких схем рассмотрен, например, в [36].

Авторы [43] для выбора оптимальной последовательности разделения бинарной азеотропной смеси в присутствии легко-, средне- и тяжелокипящих разделяющих агентов предложили 3 эвристики:

1) Легкокипящий экстрактивный агент всегда выделяется с дистиллятом, а тяжелокипящий – с кубовым потоком экстрактивной колонны. В случае среднекипящего ЭА возможно его выделение как в верхнем, так и в нижнем продуктах колонны ЭР.

2) Использование колонны предварительного концентрирования исходной смеси оправдано в том случае, если при этом обеспечивается снижение удельного расхода ЭА и сокращение рецикловых потоков в комплексе ЭР. При этом следует выбирать схему с наименьшим числом колонн.

3) Среднекипящий агент следует выделять с верхним продуктом экстрактивной колонны.

Для 4-х типов фазовых диаграмм i - j -ЭА (i , j – компоненты исходной азеотропной смеси) без разделяющих многообразий авторы предложили оптимальные, в зависимости от состава исходной смеси, структуры схем разделения с использованием комплекса экстрактивной ректификации.

Однако полученные в [43] результаты вызывают сомнение. Некоторые из синтезированных схем не работоспособны. Складывается впечатление, что авторы не понимают (или не знают) основных положений термодинамико-топологического анализа. В част-

ности, выделение азеотропа с минимальной температурой кипения в кубе колонны предварительного концентрирования невозможно ни при каких составах исходной смеси. Кроме того, в работе отсутствуют какие-либо данные вычислительного или натурного экспериментов, подтверждающие предсказательную способность предлагаемых эвристик.

Авторами [44] предложена трехколонная схема ЭР смеси этанол-вода (ЭА – этиленгликоль), где в дистилляте первой (экстрактивной) колонны выделяется этанол, а в кубе – смесь этилового спирта (3% мол.), воды (12.6% мол.) и ЭГ (84.2% мол.), которая делится во второй колонне на практически чистый ЭГ и смесь этанола (20% мол.) и воды (80% мол.). Последняя поступает на разделение в третью колонну, где в дистилляте отбирают этанол с концентрацией 83.3% мол., который возвращается в первую колонну, а кубе – практически чистую воду. Аналогичная схема рассмотрена и в работе [45]. Авторы [44] отмечают, что трехколонная схема характеризуется существенно большими суммарными энергозатратами в кипятильниках колонн, чем двухколонная схема ЭР данной смеси, рассмотренная в [3], но обеспечивает получение этанола более высокого качества (99.95% мол. против 99.5% мол.). При этом вопрос о возможности выделения этанола с концентрацией 99.95% мол. в двухколонной схеме не рассматривался. Авторам [44] следовало бы сравнить энергопотребление схем при одинаковом качестве продуктов, и тогда, возможно, результат был бы иным.

Для многокомпонентных азеотропных смесей количество вариантов схем ЭР существенно возрастает. Здесь появляется возможность разделения исходной смеси на фракции с меньшим числом компонентов, не содержащих термо-

динамических ограничений. Ряд таких схем приведен в [22, 46, 47]. В частности, автором [46] предложена схема разделения смеси растворителей ацетон-толуол-бутанол-диметилформамид (ДМФА), применяемых при производстве термостабилизатора стабилена-9. Данная смесь содержит азеотроп с минимальной температурой кипения в бинарной составляющей толуол-бутанол. Схема состоит из 4-х колонн, где в дистилляте первой выделяется ацетон, а в кубе второй – ДМФА. Последние две колонны представляют собой комплекс экстрактивной ректификации, в котором осуществляется разделение азеотропной смеси толуол-бутанол с применением ДМФА. В работе [47] в результате вычислительного эксперимента показано, что данный вариант разделения рассматриваемой смеси является менее энергоемким по сравнению с четырехколонной схемой, где в кубе первой колонны выделяется ДМФА, а в дистилляте второй – ацетон (на 10%), а также по сравнению с трехколонной схемой, где в первой колонне реализуется автоэкстрактивная ректификация с ДМФА с выделением в дистилляте азеотропной смеси ацетон-толуол, которая затем делится во второй колонне, а в третьей колонне осуществляется регенерация ДМФА из его смеси с бутанолом (на 36.2%).

Возможность практической реализации конкретного варианта разделения зависит от природы исходной смеси и применяемого экстрактивного агента, в частности, от степени различия летучестей исходных компонентов относительно ЭА ($\alpha_{i-ЭА}, \alpha_{j-ЭА}, \alpha_{k-ЭА}$) и относительно друг друга в присутствии экстрактивного агента ($\alpha_{ij}^{ЭА}, \alpha_{jk}^{ЭА}, \alpha_{ik}^{ЭА}$). Исследования по выявлению взаимосвязи указанных характеристик со структурой принципиальных схем разделения и режимными параметрами экстрактивной колонны показали, что конкретный режим ЭР трудноразделимой пары $i-j$ (или $j-k, i-k$) реализуется при значениях $\alpha_{ij}^{ЭА}, \alpha_{jk}^{ЭА}, \alpha_{ik}^{ЭА} > 2$ и селективности ЭА не менее 2–2.5. При этом в дистилляте колонны ЭР выделяется компонент (компоненты), для которого $\alpha_{i-ЭА} > 10$ [47–49]. Схемы разделения многокомпонентных смесей с применением экстрактивной ректификации можно классифицировать на две группы [22]. К первой группе относятся схемы, в которых экстрактивный агент используется уже на первом этапе разделения и, соответственно, снимаются термодинамико-топологические ограничения на составы продуктовых фракций. Вторая группа характеризуется предварительным фракционированием исходной многоком-

понентной смеси вплоть до выделения фракции азеотропообразующих компонентов, которую затем делят экстрактивной ректификацией.

В целом, эти два класса схем охватывают все возможные варианты разделения многокомпонентных смесей с применением ЭР. При этом схемы из первого класса для ректификации смесей с низкой размерностью концентрационного пространства могут быть использованы как элементы схем второй группы для смесей более высокой размерности.

В работе [50] предложен алгоритм синтеза технологических схем ЭР многокомпонентных азеотропных смесей, который является дальнейшим развитием методов графометрии, разработанных авторами [51] для синтеза полного множества схем ректификации азеотропных смесей. В данном подходе используется представление схем в виде графов, которые можно преобразовывать по определенным правилам. При этом схемы, на основе которых синтезируют новые технологические решения, называют прообразами, а полученные в результате – образами. В алгоритме [50] в качестве прообразов схем ЭР используются схемы ректификации азеотропных смесей, состоящие из простых двухсекционных колонн. Для отображения схем в [50] применяются ориентированные графы, вершины которых соответствуют колоннам и фракциями, а дуги – потоковым связям между ними. Синтезированные по алгоритму [50] схемы ЭР являются работоспособными при соблюдении двух условий: 1) наличие в орграфе цикла, который имеет в своем составе, по крайней мере, две вершины, эксплицирующие колонны (под циклом подразумевается возможность последовательного обхода ряда вершин графа с возвращением в исходную вершину с учетом направленности дуг); 2) в колонну, где происходит разделение азеотропной пары компонентов, обеспечивается ввод экстрактивного агента.

Авторами [50] синтезировано пять схем ЭР (рис. 2) и проведена оценка их работоспособности для всех типов диаграмм фазового равновесия трехкомпонентных азеотропных смесей в соответствии с классификацией Л.А. Серафимова [52].

Энергетическая эффективность работоспособных схем для заданного типа фазовой диаграммы зависит от физико-химических свойств конкретной смеси и применяемого ЭА, а также от состава исходного питания. Автором [53] на примере ЭР смеси циклогексан-бензол-этилбензол (фазовый портрет типа 3.1.0 т1а с прямой ориентацией дистилляционных линий) с анилином выявлены области оптимальности работоспособных схем (схемы 1, 2 и 5 на рис.2.)

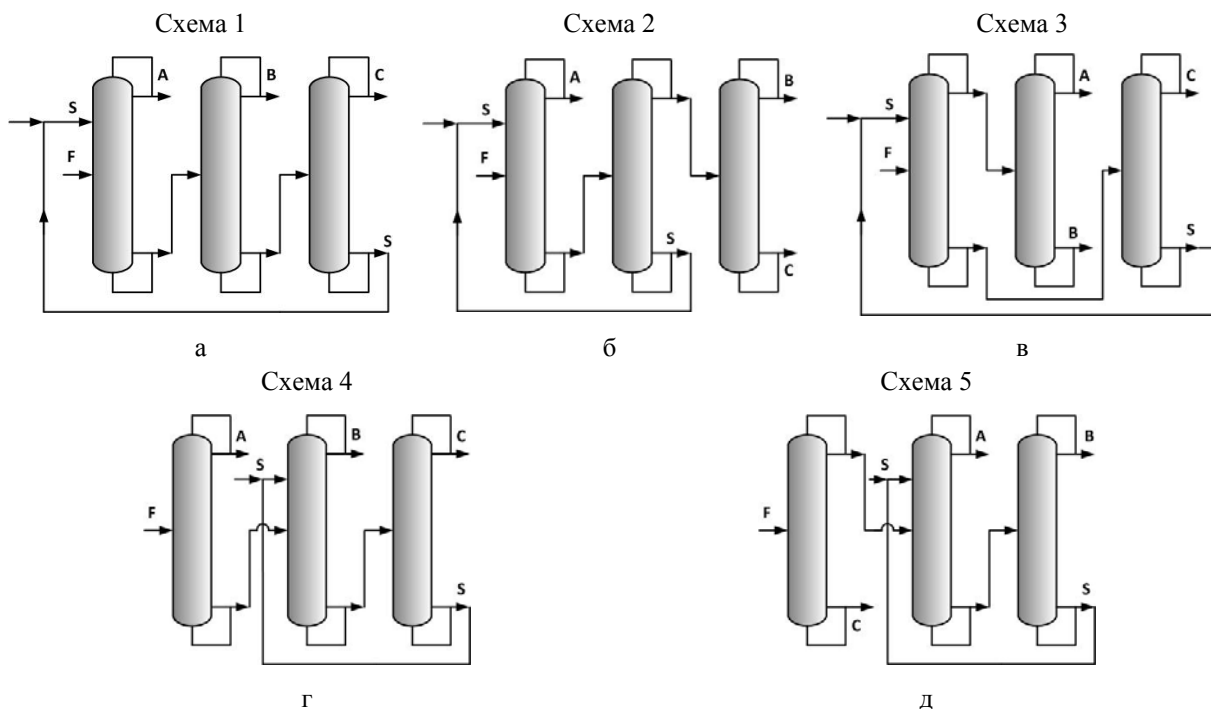


Рис. 2. Схемы ЭР, полученные с применением алгоритма [50] для трехкомпонентных азеотропных смесей: а–в – схемы ЭР первой группы; г, д – схемы ЭР второй группы.

в симплексе исходных составов питания. Показано, что в данном случае, как и для схем ректификации зеотропных смесей из простых двухсекционных колонн, число таких областей равно количеству схем. При этом большую часть концентрационного симплекса занимает область оптимальности схемы с предварительным фракционированием азеотропной составляющей (схема 5 на рис. 2). Максимальная разница в энергозатратах между оптимальной и наиболее энергоемкой схемами достигает 48%, что говорит о возможности значительной экономии энергоресурсов за счет правильного выбора структуры схемы разделения.

Все рассмотренные выше схемы ЭР включали только двухотборные колонны. Вместе с тем элементами таких схем могут быть и комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками (ЧСТМП). В общем случае такие комплексы представляют собой колонны с выносными отпарными или укрепляющими секциями. Колонны с боковыми отпарными секциями уже давно используются на нефтеперерабатывающих заводах для первичного фракционирования нефти, разделения продуктов каталитического крекинга и др., а колонны с выносными укрепляющими секциями применяются для разделения воздуха с получением азота, кислорода и аргона.

Применение комплексов с ЧСТМП в данных технологиях не случайно и обусловлено, с одной стороны, их более высокой термодинамической эффективностью по сравне-

нию с простыми двухсекционными колоннами (это особенно важно в связи с крупнотоннажностью и высокой энергоемкостью рассматриваемых процессов), а с другой, – относительно низкими требованиями к четкости разделения.

В [51, 54] разработан алгоритм синтеза схем ректификации зеотропных смесей, включающих комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками, который основан на трансформации по определенным правилам графов схем ректификации, состоящих из простых двухсекционных колонн. Впоследствии данный подход был применен для синтеза схем ЭР, включающих комплексы с ЧСТМП [55–57]. В последнем случае в качестве объектов трансформации (схем-прообразов) выступали схемы ЭР из двухотборных колонн. В алгоритмах [51, 54–57] используется представление схем в виде графов, в которых вершины соответствуют сечениям, разделяющим секции колонн, а дуги – потокам пара и жидкости внутри колонны и потоковым связям между колоннами. Преобразование графов осуществляется операцией стягивания двух смежных вершин. Для обеспечения работоспособности получаемых схем ЭР с ЧСТМП алгоритм [51, 54] был дополнен требованием на сохранение в неизменном виде экстрактивной секции колонны ЭР схемы-прообраза и запретом на операцию стягивания по ориентированному ребру, эксплицирующему рецикл ЭА.

При ЭР бинарных азеотропных смесей с тяжелокипящим разделяющим агентом схема-

прообраз (рис. 3а) состоит из двух колонн – колонны ЭР и колонны регенерации экстрактивного агента. Этой схеме соответствует граф, представленный на рис. 4а. В результате элементарного стягивания $\bar{u}$ по ориентированному ребру BS в графе (рис. 4а), получается граф (рис. 4б), которому соответствует сложная ко-

лонна с боковой укрепляющей секцией (рис. 3б). Проводя над графом (рис. 4б) операцию стягивания по неориентированному ребру u , получим граф (рис. 4в), отвечающий сложной колонне с боковым отбором продукта в паровой фазе ниже зоны питания (рис. 3в).

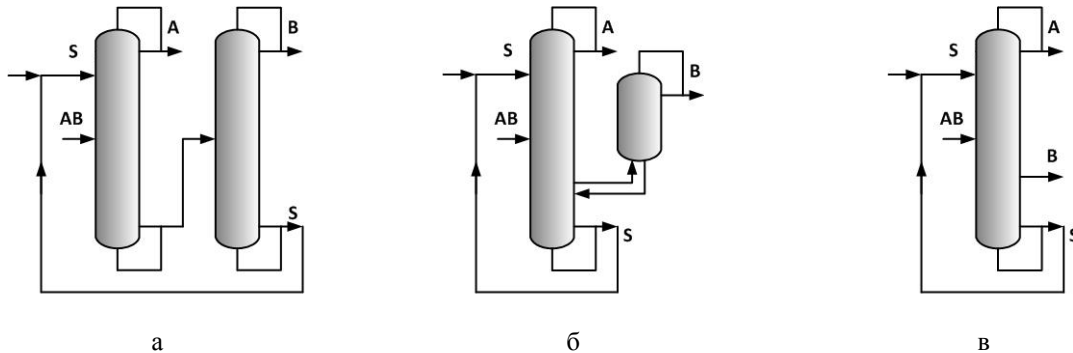


Рис. 3. Разделение бинарной азеотропной смеси экстрактивной ректификацией с тяжелолетучим агентом по традиционной схеме (а), в комплексе с частично связанными тепловыми и материальными потоками (б), в сложной колонне с боковым отбором (в). А, В – компоненты исходной смеси, S – экстрактивный агент, В – боковой отбор в паровой фазе.

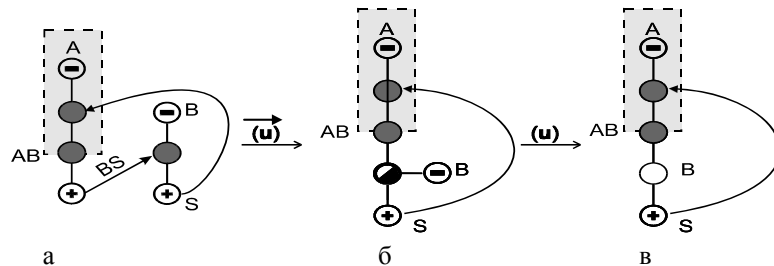


Рис. 4. Графы схем (рис. 1) прообраза (а) и образов (б, в) при ЭР с тяжелокипящим разделяющим агентом; ● — питание (вход); ⊖ — отбор (выход) с отводом тепла; ⊕ — отбор (выход) с подводом тепла; ○ — отбор (выход) без подвода или отвода тепла; ● — вершина, не обладающая свойством входа или выхода.

Аналогичными преобразованиями могут быть получены и комплексы ЭР при использовании легколетучего ЭА.

Авторами [56, 57] с применением данного алгоритма были синтезированы схемы ЭР, включающие сложные колонны с боковыми секциями и отборами, для трехкомпонентных азеотропных смесей с различными портретами парожидкостного равновесия.

На основе предложенных в [51–57] алгоритмов синтеза схем ректификации был разработан формализованный метод генерации последних как для n -компонентных зеотропных смесей [58], так и для многокомпонентных смесей с одним бинарным азеотропом [59]. Данные методы базируются на применении специальных матричных представлений схем ректификации и ориентированы на последующую разработку соответствующих компьютерных программ.

Первые публикации, касающиеся применения комплексов с ЧСТМП в процессах ЭР, появились в начале 2000-х гг. Несколько раньше в [60] была рассмотрена экстрактивная

ректификация смеси этанол-вода с этиленгликолем (ЭГ) в одной сложной колонне с боковым отбором (рис. 3в), где в дистилляте отбирается этанол, в качестве кубового потока – ЭГ, а вода отводится в виде бокового потока в паровой фазе. Расчеты авторов [60] показали, что энергозатраты в кубе такой колонны на 9% ниже по сравнению с суммарным энергопотреблением колонн классической двухколонной схемы ЭР (рис. 3 а.), однако качество продуктовых потоков при этом снизилось (этанол – с 99.94 до 99.71% мол., воды – с 99.7 до 99.27% мол.). Кроме того, в рассматриваемом случае, соотношение потоков исходная смесь:ЭА относительно невелико и составляет 1:0.6, что редко встречается в промышленной практике. При больших удельных расходах ЭА содержание его в продукте, отбираемом в виде бокового потока, увеличится. Поэтому более целесообразно проводить экстрактивную ректификацию не в колонне с боковым отбором, а в колонне с боковой укрепляющей секцией (рис. 3б), которая будет обеспечивать очистку целевого компонента от примесей ЭА.

Именно такой вариант организации процесса ЭР смеси этанол-вода предложен нами в [61], что позволило получить продуктовые потоки такого же качества, как в двухколонной схеме, рассмотренной в работе [60]. При этом энергопотребление в кубе комплекса с ЧСТМП на 20.1% ниже по сравнению с энергетическими затратами в кипятильнике сложной колонны с боковым отбором, рассмотренной авторами [60], при одинаковом количестве и составе исходной смеси и удельном расходе ЭГ.

Ранее, в 2002 г., аналогичный способ проведения процесса ЭР был рекомендован нами для смеси ацетон-хлороформ (ЭА – диметилформамид) [62], что обеспечило снижение энергозатрат на разделение по сравнению с двухколонной схемой на 28.5% при одинаковом качестве продуктов и удельном расходе ДМФА.

В [63] рассмотрено применение сложной колонны с боковой секцией в процессе выделения 1,3-бутадиена из смеси, образующейся при дегидрировании C_4 фракции и содержащей бутан, бутен-1, 1,3-бутадиен и винилацетилен. Используемая в настоящее время двухступенчатая схема ЭР этой смеси, представлена на рис. 5а. Авторы [63] предложили исключить из нее колонну регенерации 2, поскольку ацетонитрил вновь применяется в экстрактивной колонне 3 и, по их мнению, нет необходимости его выделять и при этом затрачивать энергию

на испарение и конденсацию 1,3-бутадиена. В схеме, приведенной на рис. 5б, бутан-бутеновая фракция выделяется в дистилляте экстрактивной колонны 1, а 1,3-бутадиен – в дистилляте экстрактивной колонны 2, которая «термически» связана потоками жидкости SL_1 и SL_2 с боковой колонной 3, где в качестве верхнего продукта отбирают винилацетилен. Ацетонитрил, выделяемый в кубе колонны 2, после охлаждения возвращают на орошение колонн 1 и 2. Однако оказалось, что в такой схеме существенно возрастает поток жидкости в нижней части экстрактивной колонны 2, что отрицательно влияет на эффективность работы массообменных устройств и снижает производительность по 1,3-бутадиену. Для решения этой проблемы авторами [63] было предложено не возвращать поток жидкости SL_2 из боковой колонны 3 в экстрактивную колонну 2, а отбирать его снизу боковой колонны и возвращать в рецикл, поскольку данный поток содержит, в основном, ацетонитрил (схема на рисунке 5в). В данной схеме отсутствует термическое связывание аппаратов 2 и 3, что существенно упрощает управление установкой. Как показали расчеты авторов [63], энергопотребление схем, представленных на рисунках 5б и 5в, примерно на 17% меньше энергопотребления традиционной схемы экстрактивной ректификации 1,3-бутадиена (рис. 5а).

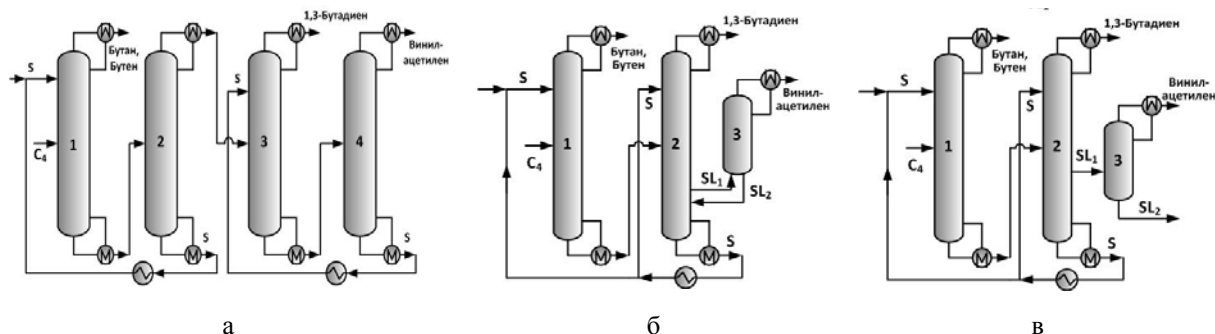


Рис. 5. Схемы выделения 1,3-бутадиена экстрактивной ректификацией с ацетонитрилом [63].

Один из широко известных промышленных процессов экстрактивной ректификации – выделение ароматических углеводородов из фракций риформинга и пиролиза с применением *n*-формилморфолина. Традиционная схема включает две колонны – колонну ЭР, дистиллятом которой являются неароматические углеводороды, а кубовым продуктом – смесь ароматических углеводородов и экстрактивного агента, и отпарную колонну, в которой происходит отделение ароматики от растворителя. Немецкой компанией Uhde [64] предложено проводить данный процесс в комплексе с частично связанными тепловыми и материальными потоками, который конструктивно представляет собой колонну с перегородкой

(рис. 6). В этой колонне ароматические углеводороды извлекаются из газообразного сырья *n*-формилморфолином во 2-ом слое насадки. Остаточные неароматические углеводороды отпариваются парами ароматических углеводородов в 3-ем слое. В 1-ом слое насадки следы ЭА за счет флегмирования отмываются от неароматических углеводородов, а в 4-ом слое – от ароматических. Между 3-им и 4-ым слоями насадки расположена перегородка, разделяющая эту секцию колонны на две камеры, камера 4-го слоя насадки закрыта сверху. Смесь ароматики и ЭА, покидающая эти две камеры, поступает в 5-ый слой насадки, где происходит ее разделение. Регенерированный *n*-формилморфолин подается обратно в верхнюю часть колонны.

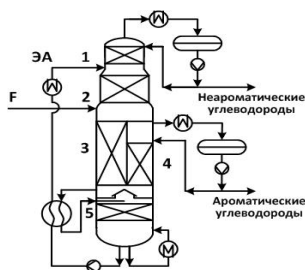


Рис. 6. Одноколонный процесс MorphyLane компании Uhde [64].

В октябре 2004 г. в Гельзенкирхене (Германия) на заводе компании «ARAL Aromatics GmbH» была пущена в эксплуатацию одноколонная установка выделения толуола с чистотой более 99.99% мас. из фракции глубоко гидрированного сырого бензола. Производительность установки по толуолу 30000 т/год, колонна отличается простотой обслуживания даже в условиях изменения состава сырья и качества получаемого продукта.

В [45] предложены схемы ЭР смеси этанол-вода с этиленгликолем, включающие комплексы с частично и полностью связанными тепловыми и материальными потоками (рис. 7б, в), и проведено их сопоставление по критерию энергетических затрат со схемой из двухотборных колонн, представленной на рис. 7а.

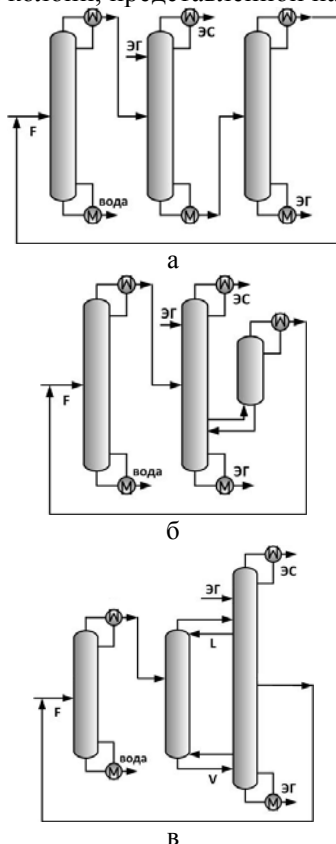


Рис. 7. Схемы экстрактивной ректификации смеси этанол-вода с ЭГ, предложенные в [45].

Первая колонна во всех трех схемах одинакова и предназначена для выделения в дистилляте смеси этанол-вода азеотропного

состава, а в кубе – практически чистой воды. В колонне ЭР в схеме на рис. 7а в виде дистиллята отбирается этанол с концентрацией 99.5% мас., а в виде нижнего продукта – трехкомпонентная смесь этанол-вода-ЭГ, разделяемая в третьей колонне на ЭГ и фракцию этанол-вода, которая возвращается в первую колонну. В схеме на рис. 7б этанол выделяется в дистилляте основной колонны комплекса с ЧСТМП, а ЭГ – в кубовом потоке. Дистиллят боковой секции, представляющий собой смесь этанола и воды, возвращается в первую колонну схемы. В схеме на рис. 7в выделение этанола и ЭГ заданного качества осуществляется, соответственно, в дистилляте и в кубе третьей колонны, которая термически связана потоками жидкости и пара со второй колонной. Смесь этанола и воды отбирается в виде бокового потока из третьей колонны и рецикл направляется в первую. Расчеты авторов [45], выполненные на 100 кмоль/ч смеси этанол-вода с содержанием спирта 10% мол., показали, что энергозатраты в кипятильниках колонн для схемы на рис. 7б на 7.87% выше, а для схемы на рис. 7в на 24.22% ниже по сравнению со схемой из двухотборных колонн (рис. 7а). Расход ЭГ во всех трех схемах составлял 20 кмоль/ч. Для комплексов с частично и полностью связанными тепловыми и материальными потоками проводилась оптимизация количества парового потока, отбираемого в боковую секцию (в первом случае), и количеств потоков пара и жидкости, связывающих колонны 2 и 3 в схеме на рис. 7в. При этом не ясно, выполнялась ли оптимизация схемы из двухотборных колонн, какова эффективность колонн в рассматриваемых схемах? Также в работе [45] отсутствует сопоставление предлагаемых вариантов разделения с традиционным двухколонным комплексом ЭР, поэтому вопрос о целесообразности их практической реализации остается открытым.

В [65] проведено сопоставление традиционного двухколонного комплекса ЭР (рис. 3а) и комплекса с частично связанными тепловыми и материальными потоками (рис. 3б) для трех бинарных смесей: тетрагидрофуран-вода (ЭА 1,2-пропандиол), ацетон-метанол (ЭА диметилсульфоксид), *n*-гептан-толуол (ЭА анилин). В качестве критериев сравнения авторы использовали суммарные энергетические затраты в кипятильниках колонн, экономический критерий ТАС, термодинамическую эффективность и количество выбросов CO₂ в атмосферу. Расчеты показали, что по всем рассматриваемым критериям комплексы с ЧСТМП превосходят двухколонные схемы ЭР исследуемых смесей и обеспечивают снижение энергозатрат на 20–30% и выбросов CO₂ на 24–30%. Следует отметить, что при моделировании комплексов ЭР

смеси ацетон-метанол авторы [65] задавали давление в колоннах экстрактивной ректификации, регенерации и в сложной колонне с боковой секцией 1.36, 1 и 1.36 атм, соответственно, при этом температура в кипятильниках колонн превышала 150°C. Как известно, в этих условиях происходит термическое разложение ДМСО, поэтому полученные результаты, на наш взгляд, не вполне корректны.

В работе [8] экстрактивную ректификацию смеси этилацетат (ЭАц) – этанол (ЭС) с диметилсульфоксидом (ДМСО) предложено проводить в комплексе с ЧСТМП, структура которого представлена на рис. 8. В этом комплексе некоторое количество парового потока из колонны регенерации подается в нижнюю часть экстрактивной колонны, из которой в обратном направлении возвращается поток жидкости. Как было показано, в [66] по структуре потоков он полностью идентичен сложной колонне с боковой укрепляющей секцией (рис. 3б).

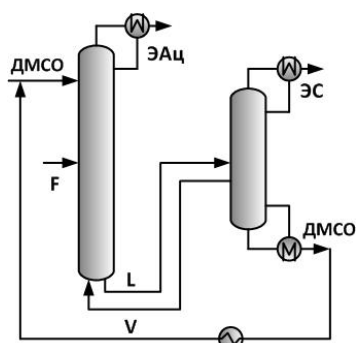


Рис. 8. Комплекс с частично связанными потоками для ЭР смеси этилацетат-этанол с ДМСО [8].

Авторами [8] по экономическому критерию ТАС проведена оптимизация комплекса с ЧСТМП и классической двухколонной схемы ЭР, в результате которой было определено число тарелок в колоннах, положение тарелок подачи питания и экстрактивного агента, расход ЭА, соотношение потоков пара и жидкости, связывающих колонны ЭР и регенерации в комплексе с ЧСТМП. Выявлено, что энергозатраты в кубе комплекса со связанными потоками на 4.7% меньше, чем суммарное энергопотребление в кипятильниках колонн традиционной схемы, однако ТАС при этом возрастают на 2.4%. Необходимо отметить, что авторы [8] совершили такую же ошибку, что и авторы [65], т.е. выполняли расчет колонн комплексов экстрактивной ректификации с ДМСО при нормальном атмосферном давлении, при этом температуры в кипятильниках экстрактивной колонны и колонны регенерации составляли 138.2 и 188.8°C, соответственно.

Мы провели сопоставление энергопотребления двухколонной схемы ЭР данной

смеси и комплекса с ЧСТМП при давлении 30 кПа [67]. В этом случае температура в кубах колонн не превышает 150°C, а в конденсаторах – не опускается ниже 40°C, что позволит использовать для конденсации обратную воду. Сопоставление схем осуществлялось при оптимальных для каждой из них значениях рабочих параметров. Критерий оптимизации – минимум энергозатрат в кипятильниках колонн. Оптимизируемыми параметрами являлись: удельный расход экстрактивного агента, положение тарелок подачи питания и экстрактивного агента. Для комплекса с ЧСТМП дополнительно оптимизировали положение тарелки отбора в боковую секцию и его количество. Кроме того, для двухколонного комплекса было определено оптимальное число тарелок в колоннах ЭР и регенерации, которое составило 30 и 10 теоретических тарелок, соответственно. Эффективность основной колонны комплекса с ЧСТМП приняли равной 34 теоретических тарелок, а боковой секции – 6 теоретических тарелок. Качество продуктов задавали равным для ЭАц – 99.5% мас., для этанола – 99.99% мас., для ДМСО – 99.9% мас. Расчеты показали, что при давлении 30 кПа энергопотребление комплекса с ЧСТМП на 2.4% меньше по сравнению с двухколонной схемой. Таким образом, при пониженном давлении разница между энергоемкостью разделения в двухколонном комплексе и в комплексе с ЧСТМП становится еще менее ощутимой, чем при давлении 101.3 кПа. Возможно, это связано с тем, что при давлении 30 кПа существенно облегчается разделение как исходной азеотропной смеси ЭАц-ЭС, так и смеси ЭС-ДМСО.

Как видно из приведенных выше примеров, энергоэффективность комплексов с ЧСТМП в процессах экстрактивной ректификации различных смесей существенно отличается: снижение энергозатрат на разделение может быть небольшим (~2.4%), как при ЭР смеси этилацетат-этанол с ДМСО, а может достигать 20–30%, как при разделении смеси ацетон-хлороформ с ДМФА и др. Нами были проведены систематические исследования с целью выявления причин столь значительного диапазона изменения данного показателя, в ходе которых изучалось влияние на его величину состава исходной смеси, типа азеотропа и применяемого экстрактивного агента. К настоящему времени проведена оценка эффективности применения комплексов с ЧСТМП в процессах экстрактивной ректификации семи бинарных смесей, две из которых имеют азеотроп с максимумом температуры кипения, а пять – с минимумом (см. табл. 1). Следует отметить, что во всех приведенных в табл. 1 примерах сопоставление традиционного двухколонного комп-

лекса ЭР и комплекса с ЧСТМП осуществлялось по критерию энергозатрат в кипя-

тильниках колонн при оптимальных для каждого из них значениях рабочих параметров.

Таблица 1. Энергетическая эффективность применения комплексов с ЧСТМП в процессах ЭР бинарных смесей

№	Смесь	Тип азеотропа	ЭА	Основные результаты
1	Ацетон-хлороформ	отрицательный	ДМФА	Рассмотрена ЭР смеси 5 составов с концентрацией ацетона 22, 40, 50, 60, 82.9% мас. Снижение энергозатрат на разделение за счет применения комплекса с ЧСТМП 25.9–32.2% [33].
2	Ацетон-метанол	положительный	ДМФА	Рассмотрена ЭР смеси 5 составов с концентрацией ацетона 20, 40, 50, 60, 86.3% мас. Снижение энергозатрат на разделение за счет применения комплекса с ЧСТМП 9.8–16.0% [34].
3	Ацетон-метанол	положительный	вода	Рассмотрена ЭР смеси 5 составов с концентрацией ацетона 20, 40, 50, 60, 86.3% мас. Снижение энергозатрат на разделение за счет применения комплекса с ЧСТМП 11.2–19.6% [68].
4	Аллиловый спирт (АС)-аллилацетат	положительный	ЭГ	Рассмотрена ЭР смеси 5 составов с концентрацией АС 20, 30, 50, 62.9, 80% мас. Снижение энергозатрат на разделение за счет применения комплекса с ЧСТМП 3.8–7.1% [69].
5	Изобутиловый спирт (ИБС)-изобутилацетат	положительный	БП*	Рассмотрена ЭР смеси 4-х составов с концентрацией ИБС 20, 41, 60, 78.3% мас. Снижение энергозатрат на разделение за счет применения комплекса с ЧСТМП 10.6–24.4% [35].
6	Изобутиловый спирт-изобутилацетат	положительный	ДМФА	Для смеси с концентрацией ИБС 41% мас. снижение энергозатрат на разделение за счет применения комплекса с ЧСТМП 29.2% [70].
7	Метилацетат (МАц)-метанол	положительный	ЭГ	Для смеси с концентрацией МАц 77.9% мас. снижение энергозатрат на разделение за счет применения комплекса с ЧСТМП 1.4% [67].
8	Этилацетат-этанол	положительный	ДМСО, ПГ**	Для смеси с концентрацией ЭАц 77.8% мас. снижение энергозатрат на разделение за счет применения комплекса с ЧСТМП 2.4 и 2.7% при ЭР с ДМСО и ПГ, соответственно [67].
9	Метилацетат-хлороформ	отрицательный	ДМФА, ЭГ, ДМСО	Для смеси азеотропного состава снижение энергозатрат на разделение за счет применения комплекса с ЧСТМП 32.1%, 11.7% и 1.0% при ЭР с ДМФА, ЭГ и ДМСО, соответственно [71].

*БП – бутилпропионат, ПГ** – пропиленгликоль.

Исходя из полученных результатов, нами был сделан вывод, что эффективность применения комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками в процессах экстрактивной ректификации зависит от величины флегмового числа (R) в колонне регенерации традиционной схемы ЭР [67, 71]. Если R в указанном аппарате имеет небольшое значение, то и энергосбережение за счет проведения ЭР в комплексе с ЧСТМП будет незначительным. Например, при ЭР смесей метилацетат-хлороформ с ДМСО, метилацетат-метанол с ЭГ, этилацетат-этанол с ДМСО и ПГ, флегмовые числа в колонне регенерации имеют

значения 0.12, 0.18, 0.19, 0.40, соответственно. При этом снижение энергозатрат за счет применения комплекса с ЧСТМП составляет 1.0, 1.4, 2.4 и 2.7%, соответственно. При ЭР смесей ацетон-хлороформ с ДМФА, метилацетат-хлороформ с ДМФА и ацетон-метанол с водой R в колонне регенерации существенно выше (для азеотропного состава 3.6, 5.0 и 6.1, соответственно), и энергосбережение за счет комплекса с ЧСТМП достаточно ощутимо – 32.2, 32.1 и 19.6%, соответственно.

Анализ результатов оптимизации комплексов ЭР смесей, представленных в табл. 1, показал, что оптимальное положение тарелок

питания в экстрактивной колонне традиционной схемы и в основной колонне комплекса с частично связанными тепловыми и материальными потоками практически совпадает, флегмовые числа в экстрактивной колонне и в основной колонне имеют близкие значения. При этом R в боковой секции, существенно ниже, чем в колонне регенерации экстрактивного агента традиционной схемы. Очевидно, это связано с тем, что в боковую секцию поступает поток с высокой концентрацией целевого компонента (~80–90% мас.), а в колонну регенерации – его сильно разбавленная смесь с экстрактивным агентом (концентрация ЭА > 80% мас.). Оптимальный удельный расход ЭА для комплексов ЭР (двухколонного и с ЧСТМП) имеет практически равные значения для всех приведенных в табл. 1 примеров за исключением смеси ацетон-хлороформ. В последнем случае получение продуктов заданного качества возможно при меньшем (~ на 25%) расходе ДМФА, чем в двухколонной схеме. Снижение величины оптимального удельного расхода ЭА происходит за счет увеличения количества отбора в боковую секцию. Нами [55, 33] было высказано предположение, что это связано с тем, что, увеличивая отбор пара в боковую секцию, мы тем самым увеличиваем и поток жидкости, который возвращается из нее в основную колонну и играет роль дополнительной флегмы. Поскольку верхним продуктом основной колонны является ацетон, которому на фазовой диаграмме трехкомпонентной смеси ацетон-хлороформ-ДМФА соответствует особая точка типа неустойчивый узел, то, как было показано в работах [46, 48, 72], увеличение флегмового числа в этом случае повышает содержание целевого компонента в дистилляте и позволяет получать продукты заданного качества при меньшем расходе экстрактивного агента. Нами также было установлено, что зависимость энергозатрат в кубе экстрактивной колонны и в кубе сложной

колонны с боковой секцией от температуры ЭА имеет одинаковый характер (например, для смесей 1, 3, 9 из табл. 1 с ростом температуры разделяющего агента тепловая нагрузка в кипятильниках уменьшается, для смеси 4 зависимость с минимумом, а для смесей 2, 5, 6–8 зависимости от температуры практически нет). Температурные профили в укрепляющих и экстрактивных секциях данных колонн практически совпадают. Полученные результаты закономерны, поскольку, как отмечалось выше, алгоритм трансформации схем ЭР из двухотборных колонн в схемы, содержащие комплексы с ЧСТМП, предполагает сохранение в неизменном виде экстрактивной секции при переходе от схемы-прообраза к схеме-образу. Таким образом, результаты параметрической оптимизации экстрактивной колонны традиционной схемы могут служить хорошим начальным приближением при подборе оптимальных параметров работы сложной колонны с боковой секцией, что позволит существенно сократить объем и время проведения расчетов.

Практически все приведенные выше примеры использования комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками касались процессов ЭР бинарных смесей. В относительно небольшом числе работ проведена оценка их энергоэффективности в экстрактивной ректификации многокомпонентных смесей. В частности, нами [55] рассмотрена ЭР смеси ацетон-гексан-этанол с диметилсульфоксидом в трехколонной схеме из двухотборных колонн и в двухколонной схеме, включающей комплекс с ЧСТМП (рис. 9). Методом вычислительного эксперимента показано, что в рассматриваемом случае интеграция тепловых и материальных потоков обеспечивает относительно небольшое (на 4.0%) снижение энергетических затрат на разделение по сравнению со схемой из двухотборных колонн.

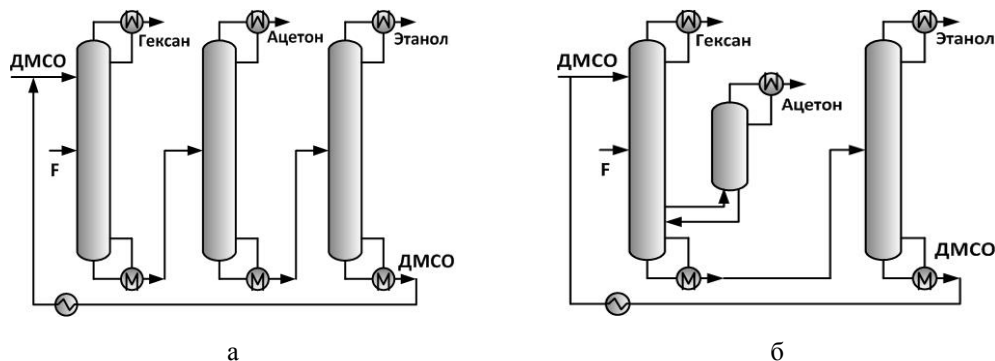


Рис. 9. ЭР смеси ацетон-гексан-этанол с диметилсульфоксидом в трехколонной схеме из двухотборных колонн (а) и в двухколонной схеме, включающей комплекс с ЧСТМП (б).

В работе [73] рассмотрено применение комплексов с ЧСТМП в схемах разделения смеси ацетон-хлороформ-*n*-бутанол-диметил-

формамид автоэкстрактивной ректификацией (АЭР) с последним. С использованием алгоритмов [50, 55–57] авторами синтезировано

6 схем АЭР данной смеси, состоящих из двухотборных колонн, и 6 схем, включающих сложные колонны с боковой секцией. Сравнение вариантов разделения по критерию суммарных энергетических затрат в кипятильниках колонн показало, что применение комплексов с ЧСТМП позволяет сократить энергопотребление на 9–15% по отношению к соответствующей схеме-прообразу из двухотборных колонн.

В [55, 73] рассмотрены схемы ЭР с ЧСТМП, в которых теплоинтеграцией охвачены только две колонны исходной схемы-прообраза. Вместе с тем, для трехкомпонентных смесей с применением алгоритмов [55–57] возможно получить структуры, в которых тепловыми и материальными потоками связаны три колонны. В этом случае комплекс с ЧСТМП представляет собой колонну с двумя боковыми секциями. Ряд таких схем получен авторами [53, 66, 74] для ЭР

смесей бензол-циклогексан-этилбензол (ЭА анилин), бензол-циклогексан-2,4-диметилпентан и бензол-циклогексан-толуол (ЭА анилин), метанол-*n*-пропилацетат-толуол (ЭА анилин), ацетон-хлороформ-*n*-бутанол (ЭА диметилформамид) и бензол-*n*-бутанол-этилбензол (ЭА анилин). Как следует из данных [53, 66, 74] в большинстве случаев именно такие комплексы характеризуются минимальными энергозатратами на разделение среди всего множества схем. Например, для смеси бензол-циклогексан-2,4-диметилпентан энергопотребление в кубе комплекса с ЧСТМП, представленного на рис. 10б, на 20.4% ниже по сравнению со схемой на рис.10а, которая обладает наименьшим энергопотреблением среди схем из двухотборных колонн [74]. Следует отметить, что схема на рис.10б с двухзональной подачей ЭА в комплекс ЭР с ЧСТМП является достаточно нетривиальным технологическим решением.

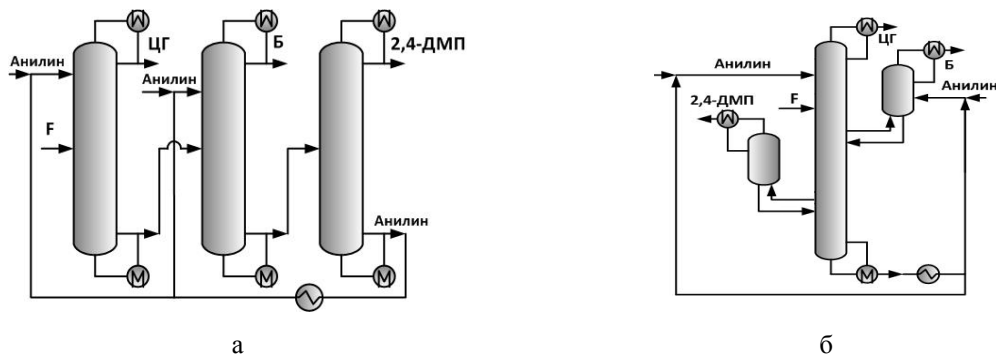


Рис. 10. ЭР смеси бензол (Б) – циклогексан (ЦГ) – 2,4-диметилпентан (2,4-ДМП) в схеме из двухотборных колонн (а) и в одной сложной колонне с двумя боковыми секциями (б) [74].

Значительный интерес представляет вопрос энергетической эффективности схем ректификации разных классов в зависимости от состава разделяемой смеси. Ранее для зеотропных смесей было показано, что в концентрационном симплексе исходных составов существуют области, в каждой из которых единственная технологическая схема, причем при ректификации в простых двухсекционных колоннах число таких областей совпадает с числом схем [75, 76]. Как отмечалось выше, автором [53] показано, что это положение справедливо и для схем ЭР смеси циклогексан-бензол-этилбензол (ЭА анилин), состоящих из двухотборных колонн.

Как следует из данных [33–35, 68, 69], при ЭР бинарных смесей комплекс с ЧСТМП характеризуется меньшим энергопотреблением по сравнению с классической двухколонной схемой во всей области исходных составов.

Автором [66] проведены исследования по выявлению закономерностей, касающихся геометрии и топологии областей оптимальности схем ЭР разных классов в симплексе исходных

составов питания для трех трехкомпонентных смесей: метанол-*n*-пропилацетат-толуол (ЭА анилин), ацетон-хлороформ-*n*-бутанол (ЭА диметилформамид) и бензол-*n*-бутанол-этилбензол (ЭА анилин). Было установлено, что не все схемы имеют области оптимальности в концентрационном симплексе, причем это касается как схем из двухотборных колонн, так и схем, включающих комплексы с ЧСТМП. При этом возможна ситуация, когда для схемы-прообраза область оптимальности отсутствует, а для ее образов – существует. По мере увеличения степени теплоинтеграции области оптимальности части схем могут исчезать, что приводит к изменению размеров областей оптимальности оставшихся схем. Вместе с тем, если в симплексе исходных составов питания присутствуют области оптимальности как схемы-образа, так и ее прообраза, то отмечается преобладание в их размерах и локализации. Для всех исследованных смесей наименьшими энергозатратами характеризуются комплексы ЭР с максимальной степенью теплоинтеграции (одна сложная колонна с двумя боковыми секциями). Снижение энергопотребления составляет 14–

36.6% по сравнению со схемами из двухотборных колонн.

Таким образом, рассмотрены основные подходы к созданию энергосберегающих схем ЭР. Ряд из них – выбор эффективных разделяющих агентов, параметрическая и структурная оптимизация схем из двухотборных колонн – используются достаточно давно и успешно. Специальные приемы снижения энергопотребления (теплообмен между конденсирующимися и испаряющимися потоками различных ректификационных колонн; методы, соче-

тающие принцип «теплового насоса» и ступенчатый подвод тепла и холода по высоте колонны) применяются редко. Относительно новое направление энергосбережения в ЭР – проведение процесса в комплексах с частично связанными тепловыми и материальными потоками, что в ряде случаев позволяет сократить энергозатраты на разделение до 30% по сравнению со схемами из двухотборных колонн. По всей видимости, максимальную экономию энергоресурсов обеспечит комплексное применение всех рассмотренных подходов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гайле А.А., Сомов В.Е. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа. – СПб.: Химиздат, 2012. 376 с.
2. Павлов С.Ю. Выделение и очистка мономеров для синтетического каучука. – Л.: Химия, 1987. 232 с.
3. Meirelles A., Weiss S., Herfurth, H. Ethanol dehydration by extractive distillation // J. Chem. Tech. Biotechnol. 1992. V. 53. P. 181–188.
4. Arifin Saiful, Chien I-Lung. Design and control of an isopropyl alcohol dehydration process via extractive distillation using dimethyl sulfoxide as an entrainer // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. № 3. P. 790–803.
5. Luyben W.L. Comparison of pressure-swing distillation and extractive distillation methods for methanol-recovery systems in the TAME reactive-distillation process // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. № 15. P. 5715–5725.
6. Muñoz R., Montón J.B., Burguet M.C. Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and optimization // Separation & Purification Technology. 2006. V. 50. P. 175–183.
7. Luyben W.L. Comparison of extractive distillation and pressure-swing distillation for acetone-methanol separation // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. № 8. P. 2696–2707.
8. San-Jang Wang, Hsiao-Ping Huang, Cheng-Ching Yu. Plantwide design of transesterification reactive distillation to co-generate ethyl acetate and *n*-butanol // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. № 2. P. 750–760.
9. Инютин С.М., Комарова Л.Ф., Гарбер Ю.Н. Автоматизированная система поиска разделяющего агента // Теор. основы хим. технологии. 1984. Т. 18. № 1. С. 102–104.
10. Алиев А.М. Выбор растворителей для разделения азеотропных систем и смесей близкотекущих веществ // Теор. основы хим. технологии. 1986. Т. 20. № 5. С. 678–682.
11. Пирог Л.А., Павленко Т.Г., Фролова А.К., Розенкевич С.Л., Тимофеев В.С. Оценка взаимосвязи селективности растворителей со свойствами индивидуальных компонентов / Деп. в ОНИИТЭХИМ 20.08.87, № 871-ХП-87. 25 с.
12. Пирог Л.А., Фролова А.К., Павленко Т.Г., Тимофеев В.С. Использование теплот смешения жидкостей для выбора и оценки селективности разделяющих агентов / Деп. в ОНИИТЭХИМ 20.08.87, № 869-ХП-87. 10 с.
13. Gmehling J., Möllmann C. Synthesis of distillation process using thermodynamic models and the Dortmund data bank // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. № 8. P. 3112–3123.
14. Lladosa E., Monton J.B., Burguet M.C., Muñoz R. Phase equilibria involved in extractive distillation of dipropyl ether+1-propyl alcohol using 2-ethoxyethanol as entrainer // Fluid Phase Equilibria. 2007. V. 255. P. 62–69.
15. Kossack S., Kraemer K., Gani R., Marquardt W. A systematic synthesis framework for extractive distillation processes // Chem. Eng. Res. & Design. 2008. V. 86. P. 781–792.
16. Songlin Xu, Huiyuan Wang. A new entrainer for separation of tetrahydrofuran-water azeotropic mixture by extractive distillation // Chem. Eng. & Processing. 2006. V. 45. № 11. P. 954–958.
17. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Бушина Д.И. Ректификация азеотропных бинарных смесей с экстрактивным агентом // Теор. основы хим. технологии. 2008. Т. 2. № 5. С. 521–530.
18. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Челюскина Т.В. Подбор экстрактивных агентов при разделении биазеотропных бинарных смесей экстрактивной ректификацией // Теор. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. № 6. С. 648–657.

19. Раева В.М., Себякин А.Ю., Сазонова А.Ю., Фролкова А.К. Выбор потенциальных разделяющих агентов для экстрактивной ректификации смеси циклогексан–бензол // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 1. С. 43–53.
20. Раева В.М., Сазонова А.Ю., Себякин А.Ю., Кудрявцева Д.Ю. Критерий выбора потенциальных разделяющих агентов экстрактивной ректификации // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 7. № 4. С. 20–27.
21. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. – Л.: Химия, 1971. 439 с.
22. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. – М.: Гуманитар. изд. центр ВЛАДОС, 2010. 192 с.
23. Zhigang Lei, Chengyue Li, Biaohua Chen. Extractive distillation: A review // Separation & Purification Rev. 2003. V. 32. № 2. P. 121–213.
24. Челюскина Т.В. Теоретические основы ректификационного разделения биазеотропных смесей : автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – М., 2011. 48 с.
25. Knight W., Doherty M.F. Optimal design and synthesis of homogeneous azeotropic distillation sequences // Ind. Eng. Chem. Res. 1989. V.28. № 5. P. 564–572.
26. Hilal N., Yousef G., Langston P. The reduction of extractive agent in extractive distillation and auto-extractive distillation // Chem. Eng. & Processing. 2001. V. 41. P. 673–679.
27. Langston P., Hilal N., Shingfield S., Webb S. Simulation and optimization of extractive distillation with water as solvent // Chem. Eng. & Processing. 2005. V. 44. P. 345–351.
28. Gil I.D., Botia D.C., Ortiz P., Sanchez O.F. Extractive distillation of acetone/methanol mixture using water as entrainer // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. P. 4858–4865.
29. Wang Q., Yu B., Xu Ch. Design and control of distillation system for methylal/methanol separation. Part 1: Extractive distillation using DMF as an entrainer // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. P. 1281–1292.
30. Emhamed A.M., Czuczai B., Rev E., Lelkes Z. Analysis of extractive distillation with mathematical programming // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 9983–9995.
31. Garcia-Herreros P., Gomez J.M., Gil I.D., Rodrigues G. Optimization of the design and operation of an extractive distillation system for the production of fuel grade ethanol using glycerol as entrainer // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V.50. P. 3977–3985.
32. Фролкова А.К., Хахин Л.А. Энтропийная оценка ректификации бинарных смесей при различных вариантах расчета процесса // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 2. С. 53–61.
33. Анохина Е.А., Долматов Б.Б., Тимошенко А.В. Энергетическая эффективность экстрактивной ректификации смеси ацетон–хлороформ в сложной колонне с боковой секцией // Хим. технология. 2008. № 8. С. 402–407.
34. Анохина Е.А., Панкова И.А., Тимошенко А.В. Исследование эффективности применения сложных колонн с боковой укрепляющей секцией для экстрактивной ректификации смеси ацетон–метанол различного исходного состава // Хим. промышленность сегодня. 2009. № 3. С. 44–49.
35. Анохина Е.А., Рудаков Д.Г., Тимошенко А.В. Энергетическая эффективность экстрактивной ректификации смеси изобутиловый спирт – изобутилацетат в зависимости от состава питания // Хим. технология. 2010. № 9. С. 549–556.
36. Knapp J.P., Doherty M.F. Thermal integration of homogeneous azeotropic distillation sequences // AIChE J. 1990. V. 36. № 7. P. 969–984.
37. Петлюк В.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. – М.: Химия, 1983. 303 с.
38. Batista E., Meirelles A. Simulation and thermal integration SRV in extractive distillation column // J. Chem. Eng. Jpn. 1997. V. 30. № 1. P. 45–51.
39. Петлюк Ф.Б., Платонов В.М., Аветьян В.С. Оптимальные схемы ректификации многокомпонентных смесей // Хим. промышленность. 1966. № 11. С. 65–69.
40. Тимошенко А.В., Тимофеев В.С., Паткина О.Д. Оптимальные по энергозатратам схемы ректификации смесей бензола и алкилбензолов // Хим. промышленность. 1998. № 4. С. 41–44.
41. Буев Д.Л., Тимошенко А.В. Оптимальные схемы разделения синтетических жирных кислот C₅–C₂₀ // Хим. промышленность. 2000. № 5. С. 24–27.
42. Тимошенко А.В., Глушаченкова Е.А., Осипова Т.А. Выбор оптимальной структуры блока разделения C₄–C₆ углеводородов газифракционирующих установок // Хим. промышленность. 1999. № 2. С. 49–52.
43. Manan Z.A., Banares-Alcantara R. A new catalog of the most promising separation sequences for homogeneous azeotropic mixtures. I. Systems without boundary crossing // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. P. 5795–5809.
44. Guanghong Li, Peng Bai. New operation strategy for separation of ethanol-water by extractive distillation // Ind. & Chem. Eng. Res. 2012. V. 51. P. 2723–2729.

45. Hernández S. Analysis of energy-efficient complex distillation options to purify bioethanol // Chem. Eng. Technol. 2008. V. 31. № 4. P. 597–603.
46. Пирог Л.А. Оценка эффективности агентов при разделении неидеальных смесей экстрактивной ректификацией : дис. ... канд. техн. наук. – М., 1987. 204 с.
47. Бенюнес Хассиба. Закономерности разделения азеотропных смесей в присутствии селективных разделяющих агентов : дис. ... канд. техн. наук. – М., 2002. 185 с.
48. Фролкова А.К. Разработка технологических схем разделения полиазеотропных смесей с использованием автоэкстрактивной ректификацией : дис. ... канд. техн. наук. – М., 1980.
49. Бенюнес Хассиба, Раева В.М., Фролкова А.К. Особенности разделения многокомпонентных смесей в присутствии селективных растворителей / Сб. тезисов докладов VII Междунар. научно-техн. конф. «Наукоемкие химические технологии-2001» – 2-я школа молодых ученых. Ярославль, 2001. С. 35–37.
50. Иванова Л.В., Тимошенко А.В., Тимофеев В.С. Синтез схем экстрактивной ректификации азеотропных смесей // Теор. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 1. С. 19–26.
51. Тимошенко А.В., Серафимов Л.А. Стратегия синтеза множества схем необратимой ректификации зеотропных смесей. // Теор. основы хим. технологии. 2001. Т. 35. № 6. С. 603–609.
52. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 8. С. 1351–1365.
53. Иванова Л.В. Разработка термодинамически эффективных схем ректификации многокомпонентных промышленных смесей : дис. ... канд. техн. наук. – М., 2005. 166 с.
54. Тимошенко А.В., Паткина О.Д., Серафимов Л.А. Синтез технологических схем ректификации, включающих сложные колонны // Хим. технология. 2001. № 6. С. 36–43.
55. Анохина Е.А. Разработка энергосберегающих технологий экстрактивной ректификации, включающих сложные колонны с боковой секцией : дис. ... канд. техн. наук. – М., 2004. 317 с.
56. Тимошенко А.В., Анохина Е.А., Иванова Л.В. Комплексы экстрактивной ректификации, включающие сложные колонны с частично связанными тепловыми и материальными потоками // Теор. основы хим. технологии. 2005. Т. 39. № 5. С. 491–498.
57. Тимошенко А.В., Моргунов А.В., Анохина Е.А. Синтез схем экстрактивной ректификации азеотропных смесей в комплексах колонн с частично связанными тепловыми и материальными потоками // Теор. основы хим. технологии. 2007. Т. 41. № 6. С. 649–654.
58. Скворцова М.И., Тимошенко А.В., Рудаков Д.Г. Синтез технологических схем ректификации с частично связанными тепловыми и материальными потоками: зеотропные смеси // Теор. основы хим. технологии. 2011. Т. 45. № 1. С. 98–107.
59. Скворцова М.И., Тимошенко А.В., Рудаков Д.Г. Синтез технологических схем экстрактивной ректификации с частично связанными тепловыми и материальными потоками // Теор. основы хим. технологии. 2011. Т. 45. № 6. С. 653–668.
60. Brito R.R., Maciel M.R.W., Meirelles A.A. New extractive distillation configuration for separating binary azeotropic mixtures / Materials of the First European Congress on Chemical Engineering. – Florence, Italy. May 4–7, 1997. V. 2. P. 1333–1336.
61. Анохина Е.А., Тимошенко А.В., Григорьева А.А. Способ обезвоживания этанола экстрактивной ректификацией с этиленгликолем : пат. 2454261 Российская Федерация. № 2009118124; заявл. 14.05.2009; опубл. 27.06.2012, Бюл. № 18, 5 с.
62. Тимошенко А.В., Анохина Е.А., Тимофеев В.С. Способ разделения смеси ацетон-хлороформ азеотропного состава экстрактивной ректификацией : пат. 2207896 Российская Федерация. № 2002107039; заявл. 21.03.2002; опубл. 10.07.2003, Бюл. № 19. 4 с.
63. Lei Z.G., Zhou R.Q., Duan Z.T. Process improvement on separating C4 by extractive distillation // Chem. Eng. J. 2002. V. 85. P. 379–386.
64. www.uhde.biz.
65. Gutiérrez-Guerra R., Segovia Hernández J.G., Hernández S. Reducing energy consumption and CO₂ emissions in extractive distillation // Chem. Eng. Res. & Design. 2009. V. 87. P. 145–152.
66. Долматов Б.Б. Области оптимальности исходных составов при экстрактивной ректификации : дис. ... канд. техн. наук. – М., 2009. 205 с.
67. Рудаков Д.Г., Анохина Е.А., Тимошенко А.В. Энергоэффективность комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками в экстрактивной ректификации // Хим. технология. 2013. Т. 14. № 3. С. 163–171.
68. Анохина Е.А., Сидорова Ю.И., Тимошенко А.В. Экстрактивная ректификация смеси ацетон – метанол с водой в комплексе с частично связанными тепловыми и материальными потоками // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 5. С. 118–124.
69. Анохина Е.А., Тимошенко А.В., Новикова Е.Н. Влияние состава исходной смеси на

энергетическую эффективность комплексов со связанными тепловыми и материальными потоками в экстрактивной ректификации смеси аллиловый спирт–аллилацетат / Материалы конф. РХТУ им. Д.И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности». Москва, 2006. С. 41–42.

70. Анохина Е.А., Рудаков Д.Г., Тимошенко А.В. Экстрактивная ректификация смеси изобутиловый спирт – изобутилацетат с диметилформамидом // Хим. технология. 2011. Т. 12. № 10. С. 627–633.

71. Анохина Е.А., Шлейникова Е.Л., Тимошенко А.В. Энергоэффективность комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками в экстрактивной ректификации смеси метилацетат – хлороформ в зависимости от применяемого экстрактивного агента // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 2. С. 18–25.

72. Павленко Т.Г., Фролова А.К., Ханина Е.П., Перфильева А.С., Тимофеев В.С. О роли флегмы в процессах экстрактивной и автоэкстрактивной ректификации // В сб. «Основной органический синтез и нефтехимия». – Ярославль: ЯПИ. Вып. 19. 1983. С. 76.

73. Иванова Л.В., Прохоренкова Н.М., Суркова Е.А., Моргунов А.В., Тимошенко А.В., Тимофеев В.С. Энергосберегающие технологии автоэкстрактивной ректификации смеси ацетон–хлороформ–*n*-бутанол–диметилформамид // Теор. основы хим. технологии. 2006. Т. 40. № 6. С. 621–627.

74. Моргунов А.В. Разработка энергосберегающих схем экстрактивной ректификации, содержащих комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками : дис. ... канд. техн. наук. – М., 2009. 191 с.

75. Береговых В.В., Корабельников М.М., Серафимов Л.А. Выбор оптимальной технологической схемы ректификации тройных зеотропных смесей // Хим.-фарм. журн. 1984. № 3. С. 350–354.

76. Береговых В.В., Корабельников М.М., Серафимов Л.А. Стратегия синтеза и анализа технологических схем ректификации // Хим.-фарм. журн. 1985. № 3. С. 202–206.

ENERGY SAVING IN EXTRACTIVE DISTILLATION

E.A. Anokhina[@]

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: anokhina.ea@mail.ru

The basic approaches are considered to the creation of energy efficient flowsheets for extractive distillation (ED). A brief analysis of works dedicated to the choice of effective entrainer, of optimal ED flowsheets parameters and the use of certain special methods to reduce ED power consumption (heat exchange between the condensing and evaporating streams of various distillation columns, combination of the principle of heat pump and heat and cold supply stepped by the height of column). The focus is the development of energy-saving technologies on the base of the optimal structure of the schema partition identification. The classic ED flowsheets and ED flowsheets with partly coupled thermally and material flows (PTCDS). Algorithms are described for synthesis of flowsheets manifold based on the graph theory. ED flowsheets with PTCDS to separate mixtures of a number of industrial products are demonstrated such as C4 fraction of dehydrogenation ED with acetonitrile, aromatic separation from the reforming and vapor cracking factions with N-formylmorpholine, ethanol-water mixture with ethylene glycol. Analysis of the literature and the author's research showed that the energy efficiency of the PTCDS extractive distillation of various mixtures is quite different: energy consumption reducing in PTCDS can be small (~ 1.5%), such as ED mixtures of ethyl acetate-ethanol with dimethylsulfoxide, and may increases up to 20-30%, as at ED of the mixture acetone-chloroform with N,N-dimethylformamide. At the paper you will find original author's hypothesis about the causes of various energy efficiency of the PTCDS for various mixes separation by ED.

Key words: *extractive distillation, energy saving, partially thermally coupled flow sheets.*

ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ ГРАФЕНА

Б.В. Алексеев, заведующий кафедрой, И.В. Овчинникова, доцент

кафедра Физики

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: boris.vlad.alexeev@gmail.com

Рассматривается движение заряженных частиц в графене в рамках квантового нелокального гидродинамического описания. В результате численного решения системы нелокальных гидродинамических уравнений установлено, что частицы формируют объекты солитонного типа. Исследована зависимость размеров и структуры солитонов от различных физических параметров.

Ключевые слова: нелокальная квантовая гидродинамика, теория процессов переноса в графене, солитоны.

Введение

Применение нелокальных гидродинамических уравнений дает хорошие результаты в различных областях физики [1, 2]. В частности, рассмотрение движения электронов и ионов в плазме в самосогласованном электрическом поле приводит к появлению решений солитонного типа [3, 4]. Такого же типа решения были получены и для движения заряженных частиц в металле при наличии внешнего электрического поля [5]. Можно предположить, что образование солитонов является причиной высокой подвижности заряженных частиц. В частности, в работе [6] отмечается, что ряд экспериментальных данных и теоретических соображений указывает на возможность расслоения фаз в системах с высокотемпературной проводимостью. Это расслоение происходит на микроскопических масштабах, и в системе возникают «металлические» (сверхпроводящие) домены с характерными размерами порядка нескольких межатомных расстояний. Возможно, именно эти сверхпроводящие области описываются решениями солитонного типа. В последнее время были проведены [7] прямые наблюдения образования сверхпроводящих областей на примере купратов типа $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ с помощью электронных микроскопов. Эти области визуализируются как упорядоченные структуры солитонного типа.

Известно, что графен является перспективным материалом для современной электроники, обладающим уникальными свойствами вследствие особенностей его зонной структуры [8, 9]. В частности, подвижность носителей в графене теоретически может достигать $2 \cdot 10^6 \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$. Данные ряда исследований [10] указывают на возможность существования высокотемпературной сверхпроводимости в графене. Представляет интерес рассмотреть движение электронов в графене с помощью системы нелокальных гидродина-

мических уравнений методами нелокальной квантовой гидродинамики.

1. Обобщенные квантовые гидродинамические уравнения для движения солитона в кристаллической решетке

Рассмотрим кристалл графена, в котором индуцированы электроны проводимости (например, подачей положительного напряжения на изолированный затвор). Будем рассматривать движение частиц в кристаллической решетке графена в рамках следующей модели. Будем считать, что движение электрона проводимости по кристаллу сопровождается перемещением положительного поляризационного заряда, возникающего в результате воздействия электрона на близлежащий атом с его электронной оболочкой. Этот поляризационный заряд в первом приближении будем рассматривать как квазичастицу (совокупность квазичастиц) с зарядом e и эффективной массой m_p . Таким образом, в рамках этого подхода проводимость в графене сопровождается перемещением положительных ($+e, m_p$) и отрицательных ($-e, m_e$) зарядов. Будем искать решения солитонного типа системы обобщенных гидродинамических уравнений для двухкомпонентной смеси [1, 3, 4]. Поскольку кристаллическая решетка графена является плоской структурой, данную систему уравнений будем рассматривать в двумерном случае (в координатах x и y). Предположим, что солитон движется по оси x со скоростью $u_0 = \text{const}$, и введем переменную $\xi = x - u_0 t$, то есть перейдем в подвижную систему координат.

Гидродинамические уравнения выпишем в безразмерном виде, введя масштабы для физических величин. Значком «тильда» будем указывать, что соответствующая переменная является безразмерной.

Имеем: $u = u_0 \tilde{u}$ – гидродинамическая скорость; $\xi = x_0 \tilde{\xi}$, $y = x_0 \tilde{y}$; $\varphi = \varphi_0 \tilde{\varphi}$ – самосогласованный электрический потенциал; $\rho_e = \rho_0 \tilde{\rho}_e$, $\rho_p = \rho_0 \tilde{\rho}_p$ –

плотности электронов и положительных частиц;
 $p_e = \rho_0 V_{0e}^2 \tilde{p}_e$, $p_p = \rho_0 V_{0p}^2 \tilde{p}_p$ – электронное да-
 вление и давление положительных частиц, где
 V_{0e} , V_{0p} – масштабы тепловой скорости для
 электронов и положительных частиц; $F_e = \frac{e\varphi_0}{m_e x_0} \tilde{F}_e$,

$F_p = \frac{e\varphi_0}{m_p x_0} \tilde{F}_p$ – силы, действующие на единицу
 массы электронов и положительных частиц,
 где m_e , m_p – массы электронов и положи-
 тельных частиц.

Для параметров нелокальности принимаем (см. также [1, 3])

$$\tau_e = \frac{x_0 H}{u_0 \tilde{u}^2}, \quad \tau_p = \frac{m_e x_0 H}{m_p u_0 \tilde{u}^2}, \quad \frac{1}{\tau_{ep}} = \frac{1}{\tau_e} + \frac{1}{\tau_p} = \frac{u_0}{x_0} \frac{\tilde{u}^2}{H} \left(1 + \frac{m_p}{m_e} \right). \quad (1)$$

Здесь введен безразмерный параметр $H = \frac{N_R \hbar}{m_e x_0 u_0}$, N_R – целое число. Введем также безразмерные
 параметры

$$R = \frac{e\rho_0 x_0^2}{m_e \varphi_0}, \quad E = \frac{e\varphi_0}{m_e u_0^2}. \quad (2)$$

С учетом введенных обозначений и параметров безразмерная система нелокальных
 гидродинамических уравнений для двумерного солитона в подвижной системе координат имеет вид
 (см. также [3]):

Безразмерное уравнение Пуассона для самосогласованного потенциала электрического поля

$$\frac{\partial^2 \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}^2} + \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{y}^2} = -4\pi R \left\{ \frac{m_e}{m_p} \left[\tilde{\rho}_p - \frac{m_e H}{m_p \tilde{u}^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_p (\tilde{u} - 1)) \right] - \left[\tilde{\rho}_e - \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_e (\tilde{u} - 1)) \right] \right\}. \quad (3)$$

Уравнение неразрывности для положительных частиц

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} [\tilde{\rho}_p (1 - \tilde{u})] + \frac{m_e}{m_p} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} [\tilde{\rho}_p (\tilde{u} - 1)^2] \right\} + \frac{m_e}{m_p} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \left[\frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \tilde{p}_p - \frac{m_e}{m_p} E \tilde{\rho}_p \tilde{F}_{p\xi} \right] \right\} + \\ + \frac{m_e}{m_p} \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \left[\frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \tilde{p}_p - \frac{m_e}{m_p} E \tilde{\rho}_p \tilde{F}_{py} \right] \right\} = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Уравнение неразрывности для электронов

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} [\tilde{\rho}_e (1 - \tilde{u})] + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} [\tilde{\rho}_e (\tilde{u} - 1)^2] \right\} + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \left[\frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \tilde{p}_e - \tilde{\rho}_e E \tilde{F}_{e\xi} \right] \right\} + \\ + \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \left[\frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \tilde{p}_e - \tilde{\rho}_e E \tilde{F}_{ey} \right] \right\} = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Уравнение движения (по x)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ (\tilde{\rho}_p + \tilde{\rho}_e) \tilde{u} (\tilde{u} - 1) + \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p + \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e \right\} - \frac{m_e}{m_p} \tilde{\rho}_p E \tilde{F}_{p\xi} - \tilde{\rho}_e E \tilde{F}_{e\xi} + \\ + \frac{m_e}{m_p} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \left[\frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left(2 \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p (1 - \tilde{u}) - \tilde{\rho}_p \tilde{u} (1 - \tilde{u})^2 \right) - \frac{m_e}{m_p} \tilde{\rho}_p E \tilde{F}_{p\xi} (1 - \tilde{u}) \right] \right\} + \\ + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \left[\frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left(2 \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e (1 - \tilde{u}) - \tilde{\rho}_e \tilde{u} (1 - \tilde{u})^2 \right) - \tilde{\rho}_e E \tilde{F}_{e\xi} (1 - \tilde{u}) \right] \right\} + \frac{H}{\tilde{u}^2} E \left(\frac{m_e}{m_p} \right)^2 \tilde{F}_{p\xi} \left(\frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_p (\tilde{u} - 1)) \right) + \\ + \frac{H}{\tilde{u}^2} E \tilde{F}_{e\xi} \left(\frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_e (\tilde{u} - 1)) \right) - \frac{m_e}{m_p} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_p \tilde{u}) \right\} - \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_e \tilde{u}) \right\} - \\ - \frac{m_e}{m_p} \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} (\tilde{\rho}_p \tilde{u}) \right\} - \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} (\tilde{\rho}_e \tilde{u}) \right\} + \left(\frac{m_e}{m_p} \right)^2 \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} E [\tilde{F}_{p\xi} \tilde{\rho}_p \tilde{u}] \right\} + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} E [\tilde{F}_{e\xi} \tilde{\rho}_e \tilde{u}] \right\} + \\ + \left(\frac{m_e}{m_p} \right)^2 \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} E [\tilde{F}_{py} \tilde{\rho}_p \tilde{u}] \right\} + \frac{\partial}{\partial \tilde{y}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} E [\tilde{F}_{ey} \tilde{\rho}_e \tilde{u}] \right\} = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Уравнение энергии для положительных частиц

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\tilde{\rho}_p \tilde{u}^2 (\tilde{u} - 1) + 5 \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p \tilde{u} - 3 \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p \right] - 2 \frac{m_e}{m_p} \tilde{\rho}_p E \tilde{F}_{p\xi} \tilde{u} + \\
 & + \frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{m_e}{m_p} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(-\tilde{\rho}_p \tilde{u}^2 (1 - \tilde{u})^2 + 7 \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p \tilde{u} (1 - \tilde{u}) + 3 \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p (\tilde{u} - 1) - \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p \tilde{u}^2 - 5 \frac{V_{0p}^4}{u_0^4} \frac{\tilde{p}_p^2}{\tilde{\rho}_p} \right) - \right. \right. \\
 & \left. \left. - 2 \frac{m_e}{m_p} E \tilde{F}_{p\xi} \tilde{\rho}_p \tilde{u} (1 - \tilde{u}) + \frac{m_e}{m_p} \tilde{\rho}_p \tilde{u}^2 E \tilde{F}_{p\xi} + 5 \frac{m_e}{m_p} \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p E \tilde{F}_{p\xi} \right] - \right\} - \\
 & - \frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{m_e}{m_p} \left[\frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p \tilde{u}^2 + 5 \frac{V_{0p}^4}{u_0^4} \frac{\tilde{p}_p^2}{\tilde{\rho}_p} \right) - \frac{m_e}{m_p} \tilde{\rho}_p E \tilde{F}_{p\eta} \tilde{u}^2 - 5 \frac{m_e}{m_p} \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p E \tilde{F}_{p\eta} \right] - \right\} - \\
 & - 2 \frac{H}{\tilde{u}^2} \left(\frac{m_e}{m_p} \right)^2 E \tilde{F}_{p\xi} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\tilde{\rho}_p \tilde{u} (1 - \tilde{u})) \right] - 2 \frac{H}{\tilde{u}^2} \left(\frac{m_e}{m_p} \right)^3 \tilde{\rho}_p E^2 \left[(\tilde{F}_{p\xi})^2 + (\tilde{F}_{p\eta})^2 \right] + \\
 & + 2 \frac{H}{\tilde{u}^2} \left(\frac{m_e}{m_p} \right)^2 E \tilde{F}_{p\xi} \left[\frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \tilde{p}_p \right] + 2 \frac{H}{\tilde{u}^2} \left(\frac{m_e}{m_p} \right)^2 E \tilde{F}_{p\eta} \left[\frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \tilde{p}_p \right] = - \frac{\tilde{u}^2}{Hu_0^2} (V_{0p}^2 \tilde{p}_p - \tilde{p}_e V_{0e}^2) \left(1 + \frac{m_p}{m_e} \right).
 \end{aligned} \quad (7)$$

Уравнение энергии для электронов

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\tilde{\rho}_e \tilde{u}^2 (\tilde{u} - 1) + 5 \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e \tilde{u} - 3 \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e \right] - 2 \tilde{\rho}_e E \tilde{F}_{e\xi} \tilde{u} + \\
 & + \frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(-\tilde{\rho}_e \tilde{u}^2 (1 - \tilde{u})^2 + 7 \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e \tilde{u} (1 - \tilde{u}) + 3 \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e (\tilde{u} - 1) - \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e \tilde{u}^2 - 5 \frac{V_{0e}^4}{u_0^4} \frac{\tilde{p}_e^2}{\tilde{\rho}_e} \right) - \right. \right. \\
 & \left. \left. - 2 E \tilde{F}_{e\xi} \tilde{\rho}_e \tilde{u} (1 - \tilde{u}) + \tilde{\rho}_e \tilde{u}^2 E \tilde{F}_{e\xi} + 5 \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e E \tilde{F}_{e\xi} \right] - \right\} - \\
 & - \frac{\partial}{\partial \eta} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \left[\frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e \tilde{u}^2 + 5 \frac{V_{0e}^4}{u_0^4} \frac{\tilde{p}_e^2}{\tilde{\rho}_e} \right) - \tilde{\rho}_e E \tilde{F}_{e\eta} \tilde{u}^2 - 5 \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e E \tilde{F}_{e\eta} \right] - \right\} - \\
 & - 2 \frac{H}{\tilde{u}^2} E \tilde{F}_{e\xi} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\tilde{\rho}_e \tilde{u} (1 - \tilde{u})) \right] - 2 \frac{H}{\tilde{u}^2} \tilde{\rho}_e E^2 \left[(\tilde{F}_{e\xi})^2 + (\tilde{F}_{e\eta})^2 \right] + \\
 & + 2 \frac{H}{\tilde{u}^2} E \tilde{F}_{e\xi} \left[\frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \tilde{p}_e \right] + 2 \frac{H}{\tilde{u}^2} E \tilde{F}_{e\eta} \left[\frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \frac{\partial}{\partial \eta} \tilde{p}_e \right] = - \frac{\tilde{u}^2}{Hu_0^2} (V_{0e}^2 \tilde{p}_e - V_{0p}^2 \tilde{p}_p) \left(1 + \frac{m_p}{m_e} \right)
 \end{aligned} \quad (8)$$

На частицы действует самосогласованное поле с потенциалом φ , периодический потенциал U , связанный со структурой кристаллической решетки, а также внешнее поле напряженностью $\mathbf{E}$. Тогда

$$\begin{aligned}
 \tilde{F}_{p\xi} &= -\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \xi} - \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \xi} + \tilde{E}_\xi, \quad \tilde{F}_{e\xi} = \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \xi} + \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \xi} - \tilde{E}_\xi, \\
 \tilde{F}_{p\eta} &= -\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \eta} - \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \eta} + \tilde{E}_\eta, \quad \tilde{F}_{e\eta} = \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \eta} + \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \eta} - \tilde{E}_\eta.
 \end{aligned} \quad (9)$$

Графен – двумерная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом, соединенных в гексагональную двумерную кристаллическую решетку. Расстояние между ближайшими атомами углерода в графене $a=0.142$ нм. Кристаллическая решетка графена изображена на рис. 1.

В элементарной ячейке содержатся два атома (например, А и В, см. рис. 1), трансляционные векторы $\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3; \sqrt{3})$, $\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3; -\sqrt{3})$.

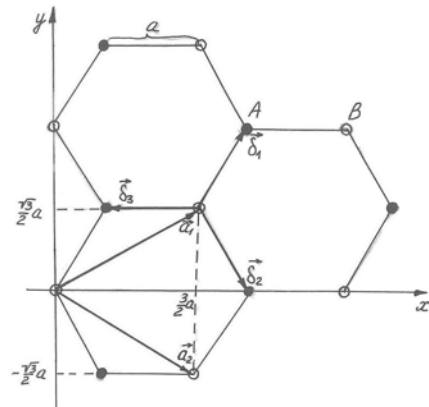


Рис. 1. Кристаллическая решетка графена.

Координаты ближайших соседей к данному атому даются векторами $\delta_1 = \frac{a}{2}(1; \sqrt{3})$, $\delta_2 = \frac{a}{2}(1; -\sqrt{3})$, $\delta_3 = -a(1; 0)$. Шесть соседей второго порядка находятся в узлах, определяемых векторами $\delta'_1 = \pm \mathbf{a}_1$, $\delta'_2 = \pm \mathbf{a}_2$, $\delta'_3 = \pm(\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1)$. Выберем первый атом элементарной ячейки в точке пересечения осей x и y (рис. 1) и разложим радиус-вектор второго атома базиса по векторам $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$:

$$\mathbf{r}_1 = u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 = u\left(3\frac{a}{2}\mathbf{e}_x + \sqrt{3}\frac{a}{2}\mathbf{e}_y\right) + v\left(3\frac{a}{2}\mathbf{e}_x - \sqrt{3}\frac{a}{2}\mathbf{e}_y\right). \quad (10)$$

Найдем u и v , зная, что

$$\mathbf{r}_1 = \delta_1 = \frac{a}{2}(1; \sqrt{3}) = \frac{a}{2}\mathbf{e}_x + \frac{a}{2}\sqrt{3}\mathbf{e}_y. \quad (11)$$

Приравняв (10) и (11), получим $u = \frac{2}{3}$,

$v = -\frac{1}{3}$, то есть

$$\mathbf{r}_1 = \frac{2}{3}\mathbf{a}_1 - \frac{1}{3}\mathbf{a}_2. \quad (12)$$

Пусть $V_1(\mathbf{r})$ – периодический потенциал, создаваемый одной подрешеткой. Тогда потенциал кристалла

$$V(\mathbf{r}) = V_1(\mathbf{r}) + V_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) = \sum_{n=0}^1 V_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n). \quad (13)$$

Для приближенного расчета ограничимся членами ряда с $|g_1| \leq 2$, $|g_2| \leq 2$. Получим

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}) = & 2V_{1,(00)} + \\ & + 4V_{1,(10)} \left(\cos\left(\frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) \cdot \mathbf{r}\right) \cos\left(\frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2) \cdot \mathbf{r}\right) + \cos\left(\frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) \cdot \mathbf{r} + \frac{2\pi}{3}\right) \cos\left(\frac{1}{2}(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2) \cdot \mathbf{r}\right) \right) + \\ & + 2V_{1,(11)} \left(\cos((\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) \cdot \mathbf{r}) + \cos\left((\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) \cdot \mathbf{r} - \frac{2\pi}{3}\right) + 2\cos((\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2) \cdot \mathbf{r}) \right) - \\ & - 4V_{1,(20)} \cos((\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1) \cdot \mathbf{r}) \cos\left((\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_1) \cdot \mathbf{r} + \frac{2\pi}{3}\right) + 2V_{1,(12)} \left(2\cos((\mathbf{b}_1 + 2\mathbf{b}_2) \cdot \mathbf{r}) + 2\cos((2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) \cdot \mathbf{r}) + \right. \\ & + \cos((\mathbf{b}_1 - 2\mathbf{b}_2) \cdot \mathbf{r} - \frac{\pi}{3}) - \cos((2\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2) \cdot \mathbf{r} - \frac{2\pi}{3}) \left. \right) + 2V_{1,(22)} \left(2\cos(2(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2) \cdot \mathbf{r}) - \cos(2(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) \cdot \mathbf{r} - \frac{2\pi}{3}) \right). \end{aligned} \quad (19)$$

Перейдем в (19) к координатам x и y , подставив векторы обратной решетки $\mathbf{b}_1$ и $\mathbf{b}_2$ из (15). Получим:

$$\begin{aligned} V(x, y) = & 2V_{1,(00)} + 4V_{1,(10)} \cos\left(\frac{2\pi}{3a}x + \frac{\pi}{3}\right) \cos\left(\frac{2\pi}{3a}\sqrt{3}y\right) + 2V_{1,(11)} \left(\cos\left(\frac{4\pi}{3a}x - \frac{\pi}{3}\right) + 2\cos\left(\frac{4\pi}{3a}\sqrt{3}y\right) \right) - \\ & - 4V_{1,(20)} \cos\left(\frac{4\pi}{3a}\sqrt{3}y\right) \cos\left(\frac{4\pi}{3a}x + \frac{2\pi}{3}\right) + 4V_{1,(12)} \left(2\cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \cos\left(\frac{2\pi}{3a}\sqrt{3}y\right) - \sin\left(\frac{2\pi}{3a}x - \frac{\pi}{6}\right) \cos\left(\frac{2\pi}{a}\sqrt{3}y\right) \right) + \\ & + 2V_{1,(22)} \left(2\cos\left(\frac{8\pi}{3a}\sqrt{3}y\right) - \cos\left(\frac{8\pi}{3a}x - \frac{2\pi}{3}\right) \right). \end{aligned} \quad (20)$$

Поскольку атомы в кристалле расположены периодически, то электростатический потенциал в кристалле является периодической функцией $V_1(\mathbf{r}) = V_1(\mathbf{r} + \mathbf{a}_m)$, где для двумерной структуры $\mathbf{a}_m = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2$, m_1 и m_2 – любые целые числа. Разлагая $V_1(\mathbf{r})$ в ряд Фурье, имеем

$$V_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) = \sum_{\mathbf{b}} V_{\mathbf{b}} e^{i\mathbf{b} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)}. \quad (14)$$

В нашем случае оба атома базиса ($n=0,1$) одинаковы.

Здесь $\mathbf{b} = g_1\mathbf{b}_1 + g_2\mathbf{b}_2$, векторы $\mathbf{b}_1$ и $\mathbf{b}_2$ – трансляционные векторы обратной решетки. Для графена

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1; \sqrt{3}), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1; -\sqrt{3}). \quad (15)$$

Тогда

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{b}} \sum_{n=0}^1 V_{1\mathbf{b}} e^{i\mathbf{b} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)} = \sum_{\mathbf{b}} V_{\mathbf{b}} e^{i\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}}, \quad (16)$$

где $V_{\mathbf{b}} = V_{1\mathbf{b}} \cdot \sum_n e^{-i\mathbf{b} \cdot \mathbf{r}_n} = V_{1\mathbf{b}} \cdot S_{\mathbf{b}}$. Структурный множитель $S_{\mathbf{b}}$ для графена:

$$S_{\mathbf{b}} = e^{-i\mathbf{b} \cdot 0} + e^{-i\mathbf{b} \cdot \left(\frac{2}{3}\mathbf{a}_1 - \frac{1}{3}\mathbf{a}_2\right)} = 1 + e^{i\frac{2\pi}{3}(g_2 - 2g_1)}. \quad (17)$$

Тогда

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{g_1, g_2} V_{1g_1, g_2} e^{i(g_1\mathbf{b}_1 + g_2\mathbf{b}_2) \cdot \mathbf{r}} \left(1 + e^{i\frac{2\pi}{3}(g_2 - 2g_1)} \right) \quad (18)$$

Вычислив соответствующие производные и перейдя к безразмерной форме записи, имеем:

$$\begin{aligned}
 -\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{\xi}} = & \tilde{U}'_{10} \sin\left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{x} + \frac{\pi}{3}\right) \cos\left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \sqrt{3}\tilde{y}\right) + \tilde{U}'_{11} \sin\left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{x} - \frac{\pi}{3}\right) - \\
 & -\tilde{U}'_{20} \cos\left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \sqrt{3}\tilde{y}\right) \sin\left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{x} + \frac{2\pi}{3}\right) + \tilde{U}'_{12} \left(6 \sin\left(\frac{2\pi}{\tilde{a}} \tilde{x}\right) \cos\left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \sqrt{3}\tilde{y}\right) + \right. \\
 & \left. + \cos\left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{x} - \frac{\pi}{6}\right) \cos\left(\frac{2\pi}{\tilde{a}} \sqrt{3}\tilde{y}\right)\right) - \tilde{U}'_{22} \sin\left(\frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{x} - \frac{2\pi}{3}\right).
 \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned}
 -\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{y}} = & \tilde{U}'_{10} \sqrt{3} \cos\left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{x} + \frac{\pi}{3}\right) \sin\left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \sqrt{3}\tilde{y}\right) + \tilde{U}'_{11} 2\sqrt{3} \sin\left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \sqrt{3}\tilde{y}\right) - \\
 & -\sqrt{3}\tilde{U}'_{20} \sin\left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \sqrt{3}\tilde{y}\right) \cos\left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{x} + \frac{2\pi}{3}\right) + \tilde{U}'_{12} \left(2\sqrt{3} \cos\left(\frac{2\pi}{\tilde{a}} \tilde{x}\right) \sin\left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \sqrt{3}\tilde{y}\right) - \right. \\
 & \left. - 3\sqrt{3} \sin\left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{x} - \frac{\pi}{6}\right) \sin\left(\frac{2\pi}{\tilde{a}} \sqrt{3}\tilde{y}\right)\right) + 2\sqrt{3}\tilde{U}'_{22} \sin\left(\frac{8\pi}{3\tilde{a}} \sqrt{3}\tilde{y}\right),
 \end{aligned} \quad (22)$$

где введены обозначения:

$$\tilde{U}'_{10} = \frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{V}_{1,(10)}, \quad \tilde{U}'_{11} = \frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{V}_{1,(11)}, \quad \tilde{U}'_{20} = \frac{16\pi}{3\tilde{a}} \tilde{V}_{1,(20)}, \quad \tilde{U}'_{12} = \frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{V}_{1,(12)}, \quad \tilde{U}'_{22} = \frac{16\pi}{3\tilde{a}} \tilde{V}_{1,(22)} \quad (23)$$

В качестве приближения рассмотрим силы при $\tilde{r} = 0$, когда $\tilde{\xi} = \tilde{x}$. Тогда, поставляя (21) и (22) в (9), получим выражения для сил, действующих на единицу массы положительных частиц, в виде:

$$\begin{aligned}
 \tilde{F}_{p\xi} = & -\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} + \tilde{U}'_{10} \sin\left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{\pi}{3}\right) \cos\left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \sqrt{3}\tilde{y}\right) + \tilde{U}'_{11} \sin\left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3}\right) - \\
 & -\tilde{U}'_{20} \cos\left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \sqrt{3}\tilde{y}\right) \sin\left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{2\pi}{3}\right) + \tilde{U}'_{12} \left(6 \sin\left(\frac{2\pi}{\tilde{a}} \tilde{\xi}\right) \cos\left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \sqrt{3}\tilde{y}\right) + \right. \\
 & \left. + \cos\left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{6}\right) \cos\left(\frac{2\pi}{\tilde{a}} \sqrt{3}\tilde{y}\right)\right) - \tilde{U}'_{22} \sin\left(\frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{2\pi}{3}\right) + \tilde{E}_{\xi},
 \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned}
 \tilde{F}_{py} = & -\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{y}} + \tilde{U}'_{10} \sqrt{3} \cos\left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{\pi}{3}\right) \sin\left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \sqrt{3}\tilde{y}\right) + \tilde{U}'_{11} 2\sqrt{3} \sin\left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \sqrt{3}\tilde{y}\right) - \\
 & -\sqrt{3}\tilde{U}'_{20} \sin\left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \sqrt{3}\tilde{y}\right) \cos\left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{2\pi}{3}\right) + \tilde{U}'_{12} \left(2\sqrt{3} \cos\left(\frac{2\pi}{\tilde{a}} \tilde{\xi}\right) \sin\left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \sqrt{3}\tilde{y}\right) - \right. \\
 & \left. - 3\sqrt{3} \sin\left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{6}\right) \sin\left(\frac{2\pi}{\tilde{a}} \sqrt{3}\tilde{y}\right)\right) + 2\sqrt{3}\tilde{U}'_{22} \sin\left(\frac{8\pi}{3\tilde{a}} \sqrt{3}\tilde{y}\right) + \tilde{E}_y.
 \end{aligned} \quad (25)$$

Аналогично можно выписать

$$\tilde{F}_{e\xi} = -\tilde{F}_{p\xi}, \quad \tilde{F}_{ey} = -\tilde{F}_{py} \quad (26)$$

Полученные силы (24)–(26) входят в систему гидродинамических уравнений (3)–(8).

Пусть напряженность внешнего поля $\mathbf{E}$ равна нулю. Усредним полученную систему уравнений по $\tilde{y}$, например, по одной шестиугольной ячейке кристаллической решетки. Для этого рассчитаем

$$\frac{1}{\sqrt{3}\tilde{a}} \int_{-\frac{\sqrt{3}}{2}\tilde{a}}^{\frac{\sqrt{3}}{2}\tilde{a}} d\tilde{y} \quad (\text{см. рис. 1}) \quad \text{от правой и левой частей}$$

гидродинамических уравнений. При этом учтем,

$$\text{что } \frac{1}{\sqrt{3}\tilde{a}} \int_{-\frac{\sqrt{3}}{2}\tilde{a}}^{\frac{\sqrt{3}}{2}\tilde{a}} \frac{\partial \Psi}{\partial \tilde{y}} d\tilde{y} = 0 \quad \text{для любой функции } \Psi,$$

характеризующей состояние системы, что следует из симметрии задачи. Кроме того, при усреднении будем считать, что физические величины, характеризующие состояние системы, не зависят от $\tilde{y}$.

В результате усреднения получим следующую систему уравнений:

Уравнение Пуассона для самосогласованного потенциала электрического поля φ

$$\frac{\partial^2 \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}^2} = -4\pi R \left\{ \frac{m_e}{m_p} \left[\tilde{\rho}_p - \frac{m_e H}{m_p \tilde{u}^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_p (\tilde{u} - 1)) \right] - \left[\tilde{\rho}_e - \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_e (\tilde{u} - 1)) \right] \right\}. \quad (27)$$

Уравнение неразрывности для положительных частиц

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} [\tilde{\rho}_p (1 - \tilde{u})] + \frac{m_e}{m_p} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} [\tilde{\rho}_p (\tilde{u} - 1)^2] \right\} + \frac{m_e}{m_p} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \left[\frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \tilde{p}_p - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{m_e}{m_p} \tilde{\rho}_p E \left(-\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} + \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) - \tilde{U}'_{22} \sin \left(\frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{2\pi}{3} \right) \right) \right] \right\} = 0. \end{aligned} \quad (28)$$

Уравнение неразрывности для электронов

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} [\tilde{\rho}_e (1 - \tilde{u})] + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} [\tilde{\rho}_e (\tilde{u} - 1)^2] \right\} + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \left[\frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \tilde{p}_e - \right. \right. \\ & \left. \left. - \tilde{\rho}_e E \left(\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} - \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) + \tilde{U}'_{22} \sin \left(\frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{2\pi}{3} \right) \right) \right] \right\} = 0. \end{aligned} \quad (29)$$

Уравнение движения (по x)

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ (\tilde{\rho}_p + \tilde{\rho}_e) \tilde{u} (\tilde{u} - 1) + \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p + \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e \right\} - \\ & - \frac{m_e}{m_p} \tilde{\rho}_p E \left(-\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} + \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) - \tilde{U}'_{22} \sin \left(\frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{2\pi}{3} \right) \right) - \\ & - \tilde{\rho}_e E \left(\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} - \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) + \tilde{U}'_{22} \sin \left(\frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{2\pi}{3} \right) \right) + \\ & + \frac{m_e}{m_p} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \left[\frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left(2 \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p (1 - \tilde{u}) - \tilde{\rho}_p \tilde{u} (1 - \tilde{u})^2 \right) - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{m_e}{m_p} \tilde{\rho}_p (1 - \tilde{u}) E \left(-\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} + \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) - \tilde{U}'_{22} \sin \left(\frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{2\pi}{3} \right) \right) \right] \right\} + \\ & + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \left[\frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left(2 \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e (1 - \tilde{u}) - \tilde{\rho}_e \tilde{u} (1 - \tilde{u})^2 \right) - \right. \right. \\ & \left. \left. - \tilde{\rho}_e (1 - \tilde{u}) E \left(\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} - \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) + \tilde{U}'_{22} \sin \left(\frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{2\pi}{3} \right) \right) \right] \right\} + \\ & + \frac{H}{\tilde{u}^2} E \left(\frac{m_e}{m_p} \right)^2 \left(-\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} + \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) - \tilde{U}'_{22} \sin \left(\frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{2\pi}{3} \right) \right) \left(\frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_p (\tilde{u} - 1)) \right) + \\ & + \frac{H}{\tilde{u}^2} E \left(\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} - \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) + \tilde{U}'_{22} \sin \left(\frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{2\pi}{3} \right) \right) \left(\frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_e (\tilde{u} - 1)) \right) - \\ & - \frac{m_e}{m_p} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{p}_p \tilde{u}) \right\} - \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{p}_e \tilde{u}) \right\} + \\ & + \left(\frac{m_e}{m_p} \right)^2 E \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \left[\left(-\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} + \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) - \tilde{U}'_{22} \sin \left(\frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{2\pi}{3} \right) \right) \tilde{\rho}_p \tilde{u} \right] \right\} + \\ & + E \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \left[\left(\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} - \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) + \tilde{U}'_{22} \sin \left(\frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{2\pi}{3} \right) \right) \tilde{\rho}_e \tilde{u} \right] \right\} = 0. \end{aligned} \quad (30)$$

Уравнение энергии для положительных частиц

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left[\tilde{\rho}_p \tilde{u}^2 (\tilde{u} - 1) + 5 \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p \tilde{u} - 3 \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p \right] - \\
& - 2 \frac{m_e}{m_p} \tilde{\rho}_p E \left(-\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} + \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) - \tilde{U}'_{22} \sin \left(\frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{2\pi}{3} \right) \right) \tilde{u} + \\
& + \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{m_e}{m_p} \left[\frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \left(-\tilde{\rho}_p \tilde{u}^2 (1 - \tilde{u})^2 + 7 \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p \tilde{u} (1 - \tilde{u}) + 3 \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p (\tilde{u} - 1) - \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p \tilde{u}^2 - 5 \frac{V_{0p}^4}{u_0^4} \frac{\tilde{p}_p^2}{\tilde{\rho}_p} \right) \right. \right. \\
& + E \left(-2 \frac{m_e}{m_p} \tilde{\rho}_p \tilde{u} (1 - \tilde{u}) + \frac{m_e}{m_p} \tilde{\rho}_p \tilde{u}^2 + 5 \frac{m_e}{m_p} \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \tilde{p}_p \right) \left(-\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} + \right. \\
& + \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) - \tilde{U}'_{22} \sin \left(\frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{2\pi}{3} \right) \left. \right) \left. \right\} + 2 \frac{H}{\tilde{u}^2} E \left(\frac{m_e}{m_p} \right)^2 \left[-\frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} (\tilde{\rho}_p \tilde{u} (1 - \tilde{u})) + \right. \\
& + \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} \frac{\partial}{\partial \tilde{\xi}} \tilde{p}_p \left. \right] \left(-\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} + \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) - \tilde{U}'_{22} \sin \left(\frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{2\pi}{3} \right) \right) - \\
& - 2 \frac{H}{\tilde{u}^2} E^2 \left(\frac{m_e}{m_p} \right)^3 \tilde{\rho}_p \left[\left(-\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}} + \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) - \tilde{U}'_{22} \sin \left(\frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{2\pi}{3} \right) \right)^2 + \right. \\
& + \frac{1}{2} \left(\tilde{U}'_{10} \sin \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{\pi}{3} \right) + 6 \tilde{U}'_{12} \sin \left(\frac{2\pi}{\tilde{a}} \tilde{\xi} \right) \right)^2 + \frac{1}{2} (\tilde{U}'_{12})^2 \cos^2 \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{6} \right) + \\
& + \frac{1}{2} (\tilde{U}'_{02})^2 \sin^2 \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{2\pi}{3} \right) - \frac{4}{3\pi} \tilde{U}'_{02} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{2\pi}{3} \right) \left(\tilde{U}'_{10} \sin \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{\pi}{3} \right) + 6 \tilde{U}'_{12} \sin \left(\frac{2\pi}{\tilde{a}} \tilde{\xi} \right) \right) - \\
& - \frac{12}{5\pi} \tilde{U}'_{02} \tilde{U}'_{12} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{2\pi}{3} \right) \cos \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{6} \right) + \frac{3}{2} \left(\tilde{U}'_{10} \cos \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{\pi}{3} \right) + 2 \tilde{U}'_{12} \cos \left(\frac{2\pi}{\tilde{a}} \tilde{\xi} \right) \right)^2 + \\
& + \frac{3}{2} \left(2 \tilde{U}'_{11} - \tilde{U}'_{02} \cos \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{2\pi}{3} \right) \right)^2 + \frac{27}{2} (\tilde{U}'_{12})^2 \sin^2 \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{6} \right) + 6 (\tilde{U}'_{22})^2 + \\
& + \frac{8}{\pi} \left(\tilde{U}'_{10} \cos \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{\pi}{3} \right) + 2 \tilde{U}'_{12} \cos \left(\frac{2\pi}{\tilde{a}} \tilde{\xi} \right) \right) \left(2 \tilde{U}'_{11} - \tilde{U}'_{02} \cos \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{2\pi}{3} \right) \right) - \\
& - \frac{96}{15\pi} \left(\tilde{U}'_{10} \cos \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{\pi}{3} \right) + 2 \tilde{U}'_{12} \cos \left(\frac{2\pi}{\tilde{a}} \tilde{\xi} \right) \right) \tilde{U}'_{22} - \\
& - \frac{72}{5\pi} \tilde{U}'_{12} \left(2 \tilde{U}'_{11} - \tilde{U}'_{02} \cos \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{2\pi}{3} \right) \right) \sin \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{6} \right) - \frac{288}{7\pi} \tilde{U}'_{12} \tilde{U}'_{22} \sin \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{6} \right) \left. \right] = \\
& = -\frac{\tilde{u}^2}{Hu_0^2} \left(V_{0p}^2 \tilde{p}_p - \tilde{p}_e V_{0e}^2 \right) \left(1 + \frac{m_p}{m_e} \right).
\end{aligned} \tag{31}$$

Уравнение энергии для электронов

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\tilde{\rho}_e \tilde{u}^2 (\tilde{u} - 1) + 5 \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e \tilde{u} - 3 \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e \right] - \\
 & - 2 \tilde{\rho}_e \tilde{u} E \left(\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \xi} - \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) + \tilde{U}'_{22} \sin \left(\frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{2\pi}{3} \right) \right) + \\
 & + \frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ \frac{H}{\tilde{u}^2} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(-\tilde{\rho}_e \tilde{u}^2 (1 - \tilde{u})^2 + 7 \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e \tilde{u} (1 - \tilde{u}) + 3 \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e (\tilde{u} - 1) - \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e \tilde{u}^2 - 5 \frac{V_{0e}^4}{u_0^4} \frac{\tilde{p}_e^2}{\tilde{\rho}_e} \right) \right. \right. \\
 & + E \left(-2 \tilde{\rho}_e \tilde{u} (1 - \tilde{u}) + \tilde{\rho}_e \tilde{u}^2 + 5 \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \tilde{p}_e \right) \left. \left(\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \xi} - \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) + \tilde{U}'_{22} \sin \left(\frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{2\pi}{3} \right) \right) \right] \right\} + \\
 & + E \left(-2 \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{\partial}{\partial \xi} (\tilde{\rho}_e \tilde{u} (1 - \tilde{u})) + 2 \frac{H}{\tilde{u}^2} \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \tilde{p}_e \right) \left(\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \xi} - \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) + \tilde{U}'_{22} \sin \left(\frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{2\pi}{3} \right) \right) - \\
 & - 2E^2 \frac{H}{\tilde{u}^2} \tilde{\rho}_e \left[\left(-\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \xi} + \tilde{U}'_{11} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{3} \right) - \tilde{U}'_{22} \sin \left(\frac{8\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{2\pi}{3} \right) \right)^2 + \right. \\
 & + \frac{1}{2} \left(\tilde{U}'_{10} \sin \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{\pi}{3} \right) + 6 \tilde{U}'_{12} \sin \left(\frac{2\pi}{\tilde{a}} \tilde{\xi} \right) \right)^2 + \frac{1}{2} (\tilde{U}'_{12})^2 \cos^2 \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{6} \right) + \\
 & + \frac{1}{2} (\tilde{U}'_{02})^2 \sin^2 \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{2\pi}{3} \right) - \frac{4}{3\pi} \tilde{U}'_{02} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{2\pi}{3} \right) \left(\tilde{U}'_{10} \sin \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{\pi}{3} \right) + 6 \tilde{U}'_{12} \sin \left(\frac{2\pi}{\tilde{a}} \tilde{\xi} \right) \right) - \\
 & - \frac{12}{5\pi} \tilde{U}'_{02} \tilde{U}'_{12} \sin \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{2\pi}{3} \right) \cos \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{6} \right) + \frac{3}{2} \left(\tilde{U}'_{10} \cos \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{\pi}{3} \right) + 2 \tilde{U}'_{12} \cos \left(\frac{2\pi}{\tilde{a}} \tilde{\xi} \right) \right)^2 + \\
 & + \frac{3}{2} \left(2 \tilde{U}'_{11} - \tilde{U}'_{02} \cos \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{2\pi}{3} \right) \right)^2 + \frac{27}{2} (\tilde{U}'_{12})^2 \sin^2 \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{6} \right) + 6 (\tilde{U}'_{22})^2 + \\
 & + \frac{8}{\pi} \left(\tilde{U}'_{10} \cos \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{\pi}{3} \right) + 2 \tilde{U}'_{12} \cos \left(\frac{2\pi}{\tilde{a}} \tilde{\xi} \right) \right) \left(2 \tilde{U}'_{11} - \tilde{U}'_{02} \cos \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{2\pi}{3} \right) \right) - \\
 & - \frac{96}{15\pi} \left(\tilde{U}'_{10} \cos \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{\pi}{3} \right) + 2 \tilde{U}'_{12} \cos \left(\frac{2\pi}{\tilde{a}} \tilde{\xi} \right) \right) \tilde{U}'_{22} - \\
 & - \frac{72}{5\pi} \tilde{U}'_{12} \left(2 \tilde{U}'_{11} - \tilde{U}'_{02} \cos \left(\frac{4\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} + \frac{2\pi}{3} \right) \right) \sin \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{6} \right) - \frac{288}{7\pi} \tilde{U}'_{12} \tilde{U}'_{22} \sin \left(\frac{2\pi}{3\tilde{a}} \tilde{\xi} - \frac{\pi}{6} \right) \Big] = \\
 & = - \frac{\tilde{u}^2}{Hu_0^2} \left(V_{0e}^2 \tilde{p}_e - V_{0p}^2 \tilde{p}_p \right) \left(1 + \frac{m_p}{m_e} \right).
 \end{aligned} \tag{32}$$

2. Оценка численных значений параметров

Для решения системы квантовых гидродинамических уравнений (27) – (32) необходимо оценить численные значения введенных безразмерных параметров. В свою очередь, безразмерные параметры зависят от выбора независимых масштабов при обезразмеривании физических величин. Выберем независимые масштабы, соответствующие данной физической задаче.

Пусть поверхностная плотность электронов в графене составляет $\tilde{n}_e \approx 10^{10} \text{ см}^{-2}$ [11], толщина графеновой пленки порядка 1 нм. Тогда концентрация электронов $n_e \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$,

плотность электронов $\rho_e = m_e n_e \approx 10^{-10} \text{ г/см}^3$.

Выберем масштаб плотности $\rho_0 = 10^{-10} \text{ г/см}^3$.

При таком масштабе плотности при типичных для графена параметрах имеем $\tilde{\rho}_e \sim 1$ (такие оценки необходимы нам для постановки условий Коши).

Пусть при поляризации атомов углерода образуются условные положительные частицы, причем концентрация $n_p \approx n_e$. Будем считать, что условная масса этих частиц порядка массы атома углерода, то есть $m_p \approx 2 \cdot 10^{-23} \text{ г}$. Таким

образом, $\frac{L}{T} = \frac{m_e}{m_p} \approx 5 \cdot 10^{-5}$.

Тогда $\rho_p = m_p n_p \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ з/см}^3$, и при выбранном ρ_0 имеем $\tilde{\rho}_p \sim 2 \cdot 10^4$.

Выберем масштабы тепловых скоростей для электронов и положительных частиц. При $T=300^\circ\text{K}$

$$V_{0e} \sim \sqrt{\frac{k_B T}{m_e}} \approx 6.4 \cdot 10^6 \text{ см/с}, \text{ выберем } V_{0e} = 5 \cdot 10^6 \text{ см/с}.$$

$$V_{0p} \sim \sqrt{\frac{k_B T}{m_p}} \approx 4.5 \cdot 10^4 \text{ см/с}, \text{ выберем } V_{0p} = 5 \cdot 10^4 \text{ см/с}.$$

Теоретическая подвижность в графене достигает

$$10^6 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}. \text{ Выберем } u_0 = 5 \cdot 10^6 \text{ см/с}. \text{ Тогда}$$

$$N = \frac{V_{0e}^2}{u_0^2} = 1, \quad P = \frac{V_{0p}^2}{u_0^2} = 10^{-4}.$$

Оценим значения E и R . Для этого надо оценить потенциал φ_0 . Примем $\varphi_0 \approx \delta \frac{e}{a}$, где δ – некий «коэффициент экранирования». Принимаем $x_0 = a = 0.142 \text{ нм}$ – расстояние между ближайшими атомами в графене, тогда $\tilde{a} = 1$. Поскольку потенциал точно не известен, рассмотрим два предельных случая:

1) $\delta \sim 1$.

$$\text{Тогда } E = \frac{e\varphi_0}{m_e u_0^2} \sim 1000, \quad R = \frac{e\rho_0 x_0^2}{m_e \varphi_0} \sim 3 \cdot 10^{-7}.$$

2) $\delta = 0.0001$.

$$\text{Тогда } E = \frac{e\varphi_0}{m_e u_0^2} \sim 0.1, \quad R = \frac{e\rho_0 x_0^2}{m_e \varphi_0} \sim 3 \cdot 10^{-3}.$$

Рассмотрим теперь члены, описывающие влияние решетки. Для этого надо оценить соответствующие коэффициенты (23). При этом для обезразмеривания V используем ту же постоянную φ_0 , что и для обезразмеривания самосогласованного потенциала φ , то есть $V = \varphi_0 \tilde{V}$. Рассмотрим три возможных случая:

1) $V \sim \varphi_0$

$$\text{Выберем } U = \tilde{U}'_{10} \sim 10, \quad F = \tilde{U}'_{11} \sim 10, \quad J = \tilde{U}'_{20} \sim \pm 5, \quad B = \tilde{U}'_{12} \sim \pm 2.5, \quad G = \tilde{U}'_{22} \sim \pm 5.$$

Здесь коэффициенты «второго порядка» предполагаются меньшими, чем коэффициенты «первого порядка».

2) $V \ll \varphi_0$ (влияние решетки мало),

$$\text{Выберем } U = \tilde{U}'_{10} \sim 0.1, \quad F = \tilde{U}'_{11} \sim 0.1, \\ J = \tilde{U}'_{20} \sim 0.05, \quad B = \tilde{U}'_{12} \sim 0.025, \quad G = \tilde{U}'_{22} \sim 0.05.$$

3) $V \gg \varphi_0$ (влияние решетки велико),

$$\text{Выберем } U = \tilde{U}'_{10} \sim 1000, \quad F = \tilde{U}'_{11} \sim 1000, \\ J = \tilde{U}'_{20} \sim 500, \quad B = \tilde{U}'_{12} \sim 250, \quad G = \tilde{U}'_{22} \sim 500.$$

Варьирование параметров U, F, J, B, G в широких пределах связано с отсутствием в настоящее время достоверных методов расчета потенциала в кристаллической решетке графена.

$$\text{Оценим значение } H = \frac{N_R \hbar}{m_e x_0 u_0}. \text{ Рассмотрим}$$

два предельных случая:

1) $N_R = 1$, тогда $H \sim 15$.

2) $N_R = 100$, тогда $H \sim 1500$.

Для постановки начальных условий необходимо также оценить электронное давление и давление положительных частиц.

Электронное давление $p_e = \rho_0 V_{0e}^2 \tilde{p}_e$. Принимая $p_e = n_e k_B T \sim n_e m_e V_{0e}^2 = \rho_e V_{0e}^2 \sim \rho_0 V_{0e}^2$, имеем $\tilde{p}_e \sim 1$. Давление условных положительных частиц $p_p = \rho_0 V_{0p}^2 \tilde{p}_p$. Принимая $p_p = n_p k_B T \sim n_p m_p V_{0p}^2 = \rho_p V_{0p}^2$, имеем $p_p \sim 2 \cdot 10^4 \rho_0 V_{0p}^2$, $\tilde{p}_p \sim 2 \cdot 10^4$.

В табл. 1, 2 представлены значения начальных условий и параметров, остававшиеся неизменными при численном моделировании.

Таблица 1. Начальные условия

$\tilde{\rho}_e(0)$	$\tilde{\rho}_p(0)$	$\tilde{\varphi}(0)$	$\tilde{p}_e(0)$	$\tilde{p}_p(0)$	$\frac{\partial \tilde{\rho}_e}{\partial \tilde{\xi}}(0)$	$\frac{\partial \tilde{\rho}_p}{\partial \tilde{\xi}}(0)$	$\frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{\xi}}(0)$	$\frac{\partial \tilde{p}_e}{\partial \tilde{\xi}}(0)$	$\frac{\partial \tilde{p}_p}{\partial \tilde{\xi}}(0)$
1	$2 \cdot 10^4$	1	1	$2 \cdot 10^4$	0	0	0	0	0

Таблица 2. Постоянные параметры

$\tilde{a}$	L	T	N	P
1	1	$2 \cdot 10^4$	1	10^{-4}

В табл. 3 приведены значения параметров, которые варьировались при численном моделировании, для 6 различных случаев.

Таблица 3. Варьируемые параметры

№ варианта	E	R	H	U	F	J	B	G
1	0.1	0.003	15	10	10	5	2.5	5
2	0.1	0.003	15	0.1	0.1	0.05	0.025	0.05
3	0.1	0.003	15	10	10	-5	-2.5	-5
4	1000	$3 \cdot 10^{-7}$	15	10	10	5	2.5	5
5	0.1	0.003	1500	10	10	5	2.5	5
6	0.1	0.003	15	1000	1000	500	250	500

3. Результаты математического моделирования

Вычисления проводились на основе системы уравнений (27) – (32) при значениях начальных условий и параметров, приведенных в табл. 1–3. Расчеты проводились с помощью пакета Maple 9 и старших версий. Последующие рисунки отражают результаты проведенных вычислений. На рисунках используются обозначения: τ – плотность $\tilde{\rho}_p$, s – плотность $\tilde{\rho}_e$, u – скорость $\tilde{u}$, p – давление $\tilde{p}_p$, q – давление $\tilde{p}_e$ и v – самосогласованный потенциал $\tilde{\phi}$. Независимая переменная t на оси абсцисс соответствует переменной $\tilde{\xi}$.

Изначально в систему гидродинамических уравнений была введена переменная $\tilde{\xi} = \tilde{x} - \tilde{t}$, то есть мы искали объекты, движущиеся не разрушаясь с постоянной скоростью $\tilde{u} = 1$.

В результате математического моделирования было установлено, что действительно существуют ограниченные области одномерного пространства, в которых с высокой точностью сохраняется постоянная гидродинамическая скорость. Именно в этих областях полученные решения имеют физический смысл. Поскольку никакие специальные граничные условия не используются в рассматриваемых расчетах, то по полученным результатам можно судить о размерах возникающего солитона.

На рис. 2–9 показаны некоторые результаты расчетов с параметрами, соответствующими варианту 1 (табл.3), в первом и втором приближении. В первом приближении учитывались только члены ряда (18) с $|g_1| \leq 1$, $|g_2| \leq 1$ (то есть коэффициенты U и F). Во втором приближении учтены все члены ряда с $|g_1| \leq 2$, $|g_2| \leq 2$ (то есть коэффициенты U, F, J, B и G).

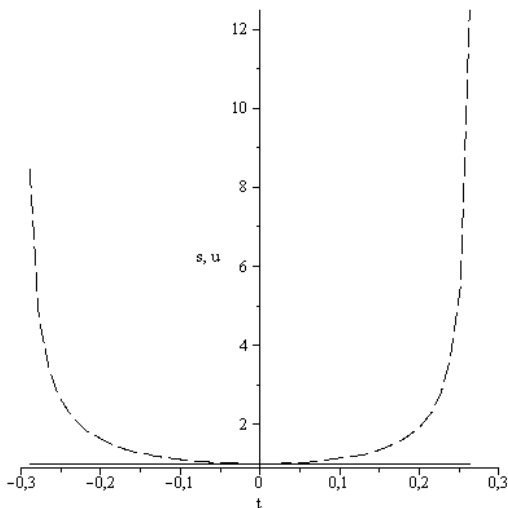


Рис. 2. s – электронная плотность $\tilde{\rho}_e$, u – скорость $\tilde{u}$ (сплошная линия) (первое приближение, вариант 1).

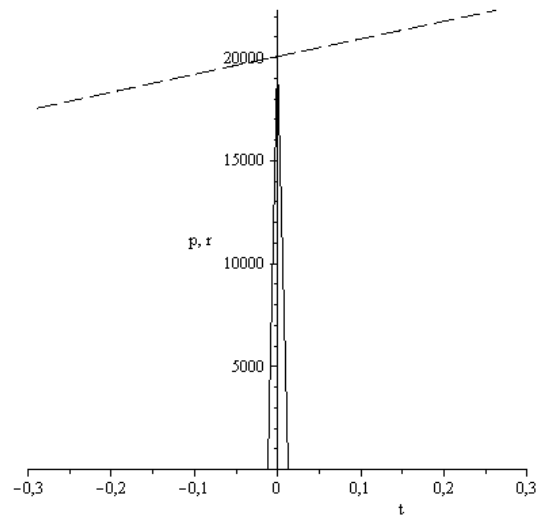


Рис. 3. τ – плотность положительных частиц, (сплошная линия); p – давление положительных частиц (первое приближение, вариант 1).

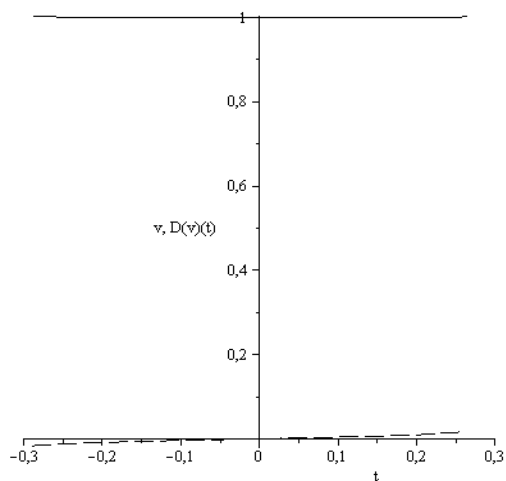


Рис. 4. v – потенциал $\tilde{\varphi}$ (сплошная линия),
 $D(v)(t)$ – производная от потенциала $\tilde{\varphi}'$
 (первое приближение, вариант 1).

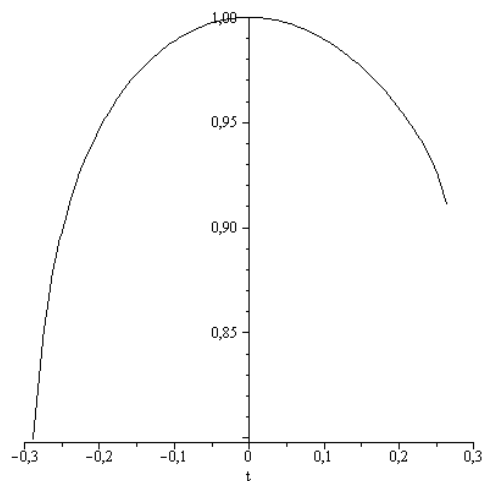


Рис. 5. q – давление отрицательных частиц
 (первое приближение, вариант 1).

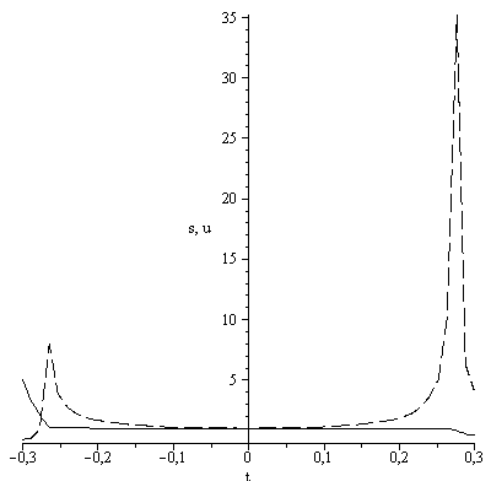


Рис. 6. s – электронная плотность $\tilde{\rho}_e$,
 u – скорость $\tilde{u}$ (сплошная линия)
 (второе приближение, вариант 1).

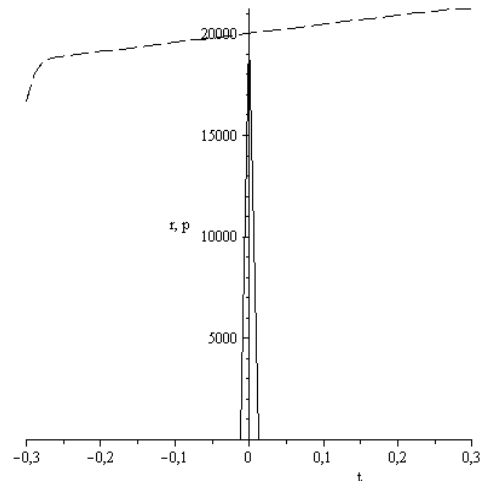


Рис. 7. r – плотность положительных частиц,
 (сплошная линия),
 p – давление положительных частиц
 (второе приближение, вариант 1).

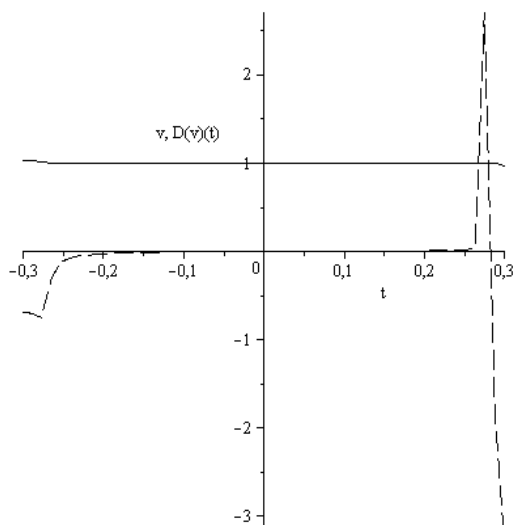


Рис. 8. v – потенциал $\tilde{\varphi}$ (сплошная линия),
 $D(v)(t)$ – производная от потенциала $\tilde{\varphi}'$
 (второе приближение, вариант 1).

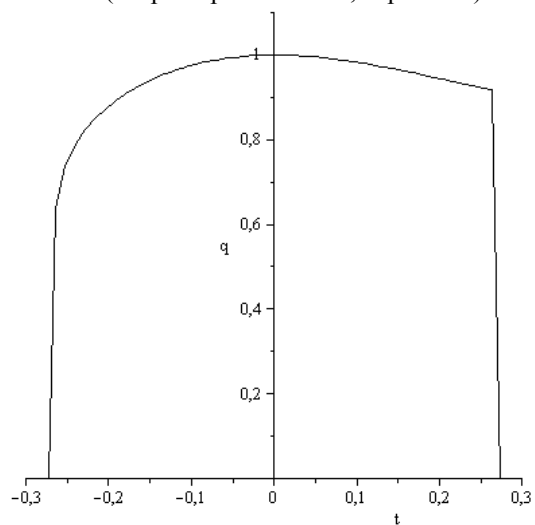


Рис. 9. q – давление отрицательных частиц
 (второе приближение, вариант 1).

Из рис. 2–9 видно, что размеры образовавшегося солитона составляют порядка $0.5a$, где $a=0.142 \text{ нм}$. При этом из рис. 3 и 7 следует, что размер области, занимаемой поляризационным положительным зарядом, составляет порядка $0.025a$. В то же время отрицательный заряд распределен по всему солитону (рис. 2, 6), однако ближе к краям его плотность резко увеличивается. Таким образом, образовавшийся солитон напоминает одномерный атом с положительным ядром и отрицательной оболочкой.

Отметим, что самосогласованный потенциал $\tilde{\varphi}$ остается практически постоянным в пределах солитона (рис. 4, 8). Наблюдается небольшой рост давления положительных частиц в направлении оси x , что может быть связано с тем, что гидродинамическая скорость также направлена по x и перестройка поляризационных частиц происходит быстрее перед «фронтом» солитона.

Сравнивая рис. 2–5, 6–9, видим, что результаты расчетов в первом и втором приближении отличаются мало. Кажущееся различие рис. 2 и рис. 6, заключающееся в спаде

электронной плотности по краям солитона на рис. 6, не имеет физического смысла, так как наблюдается за пределами области $u = \text{const}$, в которой искали и получили решение солитонного типа. Таким образом, можно считать оправданным ограничение двумя приближениями, считая, что использование трех и более приближений не приведет к принципиальным изменениям решения. Вместе с тем нельзя говорить о том, что второе приближение однозначно лучше первого, поскольку и первое, и второе приближение включают лишь ограниченное число членов бесконечного ряда, численное значение коэффициентов в котором точно неизвестно.

На рис. 10–15 приведены расчеты, соответствующие варианту 3 (табл. 3). В первом приближении вариант 3 идентичен варианту 1 (коэффициенты $J = B = G = 0$), поэтому приведены расчеты только во втором приближении. Эти расчеты оказались существенно сложнее с вычислительной точки зрения, поэтому каждая расчетная кривая изображена на отдельном рисунке.

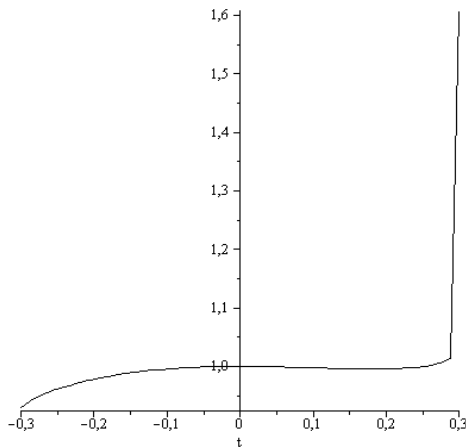


Рис. 10. u – скорость $\tilde{u}$
(второе приближение, вариант 3).

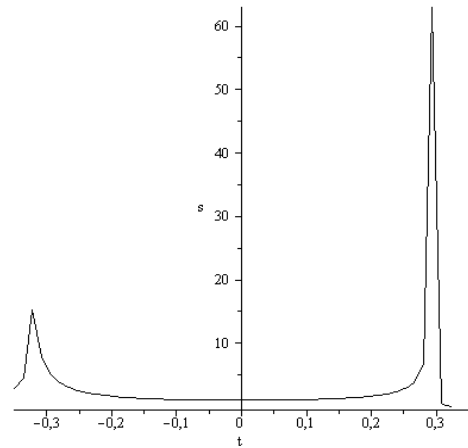


Рис. 11. s – электронная плотность $\tilde{\rho}_e$
(второе приближение, вариант 3).

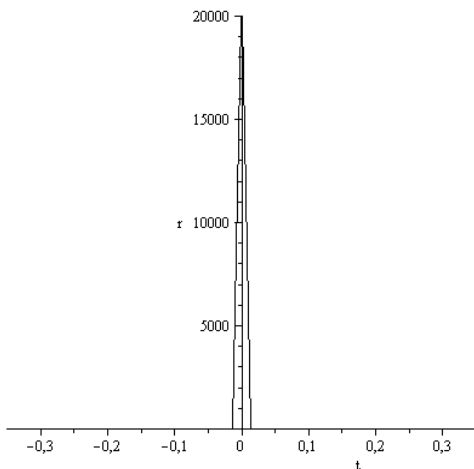


Рис. 12. r – плотность положительных частиц
(второе приближение, вариант 3).

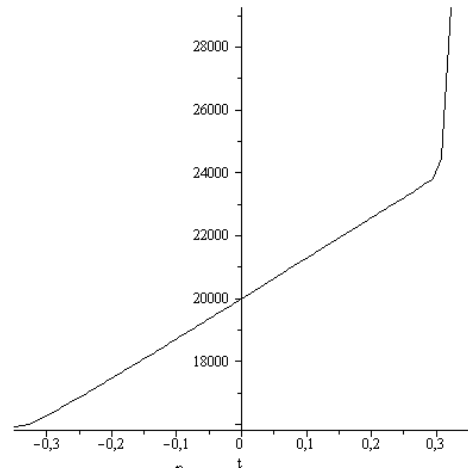


Рис. 13. p – давление положительных частиц
(второе приближение, вариант 3).

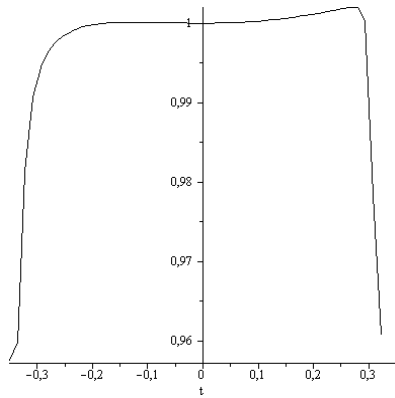


Рис. 14. v – потенциал $\tilde{\varphi}$
(второе приближение, вариант 3).

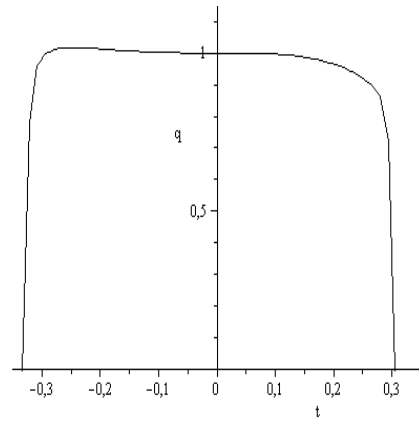


Рис. 15. q – давление отрицательных частиц
(второе приближение, вариант 3).

В то время как распределение плотности электронов и положительных частиц, а также распределение давлений мало отличается от того, что наблюдалось при расчетах по варианту 1, график зависимости гидродинамической скорости $\tilde{u}$ от $\tilde{\xi}$ (рис.10) показывает, что левый край солитона разрушается. При $\tilde{\xi} < 0$ скорость $\tilde{u}$ уже не является постоянной. Таким образом, выбранный в варианте 3 вид потенциала решетки

(были изменены знаки при коэффициентах второго порядка по сравнению с вариантом 1) является неблагоприятным для движения солитонов, а значит и для образования сверхпроводящих структур.

Вариант 2 (табл.3) соответствует численному уменьшению потенциала решетки (приблизительно в 100 раз) при неизменном по порядку величины самосогласованном потенциале. Расчеты по варианту 2 приведены на рис. 16–23.

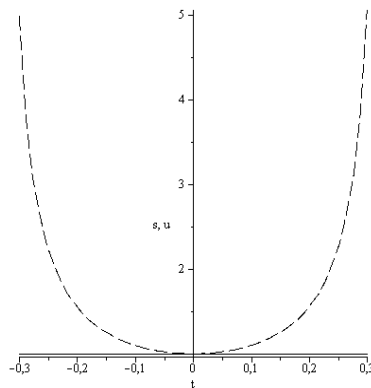


Рис. 16. s – электронная плотность $\tilde{\rho}_e$,
 u – скорость $\tilde{u}$ (сплошная линия)
(первое приближение, вариант 2).

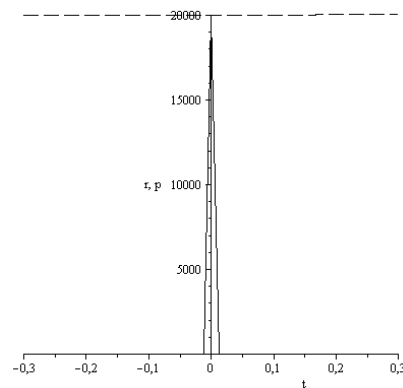


Рис. 17. r – плотность положительных частиц,
(сплошная линия); p – давление положительных
частиц (первое приближение, вариант 2).

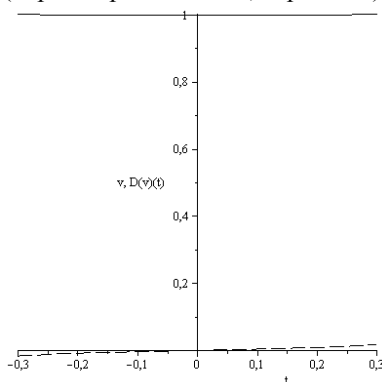


Рис. 18. v – потенциал $\tilde{\varphi}$ (сплошная линия)
 $D(v)(t)$ производная от потенциала $\tilde{\varphi}'$
(первое приближение, вариант 2).

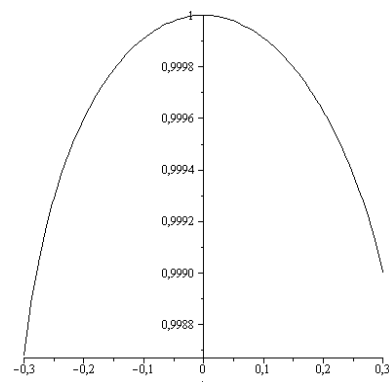


Рис. 19. q – давление отрицательных частиц
(первое приближение, вариант 2).

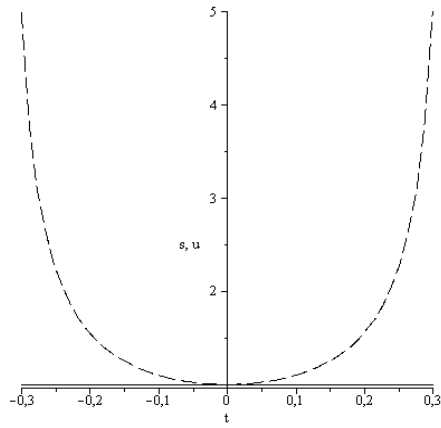


Рис. 20. s – электронная плотность $\tilde{\rho}_e$, u – скорость $\tilde{u}$ (сплошная линия) (второе приближение, вариант 2).

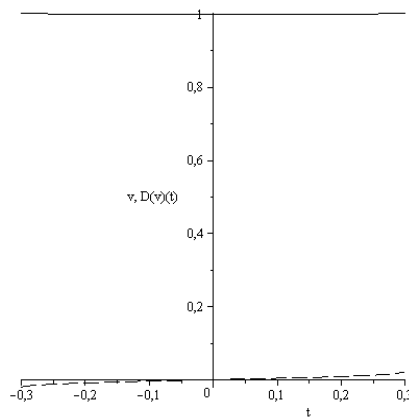


Рис. 22. v – потенциал $\tilde{\phi}$ (сплошная линия), $D(v)(t)$ производная от потенциала $\tilde{\phi}'$ (второе приближение, вариант 2).

При сравнении рисунков 2–9 и 16–23 видно, что численное уменьшение потенциала решетки при неизменном по порядку величины самосогласованном потенциале не влияет на размеры образующегося солитона, но вместе с тем солитоны становятся еще более симметричными. Таким образом, можно пред-

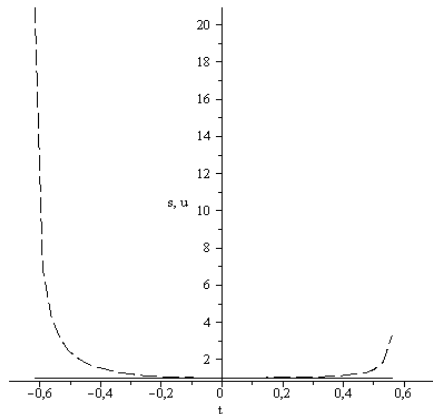


Рис. 24. s – электронная плотность $\tilde{\rho}_e$, u – скорость $\tilde{u}$ (сплошная линия) (первое приближение, вариант 5).

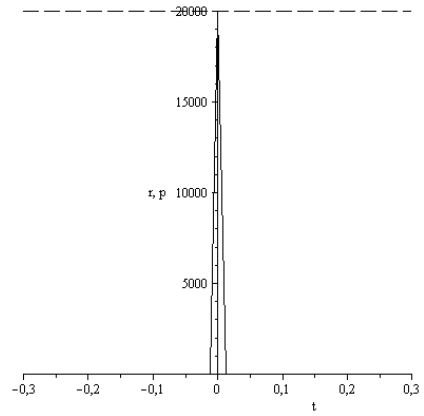


Рис. 21. g – плотность положительных частиц, (сплошная линия); p – давление положительных частиц (второе приближение, вариант 2).

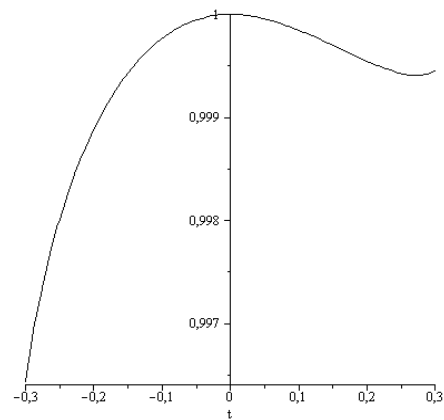


Рис. 23. q – давление отрицательных частиц (второе приближение, вариант 2).

положить, что основную роль в формировании солитона играет самосогласованный потенциал. Проанализируем теперь влияние параметра H , то есть фактически параметра нелокальности. Результаты расчетов по варианту 5, соответствующему увеличению H в 100 раз по сравнению с вариантом 1, приведены на рис. 24–31.

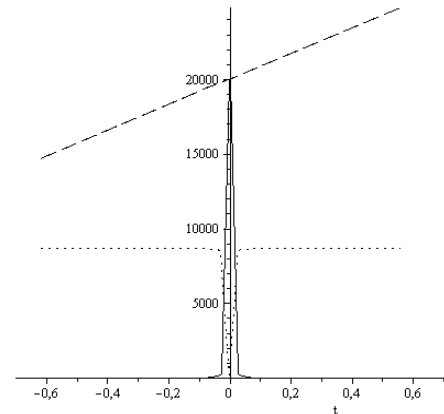


Рис. 25. g – плотность положительных частиц, (сплошная линия); p – давление положительных частиц (пунктирная линия), $D(p)(t)$ – точечная линия (первое приближение, вариант 5).

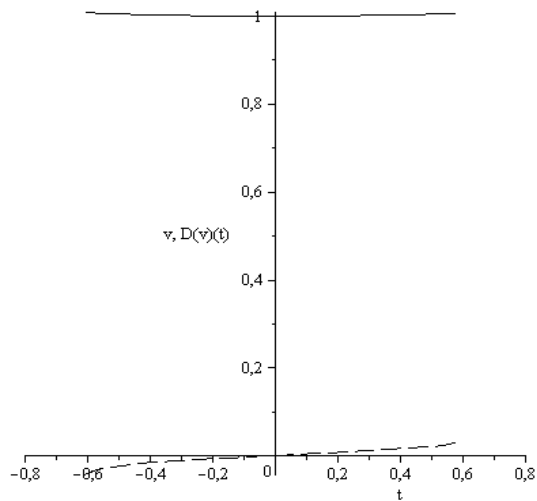


Рис. 26. v – потенциал $\tilde{\varphi}$ (сплошная линия), $D(v)(t)$ (первое приближение, вариант 5).

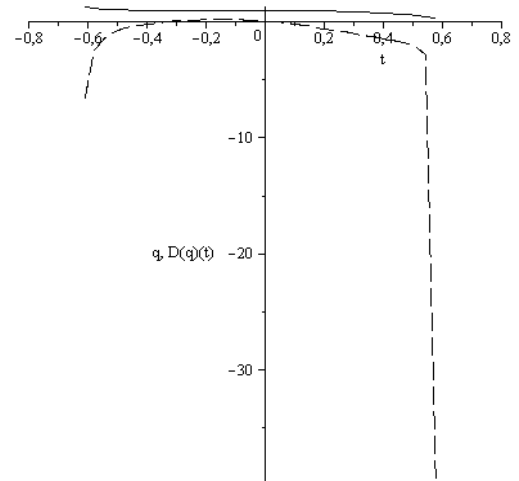


Рис. 27. q – давление отрицательных частиц (сплошная линия), $D(q)(t)$ (первое приближение, вариант 5).

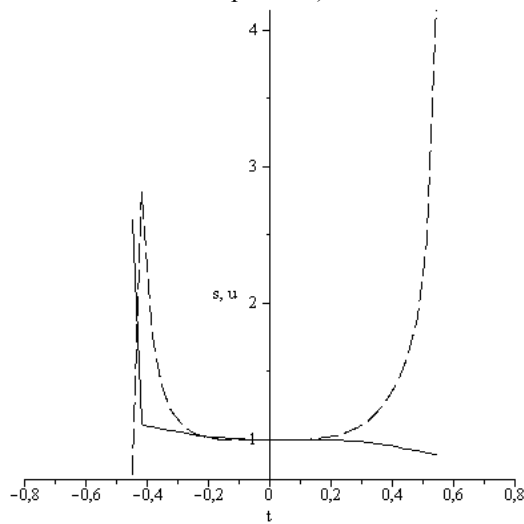


Рис. 28. s – электронная плотность $\tilde{\rho}_e$, u – скорость $\tilde{u}$ (сплошная линия) (второе приближение, вариант 5).

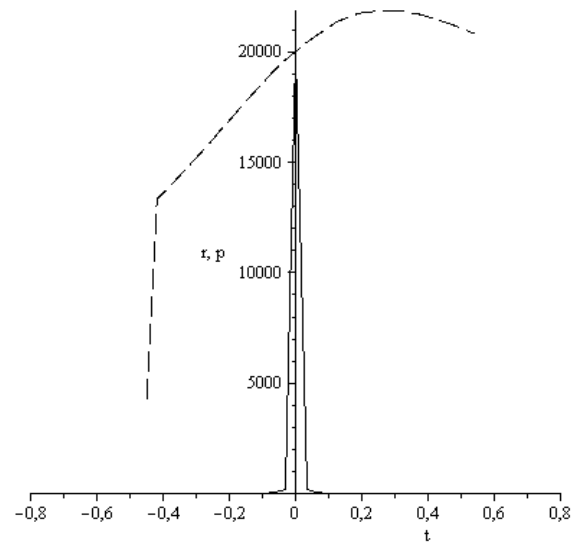


Рис. 29. r – плотность положительных частиц (сплошная линия); p – давление положительных частиц (второе приближение, вариант 5).

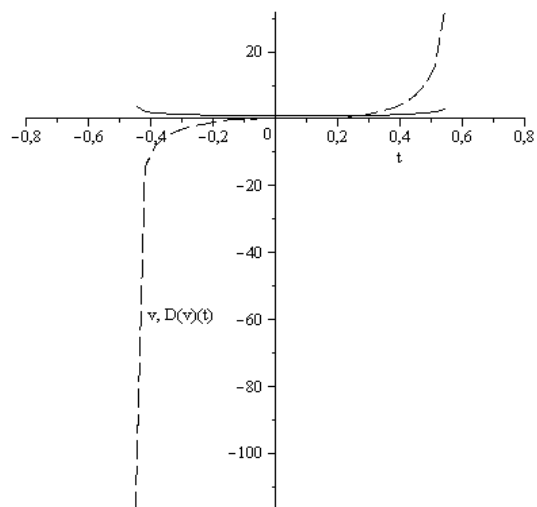


Рис. 30. v – потенциал $\tilde{\varphi}$ (сплошная линия), $D(v)(t)$ (второе приближение, вариант 5).

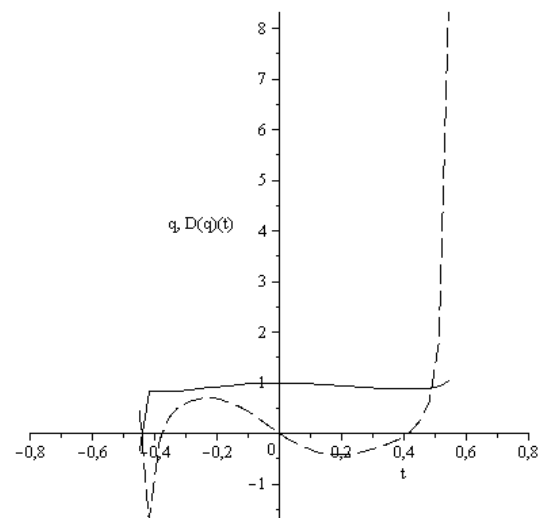


Рис. 31. q – давление отрицательных частиц (сплошная линия), $D(q)(t)$ (второе приближение, вариант 5).

Сравнение рисунков 2–5 и рисунков 24–27 показывает, что в первом приближении увеличение на два порядка параметра нелокальности увеличивает размеры солитона приблизительно в 2 раза. При этом структура солитона практически не меняется. Если же сравнить расчеты по варианту 1 и по варианту 5 во втором приближении, то видно, что область, в которой гидродинамическая скорость остается постоянной, приблизительно одинакова по размеру в обоих случаях (см. рис.6 и рис.28). Таким образом, усложнение вида потенциала решетки препятствует увеличению размеров солитона, несмотря на рост параметра нелокальности.

Рассмотрим теперь расчеты, соответствующие варианту 4 (табл. 3). Увеличение в 10^4 раз постоянной обезразмеривания φ_0 , озна-

чающее рост как самосогласованного потенциала, так и потенциала решетки, приводит к резкому уменьшению размера солитона. Из рис. 32–35 для расчетов в первом приближении видно, что в этом случае размер солитона составляет порядка $10^{-4}a = 1.42 \cdot 10^{-12} \text{ см}$, то есть лишь в несколько раз превышает размер ядра атома. Положительное «ядро» солитона уменьшается в меньшей степени и занимает теперь примерно половину размера солитона, что естественно, так как нижней границей для размера области сосредоточения положительного заряда является размер ядра атома. Применение второго приближения, то есть усложнение вида потенциальной функции решетки, сильно деформирует солитон, нарушая его симметрию, при этом размеры солитона остаются такими же малыми (см. рис. 36–39).

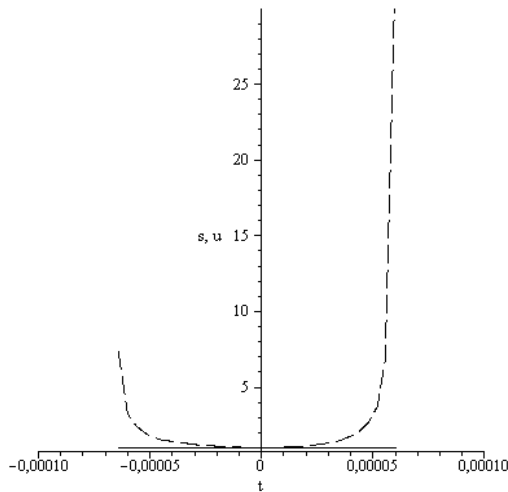


Рис. 32. s – электронная плотность $\tilde{\rho}_e$, u – скорость $\tilde{u}$ (сплошная линия) (первое приближение, вариант 4).

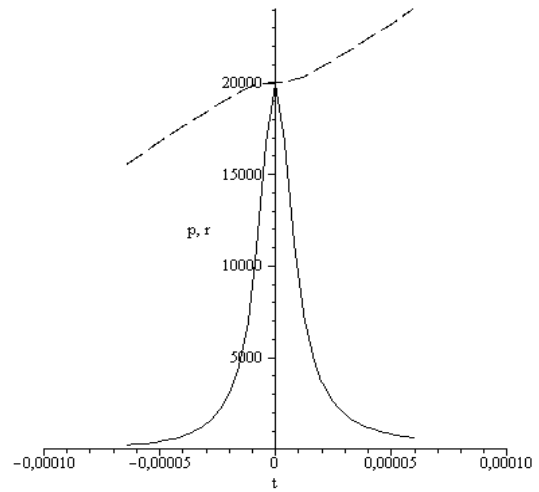


Рис. 33. r – плотность положительных частиц, p – давление положительных частиц (первое приближение, вариант 4).

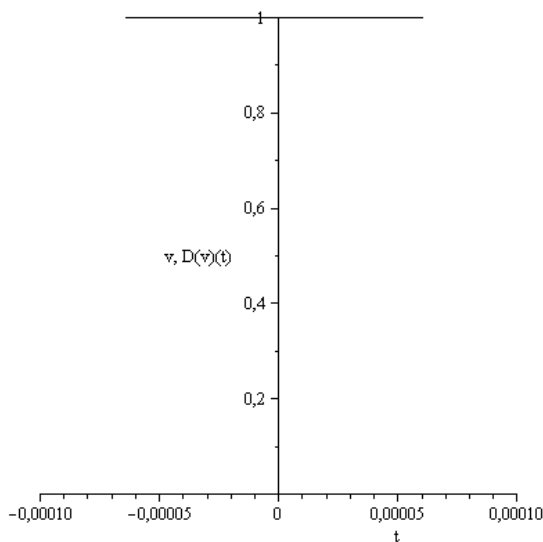


Рис. 34. v – потенциал $\tilde{\varphi}$ (сплошная линия) (первое приближение, вариант 4).

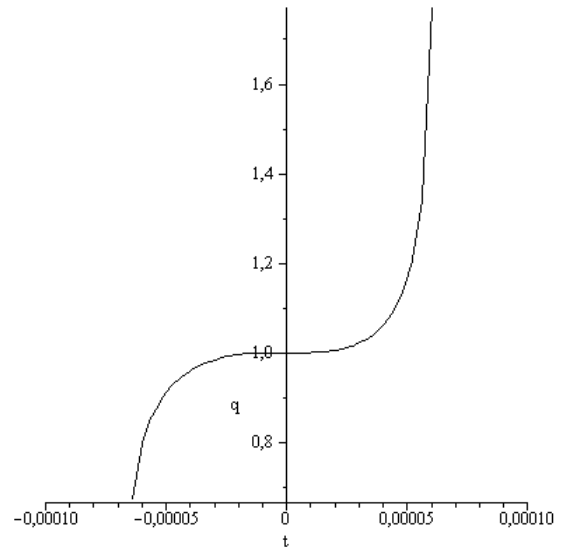


Рис. 35. q – давление отрицательных частиц (первое приближение, вариант 4).

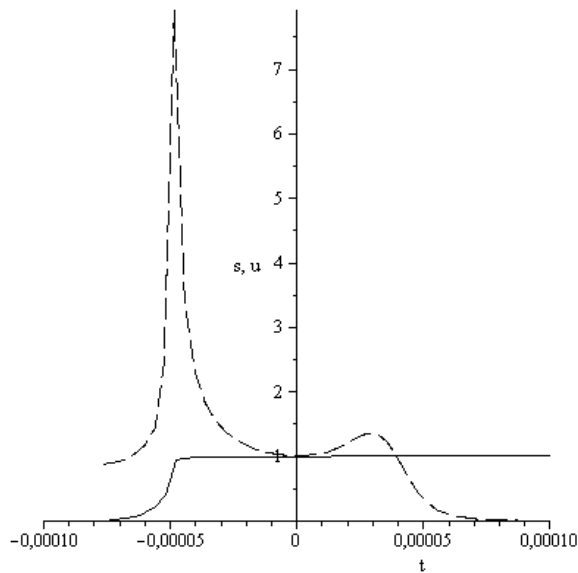


Рис. 36. s – электронная плотность $\tilde{\rho}_e$,
 u – скорость $\tilde{u}$ (сплошная линия)
(второе приближение, вариант 4).

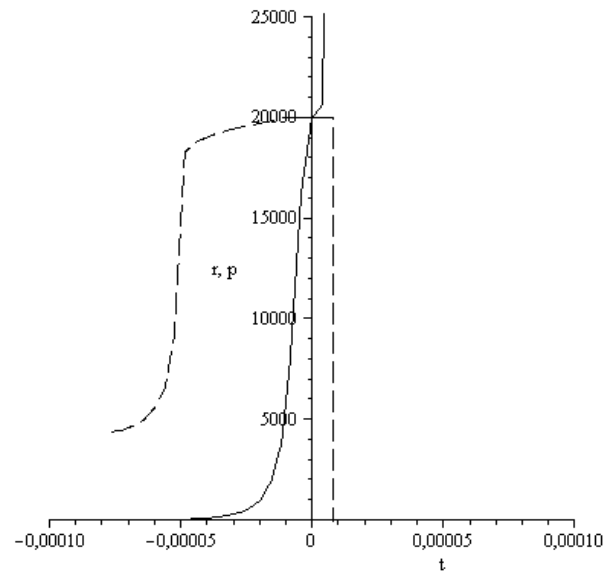


Рис. 37. r – плотность положительных частиц,
(сплошная линия); p – давление положительных
частиц (второе приближение, вариант 4).

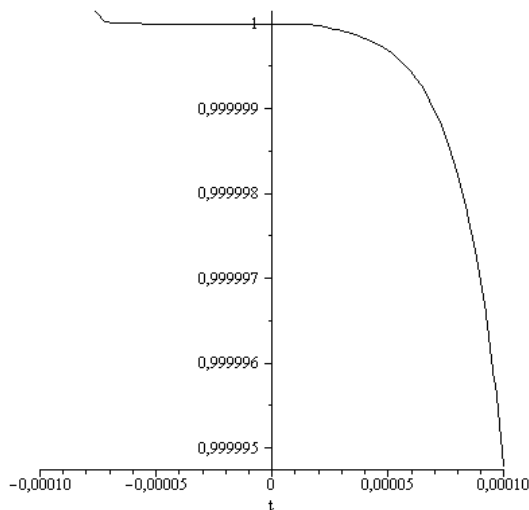


Рис. 38. v – потенциал $\tilde{\phi}$ (сплошная линия)
(второе приближение, вариант 4).

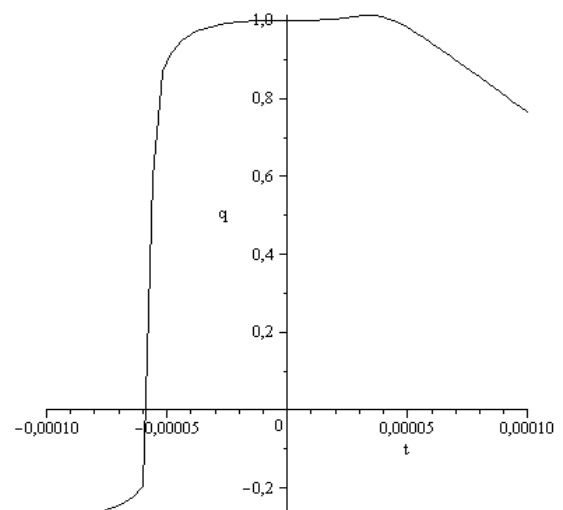


Рис. 39. q – давление отрицательных частиц.
(второе приближение, вариант 4).

К уменьшению размера солитонов приводит также резкое увеличение (в ~ 100 раз) периодического потенциала, связанного с влиянием кристаллической решетки, по сравнению с самосогласованным потенциалом. Из рис. 40–48 (соответствующих расчетам по варианту 6, табл. 3) видно, что размер солитона уменьшается до $10^{-2}a$. Однако при таком увеличении периодического потенциала еще не наблюдается относительного увеличения «ядра» солитонов. Не наблюдается также деформации солитонов во втором приближении (рис. 45–48). Из рис. 41 видно, насколько устойчивым образованием является солитон и с какой высокой точностью мы можем говорить о постоянстве его скорости. Флуктуации скорости составляют порядка $10^{-16}\tilde{u}$.

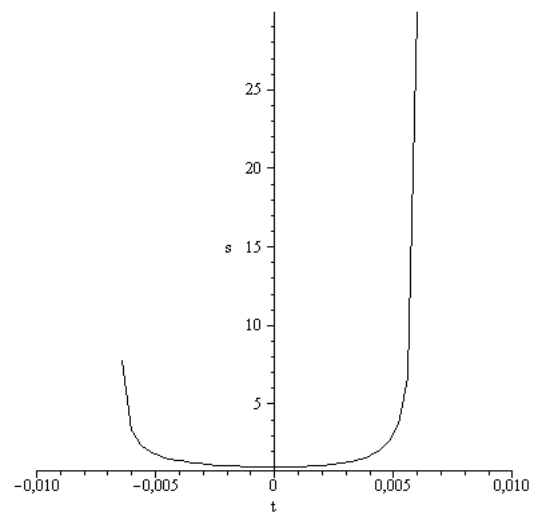


Рис. 40. s – электронная плотность $\tilde{\rho}_e$ (первое
приближение, вариант 6).

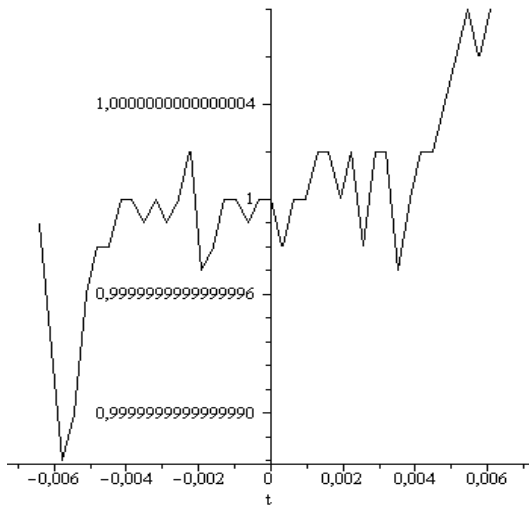


Рис. 41. u – скорость $\tilde{u}$
(первое приближение, вариант 6).

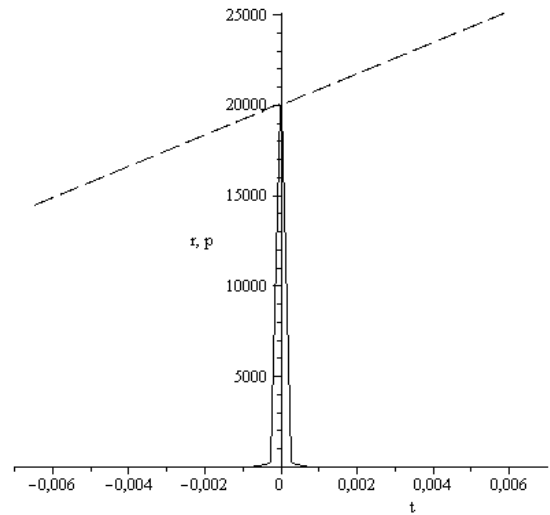


Рис. 42. g – плотность положительных частиц, (сплошная линия); p – давление положительных частиц (первое приближение, вариант 6).

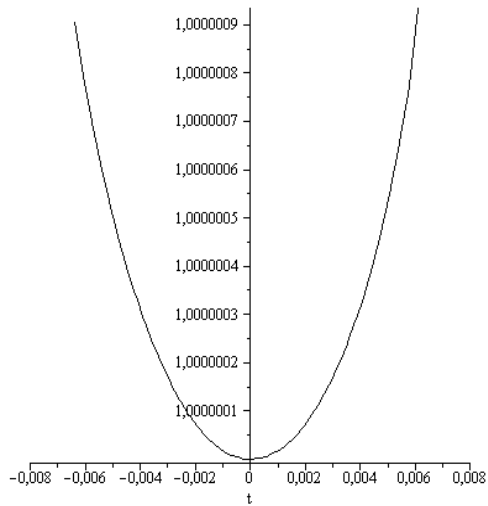


Рис. 43. v – потенциал $\tilde{\varphi}$
(первое приближение, вариант 6).

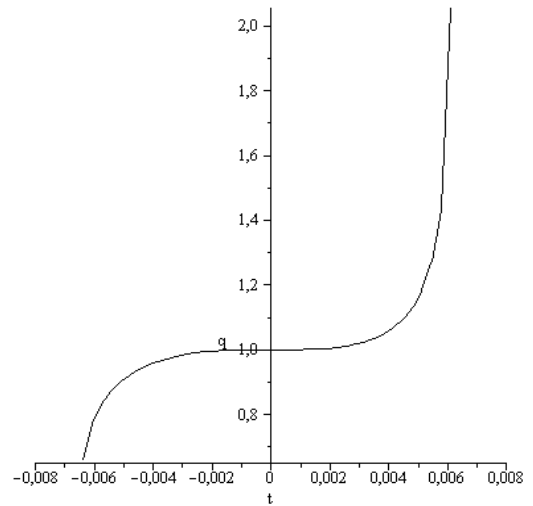


Рис. 44. q – давление отрицательных частиц
(первое приближение, вариант 6).

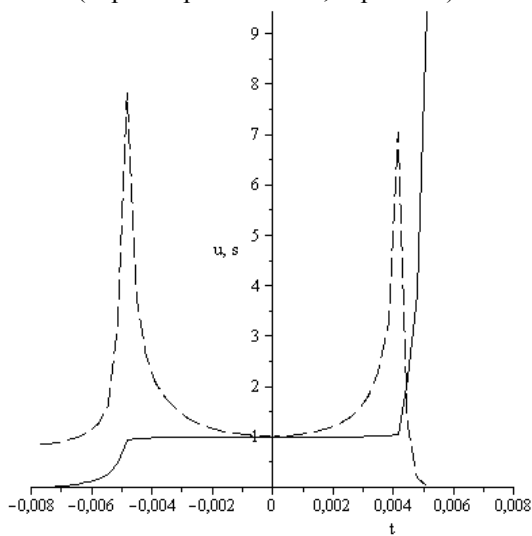


Рис. 45. s – электронная плотность $\tilde{\rho}_e$,
 u – скорость $\tilde{u}$ (сплошная линия)
(второе приближение, вариант 6).

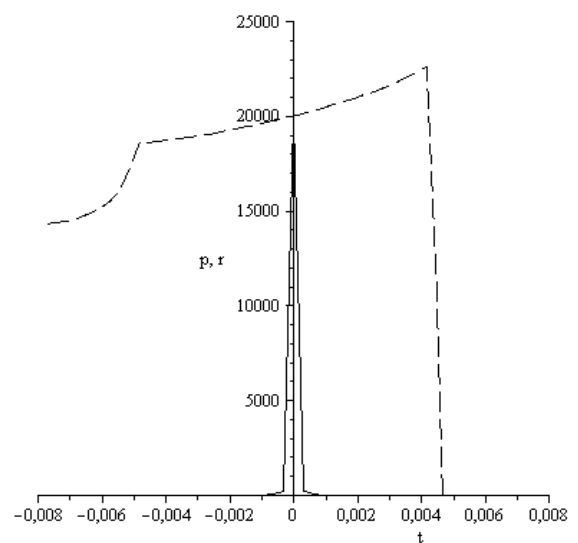


Рис. 46. g – плотность положительных частиц, (сплошная линия); p – давление положительных частиц (второе приближение, вариант 6).

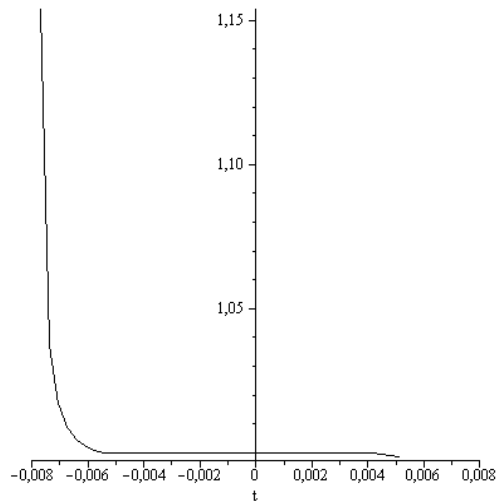


Рис. 47. v – потенциал $\tilde{\varphi}$
(второе приближение, вариант б).

Заключение

Таким образом, в результате математического моделирования установлено, что в графене может распространяться, не меняя своей структуры, совокупность отрицательного и связанного с ним положительного поляризационного заряда. При этом положительный заряд находится в центре данного солитона, а плотность отрицательного заряда увеличивается по мере приближения к краям солитона. Размер солитона сравним с межатомным расстоянием.

Как известно, существуют два теоретических сценария образования псевдощелевого состояния высокотемпературных сверхпроводников и последующего перехода вещества в состояние высокотемпературной сверхпроводимости. Первый из них основан на модели формирования куперовских пар. Второй предполагает образование антиферромагнитных флуктуаций и волн зарядовой плотности (CDW). Первый сценарий в теории высокотемпературной сверхпроводимости неудовлетворителен [6]. Изложенные выше результаты свидетельствуют в пользу второго возможного

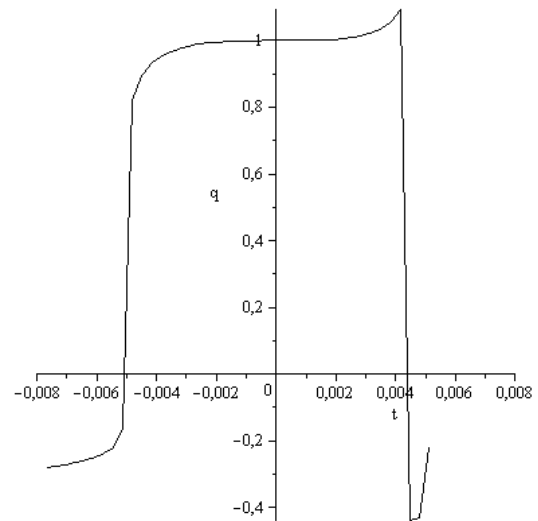


Рис. 48. q – давление отрицательных частиц
(второе приближение, вариант б).

сценария и являются его обоснованием методами нелокальной квантовой гидродинамики.

Можно предположить, что решающую роль в образовании солитона играет самосогласованное поле, причем его величина в пределах солитона практически не меняется. С ростом параметра нелокальности размеры солитона увеличиваются. Установлено, что использование в расчетах высоких численных значений потенциала приводит к разрушению солитона или, во всяком случае, к резкому уменьшению его размеров. Деформация и частичное разрушение солитонов наблюдается также при некотором виде потенциальных функций, описывающих периодический потенциал. Возможно, образование солитонов является причиной высокой подвижности зарядов в графене и других материалах.

Изложенное выше математическое моделирование на основе квантовой гидродинамики солитонов предлагает, по сути, схему поиска параметров реализации высокотемпературной сверхпроводимости и, как надеются авторы, к последующим интенсивным исследованиям в рамках развитой теории.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Алексеев Б.В. Нелокальная физика. Нерелятивистская теория. – Saarbrücken: Lambert, 2011. 499 p.
2. Алексеев Б.В., Овчинникова И.В. Нелокальная физика. Релятивистская теория. – Saarbrücken: Lambert, 2011. 406 p.
3. Alexeev B.V. Application of generalized quantum hydrodynamics in the theory of quantum soliton's evolution // J. Nanoelectronics & Optoelectronics. 2008. V. 3. № 3. P. 316–328.
4. Алексеев Б.В. Обобщенная квантовая гидродинамика // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 3. С. 3–19.
5. Алексеев Б.В. К нелокальной теории высокотемпературной сверхпроводимости // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 3. С. 3–21.
6. Садовский М.В. Псевдощель в высокотемпературных сверхпроводниках // Успехи физич. наук. 2001. Т. 171. № 5. С. 539–564.

7. Kohsaka Y., Hanaguri T., Azuma M., Takano M., Davis J.C., Takagi H. Visualization of the emergence of the pseudogap state and the evolution to superconductivity in a lightly hole-doped Mott insulator // *Nature Physics*. 2012. V. 8. № 7. P. 534–538. doi:10.1038/nphys2321
8. Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K. The electronic properties of grafene // *Rev. Modern Physics*. 2009. V. 81. P. 109–162.
9. Морозов С.В., Новоселов К.С., Гейм А.К. Электронный транспорт в графене // *Успехи физич. наук*. 2008. Т. 178. № 7. С. 776–780.
10. Pathak S., Shenoy V.B., Baskaran G. Possibility of high T_c superconductivity in doped grapheme / 2008. arXiv:0809.0244v1[cond-mat.supr-con].
11. Завьялов Д.В., Крючков С.В., Тюлькина Т.А. Численное моделирование эффекта выпрямления тока, индуцированного электромагнитной волной в графене // *Физика и техника полупроводников*. 2010. Т. 44. Вып. 7. С. 910–914.

HYDRODYNAMIC DESCRIPTION OF THE ELECTRON MOTION IN THE GRAPHEN CRYSTAL LATTICE

B.V.Alexeev[@], I.V.Ovchinnikova

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: boris.vlad.alexeev@gmail.com

The motion of the charged particles in graphen in the frame of the quantum non-local hydrodynamic description is considered. It is shown as results of the mathematical modeling that the mentioned motion is realizing in the soliton forms. The dependence of the size and structure of solitons on the different physical parameters is investigated.

Key words: *quantum non-local hydrodynamics, theory of transport processes in graphen, soliton.*

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИИ МОЛЕКУЛЫ ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА КЛАСТЕРАХ Cu_{15} и Pd_{15}

Ф.О. Данилов, студент, *А.Ю. Скрыбина, аспирант,

*В.В. Замалютин, студент, Р.С. Шамсиев, старший научный сотрудник

кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина

*кафедра Неорганической химии им. А.Н. Реформатского

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: Shamsiev.R@gmail.com

В рамках метода функционала плотности PBE выполнено моделирование адсорбции молекулы пропионовой кислоты на поверхности кластеров Cu_{15} и Pd_{15} . Определены энергетически предпочтительные состояния металлических кластеров. Рассчитаны термодинамические параметры адсорбционных комплексов.

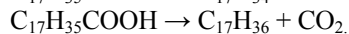
Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, метод DFT/PBE, кластеры меди, кластеры палладия

Введение

В настоящее время наблюдается неослабевающий интерес промышленности и науки к получению углеводородных топлив из возобновляемого сырья. В основе этого направления лежат реакции каталитического разложения жирных кислот. Одним из наиболее перспективных способов проведения этих реакций является деоксигенация жирных кислот, получаемых гидратацией триглицеридов (ТГР). Этот процесс включает в себя гидратацию ТГР до кислот и их деоксигенацию до углеводородов дизельного состава [1].

В качестве катализаторов для этих реакций применяют переходные металлы, нанесенные на различные носители [2–5]. Активность катализаторов существенно зависит от применяемого металла. Наибольшей селективностью в этом плане обладают катализаторы на основе палладия [4]. Из-за их высокой стоимости, сейчас ведется активное исследование каталитических систем на основе более дешевых металлов, например, меди и никеля.

Основными уравнениями деоксигенации жирной кислоты, на примере стеариновой, являются:



В работах последних лет [2–6] исследовался механизм этих реакций в присутствии различных металлических катализаторов. Продуктами реакции деоксигенации стеариновой кислоты являются: гептадекан, CO , CO_2 , H_2O , а также гептадецен, количество и соотношение которых зависит от условий ее проведения.

Возможности детального экспериментального изучения строения адсорбционных комплексов, образующихся в этой системе, весьма ограничены, в связи с чем является актуальным

исследование, основанное на теоретическом подходе. В настоящей работе приведены результаты квантово-химического моделирования адсорбции молекулы пропионовой кислоты (как модели стеариновой кислоты), на медном и палладиевом катализаторах.

Методика расчета

Расчеты выполнены в рамках скаляр-релятивистского метода теории функционала плотности (DFT) с помощью программы Priroda [7], с использованием неэмпирического обменно-корреляционного функционала PBE [8] и полноэлектронного базисного набора $\Lambda 11$ [9].

Оптимизация геометрии проводилась без ограничений на симметрию молекулы. Для проверки соответствия оптимизированных структур локальным минимумам на поверхности потенциальной энергии выполнялся расчет вторых производных энергии и частот нормальных колебаний. Координаты атомов металлов не «замораживались». Энергии нулевых колебаний и термодинамические характеристики рассчитаны с помощью приближений идеального газа, жесткого ротатора и гармонического осциллятора. Относительные свободные энергии Гиббса рассчитаны для температуры 623 К.

Результаты и их обсуждение

В качестве моделей металлических катализаторов нами выбраны 15-ядерные кластеры меди и палладия. Выбор обусловлен, с одной стороны, необходимостью включения как можно большего количества атомов, а, с другой стороны, ограничивался быстро растущими вычислительными затратами.

Как показали наши расчеты, наиболее устойчивыми кластерами, то есть испытывающими наименьшие структурные дефор-

мации при адсорбции молекулы пропионовой кислоты, являются структуры с симметрией C_{2v} (рис. 1). Дублетное основное состояние медного кластера энергетически выгоднее первого возбужденного состояния с мультиплетностью равной 4 на 26.4 кДж/моль. Находящиеся в верхнем слое атомы меди связаны с 6 атомами меди. Длины связей лежат в пределах 2.42–2.58 Å, что согласуется со средней длиной связи Cu–Cu в кластерах Cu_{13} [10]. Септетное основное электронное состояние кластера Pd_{15} энергетически выгоднее синглетного на 25.9 кДж/моль. Каждый из находящихся в верхнем слое двух атомов палладия связан с 7 другими атомами. Длина этих связей равна в среднем 2.76 Å, что хорошо согласуется со средней длиной связи Pd–Pd в кластерах подобного размера [11].

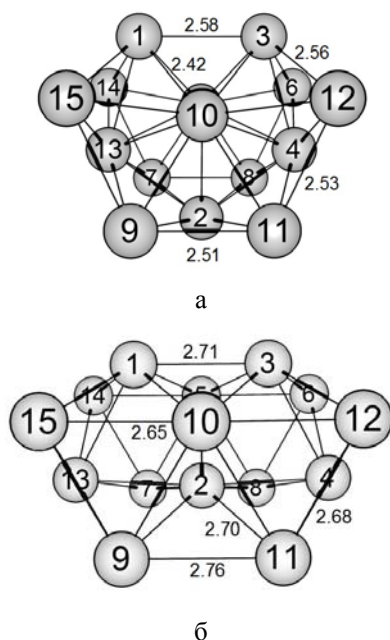


Рис. 1. Оптимизированные структуры кластеров Cu_{15} (а) и Pd_{15} (б). Здесь и далее межатомные расстояния приведены в Å.

Анализ найденных структур адсорбционных комплексов показал, что взаимодействие между молекулой пропионовой кислоты и металлическим кластером осуществляется, в основном, 5 способами:

- 1) за счет атома О карбонильной группы и атома Н гидроксильной группы с кластером;
- 2) за счет атома О карбонильной группы и атомами Н при атомах углерода с кластером;
- 3) за счет атома О гидроксильной группы и атомами Н при атомах углерода с кластером;
- 4) за счет атома О карбонильной группы и атома О гидроксильной группы с кластером;
- 5) за счет ОСО-группы с кластером (обнаружено только для Pd_{15}).

Оптимизированные структуры наиболее энергетически выгодных структур приведены на рис. 2, а их термодинамические характеристики в

таблице. Как видно из таблицы, только структуры первого типа обладают отрицательной относительной энергией. То есть в условиях эксперимента (623К) адсорбция молекулы пропионовой кислоты на поверхности кластера осуществляется, в основном, за счет взаимодействия атома кислорода карбонильной группы и атома водорода гидроксильной группы. Все остальные типы структур существенно менее выгодны по энергии. При этом медный кластер способен к немного более сильному связыванию молекулы пропионовой кислоты, по сравнению с палладиевым.

Среди большого количества возможных структур первого типа можно отметить общие для меди и палладия закономерности, приводящие к увеличению энергетической стабильности адсорбционных комплексов:

1) атом кислорода стремится образовать связь с наиболее координационно-ненасыщенным атомом металла, т.е. связанным наименьшим количеством связей. Так, комплекс, в котором атом кислорода связан с наиболее координационно-насыщенным атомом меди, вообще не имеет минимума на поверхности потенциальной энергии.

2) атом водорода гидроксильной группы стремится образовать связи сразу с двумя атомами металла.

Свободные энергии ΔG_{623} (кДж/моль) наиболее стабильных комплексов различного типа относительно энергии изолированных молекул реагентов

Тип	Cu	Pd
1	-11.22	-4.47
2	11.74	28.55
3	28.00	44.80
4	26.41	45.38
5	—	38.89

Выводы

Таким образом, в результате проведенного моделирования определены наиболее устойчивые структуры 15-ядерных кластеров меди и палладия. При этом Cu_{15} имеет в основном энергетическом состоянии мультиплетность, равную 2, а Pd_{15} – мультиплетность, равную 7.

Анализ относительных свободных энергий Гиббса адсорбционных комплексов молекулы пропионовой кислоты и кластеров приводит к выводу, что наиболее сильное взаимодействие реализуется между атомами кислорода карбонильной группы и атомом водорода гидроксильной группы с кластером. При этом энергия связи адсорбат–кластер сильнее на координационно-ненасыщенных фрагментах металлического кластера.

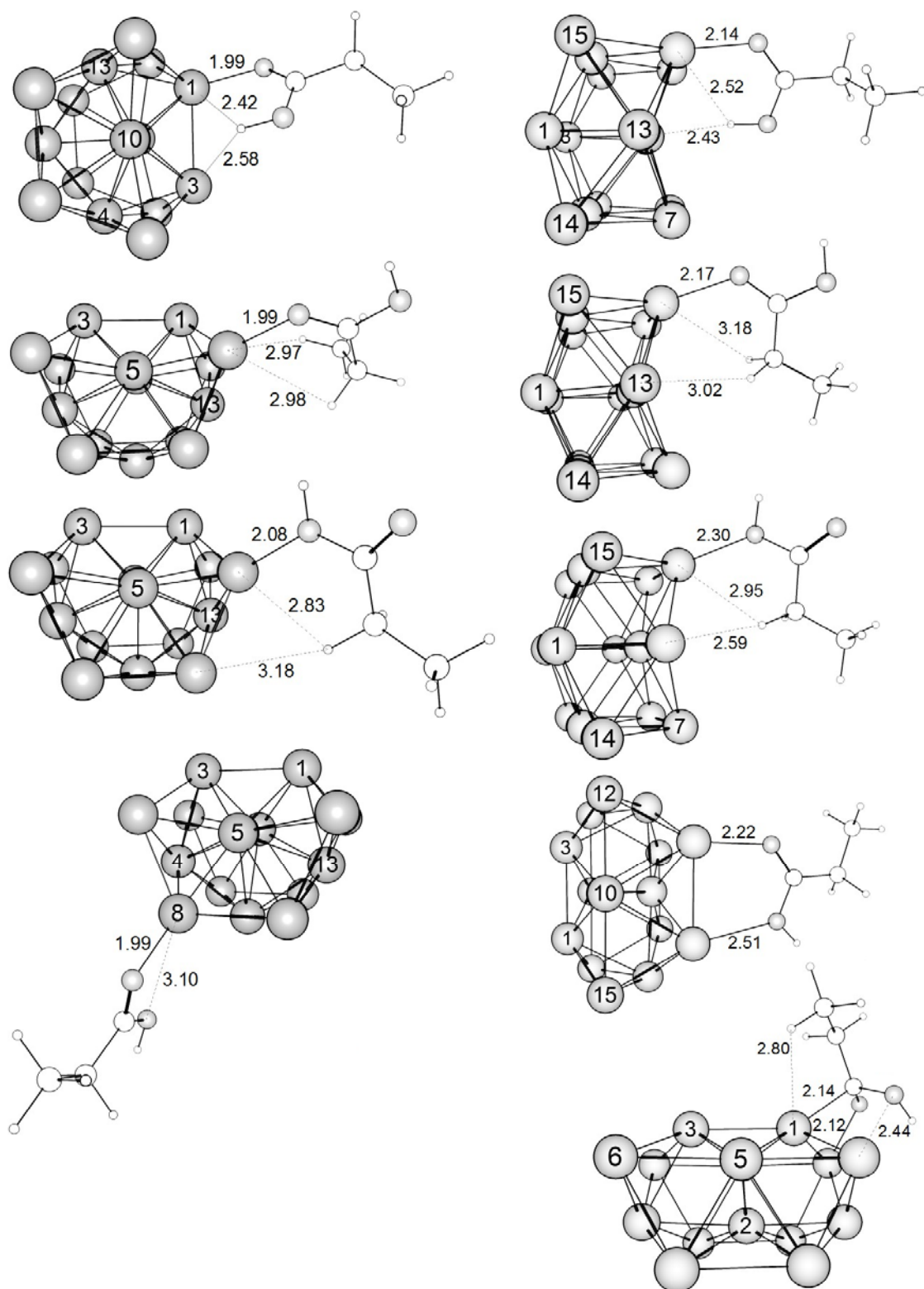


Рис. 2. Оптимизированные структуры наиболее энергетически выгодных адсорбционных комплексов молекулы пропионовой кислоты с медными (слева) и палладиевыми (справа) кластерами.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.В37.21.1658.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Беренблум А.С., Подоплелова Т.А., Шамсиев Р.С., Кацман Е.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р. Каталитическая химия получения углеводородных топлив из растительных масел и жиров // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 84–91.

2. Kubičková I., Snåre M., Eränen K., Mäki-Arvela P., Murzin D.Yu. Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils // *Catal. Today*. 2005. V. 106. P. 197–200.
3. Беренблум А.С., Подоплелова Т.А., Шамсиев Р.С., Кацман Е.А., Данюшевский В.Я. О механизме каталитического превращения жирных кислот в углеводороды в присутствии палладиевых катализаторов на оксиде алюминия // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 5. С. 342–347.
4. Беренблум А.С., Подоплелова Т.А., Кацман Е.А., Шамсиев Р.С., Данюшевский В.Я. Кинетика и механизм деоксигенации стеариновой кислоты в присутствии палладиевых катализаторов на оксиде алюминия // *Кинетика и катализ*. 2012. № 5. Т. 53. С. 634–648.
5. Беренблум А.С., Шамсиев Р.С., Подоплелова Т.А., Данюшевский В.Я. Влияние природы металла и носителя на эффективность катализаторов деоксигенации жирных кислот в углеводороды // *Журн. физ. химии*. 2012. № 8. С. 1340–1344.
6. Беренблум А.С., Данюшевский В.Я., Кацман Е.А., Шамсиев Р.С., Флид В.Р. Получение высших олефинов из масел и жиров: особенности деоксигенации жирных кислот в присутствии медного катализатора // *Нефтехимия*. 2013. № 6. С. 408–413.
7. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 281. P. 151–156.
8. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865–3868.
9. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules // *Chem. Phys. Lett.* 2005. V. 416. P. 116–120.
10. Русина Г.Г., Борисова С.Д., Чулков Е.В. Структура и анализ атомных колебаний кластеров Cu_n ($n \leq 20$) // *Журн. физ. химии*. 2013. № 2. С. 236–242.
11. Krüger S., Vent S., Nörtemann F., Staufer M., Rösch N. The average bond length in Pd clusters Pd_n , $n = 4\text{--}309$: A density-functional case study on the scaling of cluster properties // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. P. 2082–2087.

THEORETICAL STUDY OF THE ADSORPTION OF PROPIONIC ACID OVER Cu_{15} AND Pd_{15} CLUSTERS

F.O. Danilov, A.Yu. Skryabina, V.V. Zamalutin, R.S. Shamsiev[@]

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@]*Corresponding author e-mail: Shamsiev.R@gmail.com*

Now the world has a certain interest in methods for producing hydrocarbon fuels from fats. The most modern and advanced way of these reactions is the deoxygenation (decarbonylation / decarboxylation) acids. As catalysts for these reactions palladium nanoparticles are used. Now attempts are being made to replace it with a cheaper metal – copper or nickel. The mechanism of these reactions are currently poorly understood. Great help in resolving this issue may have a quantum-chemical methods. This paper describes the energy characteristics of the various structures that may be implemented in the adsorption molecule fatty acid on copper and palladium clusters.

Key words: quantum-chemical modeling, DFT/PBE, Cu cluster, Pd cluster.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИН-АНТИ-ИЗОМЕРИЗАЦИИ В МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ НИКЕЛЯ(II)

Ф.О. Данилов, студент, Р.С. Шамсиев, старший научный сотрудник

кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина,
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
e-mail: Shamsiev.R@gmail.com

Методом функционала плотности DFT-PBE проведено моделирование син-анти-изомеризации в бис- η^3 -аллильных комплексах никеля (аллил – C_3H_5 , 2- $CH_3C_3H_4$, 1- $CH_3C_3H_4$). Расчеты показали, что во всех рассмотренных случаях изомеризация протекает в три стадии по η^3 - η^1 - η^3 -механизму с лимитирующей стадией поворота винильного фрагмента в η^1 -аллильном интермедиате.

Ключевые слова: син-анти-изомеризация, аллильные комплексы никеля, метод функционала плотности, DFT-PBE.

Введение

π -Аллильные комплексы переходных металлов имеют важное значение в металлокомплексном катализе. Бис-(η^3 -аллил)никель ($Ni(\eta^3-C_3H_5)_2$, БАН) и его гомологи являются прекурсорами в каталитических синтезах, а также широко используются в качестве модельных объектов для изучения механизмов реакций, протекающих с образованием аллильных интермедиатов [1–4]. Заметное влияние на строение продуктов реакций с участием η^3 -аллильных комплексов переходных металлов может оказывать присущая им *цис-транс*-изомеризация (псевдовращение) аллильного ли-

ганда, что в свою очередь может повлиять на строение продуктов их последующих превращений. В работах [5–7] методами функционала плотности показано, что данная изомеризация в аллилпалладиевых комплексах протекает по η^3 - η^1 - η^3 -механизму и включает в себя η^3 - η^1 -перегруппировку одного из аллильных лигандов, поворот винильного фрагмента и обратную η^1 - η^3 -перегруппировку (рис. 1). Было также показано, что способность к координации на металле молекул растворителя (Solv) оказывает решающее влияние на устойчивость η^1 комплексов и, как следствие, на скорость изомеризации в целом.

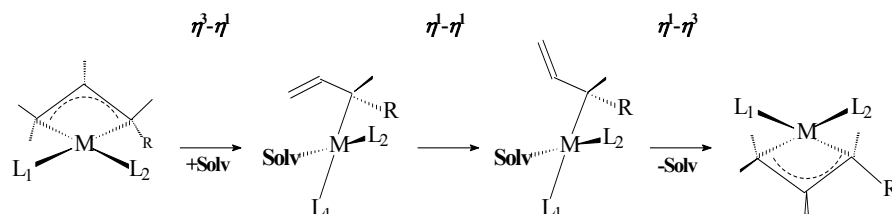


Рис. 1. Схема *цис-транс*-изомеризации в аллильных комплексах.

Бис-(η^3 -аллил)никель может существовать в растворе в *цис*- и *транс*-формах, соотношение между ними составляет 1:3 [8]. В кристаллах БАН представлен только в *транс*-форме [4]. Аллильные комплексы никеля существуют только при низких температурах и в инертной атмосфере, что создает определенные трудности в изучении их свойств. В связи с этим становится актуальным исследование реакций с их участием методами квантовой химии. В данной работе методом функционала плотности изучено влияние заместителя при аллильном лиганде в БАН на энергетические параметры *цис-транс*-изомеризации.

Методика расчета

Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) с помощью программы

Priroda [9], с использованием неэмпирического обменно-корреляционного функционала PBE [10] и базисного набора TZ2P. Основные базисные наборы функций гауссова типа имели следующие размеры (несжатые/сжатые): (5s1p)/[3s1p] для атома H, (11s6p2d)/[6s3p2d] для атома C и (17s13p8d)/[12s9p4d] для атома Ni. Данная методика ранее применялась нами при расчетах норборнадиеновых комплексов никеля [11, 12]. Оптимизация геометрии проводилась без ограничений на симметрию молекулы.

Тип найденных стационарных точек (локальный минимум или переходное состояние) был определен на основе аналитически рассчитанных вторых производных энергии и частот нормальных колебаний. Для проверки прямой связи найденных переходных состояний с локальными минимумами выполнялась процедура спуска по внутренней координате

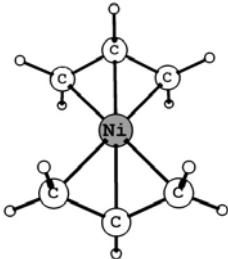
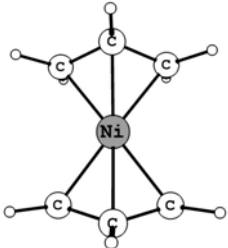
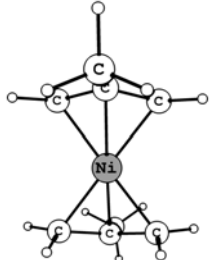
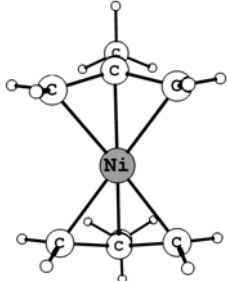
реакции (IRC). Влияние растворителя учитывалось как в явном виде – одна молекула растворителя (тетрагидрофуран, ТГФ) на комплекс, так и в континуальной модели PCM-SMD. Расчеты в PCM-континууме проводились с помощью программы Gaussian 09 Rev B.02 [13].

Результаты и их обсуждение

В качестве исходных структур выбраны комплексы с *транс*-конфигурацией аллильных лигандов (табл. 1.) в присутствии одной молекулы ТГФ во внешней координационной

сфере. Моделирование первой стадии изомеризации – η^3 – η^1 -перегруппировки одного из аллильных лигандов – в отсутствие молекулы растворителя не привело к минимумам, отвечающим структурам η^1 -аллильных комплексов. Очевидно, это следствие координационной ненасыщенности этих интермедиатов. Расчеты показали, что молекула растворителя входит во внутреннюю сферу металла на этапе η^3 – η^1 -изомеризации и возвращается во внешнюю координационную сферу на стадии η^1 – η^3 -изомеризации.

Таблица 1. Относительные свободные энергии Гиббса (кДж·моль⁻¹) и структуры комплексов Ni(η^3 -C₃H₅)₂ и Ni(2-CH₃C₃H₄)₂

Комплекс	Точечная группа симметрии	ΔG_{298}	Оптимизированная структура *
<i>транс</i> -Ni(η^3 -C ₃ H ₅) ₂	C _{2h}	0.0	
<i>цис</i> -Ni(η^3 -C ₃ H ₅) ₂	C _{2v}	5.9	
<i>транс</i> -Ni(2-CH ₃ C ₃ H ₄) ₂	C _{2h}	0.0	
<i>цис</i> -Ni(2-CH ₃ C ₃ H ₄) ₂	C _{2v}	0.8	

* Молекула растворителя находящаяся во внешней координационной сфере не показана.

В отличие от комплексов Ni(η^3 -C₃H₅)₂ и Ni(2-CH₃C₃H₄)₂, имеющих одинаковую точечную группу симметрии, добавление заместителя на концевой атом углерода аллильной группы понижает симметрию. Это приводит к существованию у комплекса

Ni(1-CH₃C₃H₄)₂ 12 изомеров. Свободные энергии этих изомеров различаются не более, чем на 4.3 ккал·моль⁻¹. Наиболее термодинамически стабильным является *транс*-комплекс **I**, в котором оба заместителя в аллильных лигандах имеют *син*-расположение (**I**, рис. 2). Эта

структура с симметрией C_i , была выбрана в качестве исходной для моделирования *син-анти* изомеризации в комплексе $Ni(1-CH_3C_3H_4)_2$. Как показали расчеты, во всех рассмотренных случаях механизм изомеризации является трех-стадийным и полностью согласуется с механизмом, приведенным на рис. 1. Поскольку структура комплекса **I** не является симметричной относительно плоскости, возможно протекание реакции по двум маршрутам.

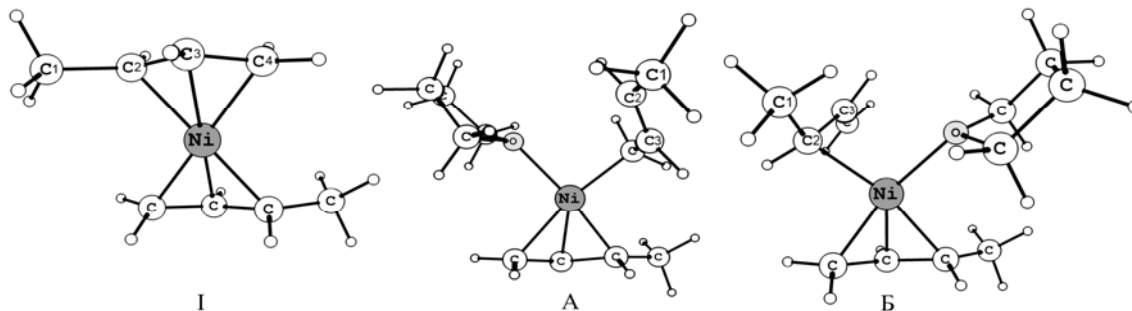


Рис. 2. Структуры наиболее термодинамически стабильного изомера (**I**) $Ni(1-CH_3C_3H_4)_2$ и η^1 -аллильных интермедиатов маршрутов **A** и **B** реакции изомеризации комплекса **I**.

Активационные барьеры маршрутов **A** и **B** для комплекса **I** заметно отличаются. Направление **B**, связанное с участием интермедиатов, в которых η^1 -аллильная группа связана с металлом через наиболее замещенный атом углерода, имеет существенно более высокие активационные параметры. Так, в лимитирующей стадии маршрута **B** реагирующей системе необходимо преодолеть барьер $139.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, что на $24.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ превышает значение $\Delta G^\ddagger$ для маршрута **A**.

На рис. 3 приведены энергетические профили реакции изомеризации различных бис-аллильных комплексов. Как видно из рис. 3, во всех рассмотренных случаях максимальными значениями свободной энергии активации характеризуется стадия поворота винильного фрагмента ($\eta^1-\eta^1$). Следовательно, данная стадия является лимитирующей. При этом значения свободной энергии активации реакции изомеризации возрастают в ряду: $Ni(2-CH_3C_3H_4)_2 < Ni(1-CH_3C_3H_4)_2 < Ni(\eta^3-C_3H_5)_2$. Стоит отметить, что в случае $Ni(2-CH_3C_3H_4)_2$,

Отличие этих маршрутов связано с первой стадией. В одном случае происходит разрыв связи между атомом Ni и наиболее замещенным атомом углерода C2 (маршрут **A**), а в другом – между атомом Ni и наименее замещенным атомом углерода C4 (маршрут **B**). Соответственно протекание $\eta^3-\eta^1$ -перегруппировки приводит к η^1 аллильным интермедиатам различного строения (рис. 2).

на активационный барьер вращения фрагмента аллильной группы оказывает заметное влияние направление этого вращения. Если в процессе поворота сближаются метильная группа η^1 -аллильного лиганда с метильной группой η^3 -аллильного лиганда (рис. 4), то активационный барьер составляет $123.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Поворот в обратном направлении позволяет снизить энергетические затраты на $11.7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Для $Ni(C_3H_5)_2$, в отсутствие у лиганда объемных заместителей, направление вращения играет меньшую роль и разница в $\Delta G^\ddagger$ составляет всего $7.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

По сравнению с исходными *транс*-изомерами свободная энергия *цис*-изомеров во всех трех комплексах незначительно выше, что согласуется с экспериментальными данными – в растворах аллильных комплексов Ni (растворитель – толуол) концентрация *транс*-изомеров примерно втрое больше концентрации *цис*-изомеров [8].

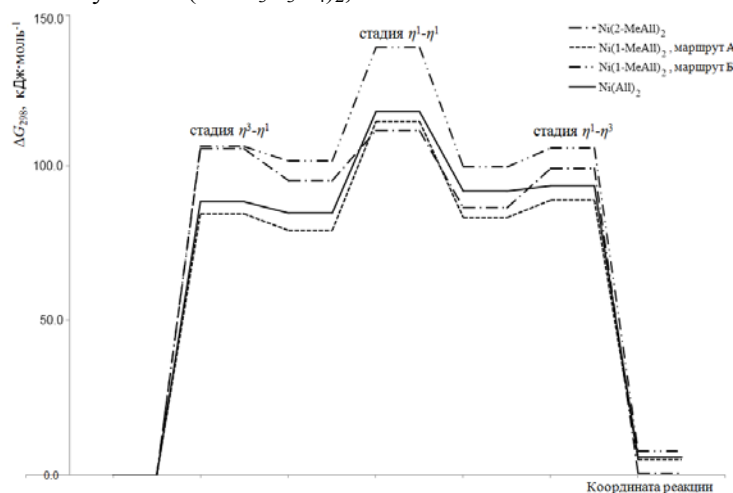


Рис. 3. Энергетические профили *син-анти*-изомеризации в различных аллильных комплексах.

Сравнение свободных энергий активации рассчитанных без учета ($\Delta G^\ddagger_{298}$) и с учетом неспецифических сольватационных эффектов в рамках модели PCM ($\Delta G^\ddagger_{298, \text{PCM}}$) приведено в табл. 2. Из таблицы следует, что дополнительный учет сольватационных эффектов в континуальной модели позволяет уменьшить разницу (до 15 кДж·моль⁻¹) между рассчитанными и экспериментальными активационными параметрами.

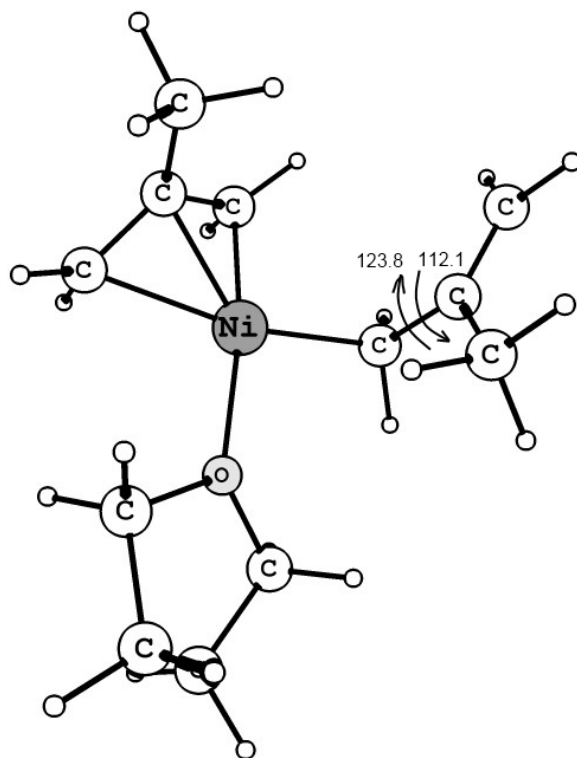


Рис. 4. Структура η^1 -аллильного интермедиата реакции изомеризации комплекса $\text{Ni}(2\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2$. Стрелкой показаны возможные направления поворота фрагмента аллильного лиганда и соответствующие им значения $\Delta G^\ddagger$ в кДж·моль⁻¹.

Таблица 2. Сравнение рассчитанных активационных параметров изомеризации с экспериментальными данными [14]

Комплекс, направление реакции, растворитель	$\Delta G^\ddagger_{298}$	$\Delta G^\ddagger_{298, \text{PCM}}$	$\Delta G^\ddagger_{(\text{эксп.})}$
	кДж·моль ⁻¹		
$\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2$ транс-цис, ТГФ	118.4	113.4	98.3 (30°C, ТГФ)
$\text{Ni}(2\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2$ транс-цис, ТГФ	112.1	109.2	98.7 (50°C, бензол)
$\text{Ni}(1\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2$ маршрут А, ТГФ	115.1	108.8	—
$\text{Ni}(1\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2$ маршрут Б, ТГФ	139.3	134.3	—

Выводы

Впервые выполнено квантово-химическое моделирование *син-анти*-изомеризации в метилзамещенных бис-аллильных комплексах никеля. Механизм изомеризации в комплексах $\text{Ni}(2\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2$ и $\text{Ni}(1\text{-CH}_3\text{C}_3\text{H}_4)_2$ не отличается от описанной в литературе $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$ -перегруппировки аллильного лиганда. Во всех рассмотренных случаях переходное состояние стадии вращения винильного фрагмента аллильного лиганда имеет самое высокое значение энергии Гиббса, в связи с чем эта стадия является лимитирующей. При этом положение метильного заместителя у аллильного лиганда оказывает заметное влияние на свободную энергию активации. Рассчитанные активационные параметры хорошо согласуются с экспериментальными данными (различие не более 15.1 кДж·моль⁻¹).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Herath-Mudiyanse Ananda H.B. Development of nickel-catalyzed cycloaddition and coupling reactions : PhD Thesis. – The University of Michigan, 2008. 332 p.
2. Tobisch S. Ni^0 -Catalyzed cyclotrimerization of 1,3-butadiene: A comprehensive density functional investigation on the origin of the selectivity // Chem. Eur. J. 2003. V. 9. P. 1217–1232.
3. Consiglio G., Waymouth R.M. Enantioselective homogeneous catalysis involving transition-metal-allyl intermediates // Chem. Rev. 1989. V. 89. P. 257–276.
4. Alberti D., Goddard R., Ruffin A., Pörschke K.-R. π -Allyl nickelate(II) and palladate(II) complexes // Organometallics. 2003 V. 22. P. 4025–4029.
5. Solin N., Szabó K.J. Mechanism of the $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$ isomerization in allylpalladium complexes: Solvent coordination, ligand, and substituent effects // Organometallics. 2001. V. 20. P. 5464–5471.
6. Шамсиев Р.С., Белов А.П. Исследование механизма син/анти изомеризации в хлор- и гидроксизамещенных η^3 -аллильных комплексах палладия на основе 1,3-бутадиена методом функционала плотности (DFT) // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 7. С. 1118–1122.
7. Шамсиев Р.С., Белов А.П. Влияние сольватного лиганда на механизм син/анти изомеризации η^3 -аллильных комплексов палладия: исследование методом функционала плотности (DFT) // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 9. С. 1499–1503.

8. Boennemann H., Bogdanovic B., Wilke G. *Cis- and trans-bis-(π -allyl)nickel systems* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1967. V. 6. P. 804.
9. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151–156.
10. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865–3868.
11. Шамсиев Р.С., Дробышев А.В., Флид В.Р. Квантово-химическое исследование механизма каталитической димеризации норборнадиена в присутствии гидридного комплекса Ni(I) // Журн. орган. химии. 2013. № 3. С. 358–362.
12. Шамсиев Р.С., Тхиен Х.Н., Флид В.Р. Проблемы стереоселективности в реакциях [2+2]-циклодимеризации норборнадиена, катализируемой гидридными комплексами никеля(I). Теоретические аспекты // Изв. АН. Сер. хим. № 7. 2013. С. 1553–1557.
13. Флид В.Р. Физико-химические основы каталитических синтезов с участием норборнадиена и аллильных производных : дис. ... д-ра хим. наук. – М., 2000. 258 с.
14. Gaussian 09, Revision B.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
15. Шамсиев Р.С., Дробышев А.В., Флид В.Р. Квантово-химическое моделирование *цис-транс* изомеризации аллильного лиганда в $Ni(\eta^3-C_3H_5)_2$ в присутствии норборнадиена // Изв. АН. Сер. хим. № 7. 2013. С. 1549–1552.

QUANTUM CHEMICAL MODELLING OF SYN-ANTI ISOMERIZATION IN SUBSTITUTED ALLYL-NICKEL COMPLEXES

F.O. Danilov, R.S. Shamsiev@

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

@Corresponding author e-mail: Shamsiev.R@gmail.com

The *syn-anti* isomerization of bis-(η^3 -allyl)nickel complexes (allyl – C_3H_5 , 2- $CH_3C_3H_4$, 1- $CH_3C_3H_4$) has been studied using the density functional theory (DFT-PBE). Calculations indicated that in all cases isomerization goes through 3 steps according to η^3 - η^1 - η^3 -mechanism. The rate-limiting step of that is vinyl fragment rotation in η^1 -allyl ligand.

Key words: *syn-anti* isomerization, allylnickel complexes, density functional theory, DFT-PBE.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ КАРКАСНЫХ ОРГАНОСИЛОКСАНОВ И МЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНОВ

М.С. Дронова, научный сотрудник, *А.Н. Биляченко, старший научный сотрудник, А.Д. Кирилин, заведующий кафедрой, *Е.С. Шубина, заведующий лабораторией, *М.М. Левицкий, старший научный сотрудник

**кафедра Химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова*

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

***Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,*

Москва, 119991 Россия

e-mail: dronovamarina@gmail.com

Квантово-химическими расчетами каркасных органосилесквиоксанов показано, что наибольшей стабильностью обладает кубановая структура ($\text{MeSiO}_{1.5}$)₈. Проведено уточнение механизма расщепления олигомерных металлоорганосилоксанов органосиланолями щелочных металлов, предложена схема синтеза. На основании расчетов предположено, что реакции металлосодержащих силоксанов определяются координирующим влиянием растворителей.

Ключевые слова: каркасные органосилоксаны, каркасные металлоорганосилоксаны, энтальпия образования, квантово-химические расчеты.

Введение

Квантово-химический анализ каркасных органосилесквиоксанов (КОСС) представлен преимущественно работами, в которых анализируются структуры общей формулы $[\text{HSiO}_{1.5}]_n$ [1]. Использование методов DFT позволило рассчитать структуры, содержащие до 16 атомов Si [2]. Обнаруженные при масс-спектрометрических измерениях силесквиоксановые кластеры, содержащие до 38 атомов Si, полученные каталитической перегруппировкой октамерных КОСС [3], стимулировали новые квантово-химические работы, в которых объекты $[\text{HSiO}_{1.5}]_n$ содержали до 60 атомов Si [4], затем последовал анализ структур с числом атомов Si до 240 [5]. Моделирование механизма наращивания каркаса, предложенное ранее для фуллеренов [6], использовано при полуэмпирическом расчете каркасных структур $[\text{HSiO}_{1.5}]_n$, где $n = 24-36$ [7]. Однако квантово-химическое изучение каркасных металлоорганосилоксанов (КМОС), содержащих переходные металлы, представлено незначительным количеством работ из-за сложностей, возникающих при расчете высокоспиновых молекул. Так, например, анализ электронной структуры каркасного Cr-содержащего металлосилоксана $[\text{Cr}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-OSi}^t\text{Bu}_3)]_4$ проводили по упрощенной модели $[\text{Cr}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-OH})]_4$, составленной на основе структурных параметров, полученных из результатов рентгеноструктурного анализа исходного каркасного соединения с группами $-\text{OSi}^t\text{Bu}_3$ [8]. Другой пример исследования прочности связей Cu–O и Si–O в соединениях R_3SiOCu и $\text{R}_3\text{SiOCu---PR}'_3$ ($\text{R} = \text{H, Me, Ph}$; $\text{R}' = \text{H, Me, } t\text{-Bu, Ph}$) в сравнении с соединениями, где атом O заменен на S или Se, приведено в работе [9]. Расчет

проводили DFT-методом (с учетом дисперсионных взаимодействий). Еще одним примером квантово-химического исследования каркасных органосилоксанов является сравнение прочности связи Si–C в металлоорганосилоксанах методом DFT (B3LYP/DZ), описанное в работе [10].

Экспериментальная часть

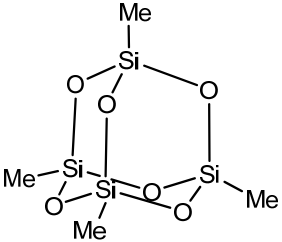
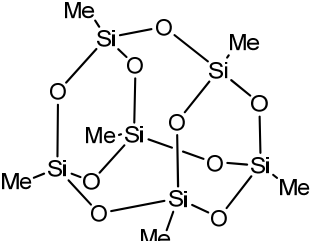
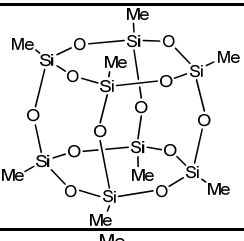
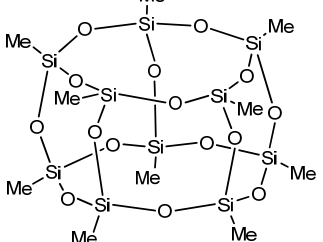
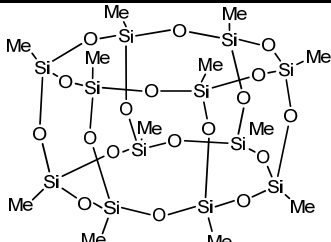
В отличие от перечисленных работ, анализирующих гипотетические структуры, мы сосредоточили внимание на реально синтезированных соединениях. Анализ опубликованных работ по синтезу каркасных органосилесквиоксанов (КОСС) общей формулы $[\text{RSiO}_{1.5}]_n$ показал, что соединения с $n = 4, 6, 10, 12$ представлены единичными работами, в то время как число работ, описывающих соединения $[\text{RSiO}_{1.5}]_8$, превышает 30, что косвенно указывает на повышенную стабильность октамера. Для проверки этого обстоятельства мы провели оптимизацию геометрии каркасных органосилесквиоксанов $[\text{MeSiO}_{1.5}]_n$ ($n = 4, 6, 8, 10, 12$), используя метод DFT-B3PW91/6-31g(d,p) в расчетной программе Gaussian 09.

Корректность выбранного метода проводили сравнением структурных параметров оптимизированного модельного соединения $[\text{MeSiO}_{1.5}]_8$ и реально синтезированного $[\text{PhSiO}_{1.5}]_8$. Из результатов, показанных в табл. 1, следует хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных структурных параметров.

Таблица 1. Оценка корректности выбранного метода расчета

Соединение	$\angle \text{Si-O-Si}$ (град)	Si–O (Å)
$[\text{MeSiO}_{1.5}]_8$	143.9–144.0	1.64–1.65
$[\text{PhSiO}_{1.5}]_8$	144.1–144.5	1.61–1.62

Таблица 2. Сравнение энергетических и геометрических параметров силоксановых каркасов

Силоксановый каркас	n	E_n/n , ат.ед.	$A_{отн}$ (кДж/моль)	$\angle Si-O-Si$ (град)
	4	-442.294844	0.00	115.7–115.8
	6	-442.302549	-20.28	129.3–135.4
	8	-442.304753	-26.06	143.9–144.0
	10	-442.304662	-25.81	140.5–151.5
	12	-442.304272	-24.8	136.9–145.9

Сравнение энергий каркасных органосилсесквиоксанов проводили следующим образом. Определяли полную электронную энергию E (в ат. ед.) каждой молекулы, затем рассчитывали удельную энергию E_n/n в расчете на структурное звено $MeSiO_{1.5}$, где n – количество силоксановых фрагментов в молекуле. Поскольку наибольшая величина, показывающая наименее выгодную каркасную структуру, $E_n/n = -442,29$ ат.ед. получилась для $n = 4$ с ней сравнивали остальные полученные величины, с использованием формулы:

$$A_{отн} = (E_n/n - E_4/4) \times 627.5,$$

где: $A_{отн}$ – параметр, характеризующий энергетическую выгоду образования силоксанового

каркаса относительно $(MeSiO_{1.5})_4$ в расчете на одно силоксановое звено $MeSiO_{1.5}$ (в кДж/моль);

E_n – полная электронная энергия молекулы, состоящей из n фрагментов $MeSiO_{1.5}$ (в ат. ед.);

n – количество фрагментов $MeSiO_{1.5}$ в молекуле.

Поскольку параметр $A_{отн}$ показывает энергию стабилизации фрагмента $MeSiO_{1.5}$ в n -членном каркасе относительно тетрамерного каркаса, то наиболее энергетически выгодной структурой является $(MeSiO_{1.5})_8$. Однако, необходимо отметить, что энергетическая предпочтительность структур $(MeSiO_{1.5})_{10}$ и $(MeSiO_{1.5})_{12}$ отличается от $(MeSiO_{1.5})_8$ меньше чем на 1.25 кДж/моль (в пересчете на одно звено $MeSiO_{1.5}$). Структура $(MeSiO_{1.5})_6$ несколько менее выгод-

ная по сравнению с 8-, 10- и 12- членными каркасами. Помимо энергетических характеристик, предпочтительность образования той или иной структуры подтверждается величинами углов Si–O–Si в каркасе, которые для $(\text{MeSiO}_{1.5})_8$ имеют значение более, близкое к равновесному в ненапряженных силоксанах [11]. Ряд относительной выгодности структур коррелирует с отклонением углов Si–O–Si в каркасе от равновесных значений. У $(\text{MeSiO}_{1.5})_4$ и $(\text{MeSiO}_{1.5})_6$ углы напряжены и заметно отклоняются от оптимального значения, в соединениях $(\text{MeSiO}_{1.5})_{10}$ и $(\text{MeSiO}_{1.5})_{12}$ циклы имеют складчатую конфигурацию, величина углов Si–O–Si варьирует в широком диапазоне с заметными отклонениями от равновесного значения. Можно полагать, что именно этим объясняется тот факт, что основная масса работ по синтезу подобных структур содержит описание кубановых каркасов $[\text{RSiO}_{1.5}]_8$, поскольку большинство синтезов приводит именно к этой структуре. Использование расчетного метода позволило нам решить ряд вопросов, связанных с формированием каркасной структуры металлоорганосилоксанов. Ранее нами была предложена альтернативная методика синтеза КМОС расщеплением олигомерных металлоорганосилоксанов органосиланолятами щелочных металлов [12], однако не был решен вопрос, как протекает решающая стадия процесса, происходит ли только расщепление органосиланолятом силоксанового фрагмента Si–O–Si в олигомере, или в этом превращении участвует также металлосилоксановый фрагмент Si–O–M (рис. 1). С этой целью был проведен анализ модельных схем расщепления медьсодержащих металлоорганосилоксанов, с использованием расчетного метода DFT-B3PW91/6-31g(d,p) в расчетной программе Gaussian 09.

В модельных соединениях, выбранных для расчета, координационная сфера ионов Na^+ и Cu^{2+} заполнена молекулами воды с учетом координационного числа, соответствующего значениям, взятым из результатов рентгеноструктурного анализа аналогичных соединений, для мультиплетности иона Cu(II) выбрано значение 2.

В рамках точности используемого метода можно полагать, что возможно протекание обоих процессов с незначительным энергетическим преимуществом у процесса расщепления силоксанового фрагмента, сопровождаемого небольшим экзотермическим эффектом. Очевидно, что прочности связей Si–O–Si и Si–O–Met могут несколько различаться из-за особенностей неупорядоченной структуры полимера, а также изменяться за счет сольватации атомов металла координирующими раствори-

телями различной природы (диоксан, спирты, нитрилы). Анализ полученных данных позволил предложить принципиальную схему процесса расщепления олигомерного Cu-содержащего фенилсилоксана органосиланолятом натрия с образованием каркасного медьфенилсилоксана (рис. 2), структура которого описана в [12].

Схема включает последовательные стадии введения органосиланолята натрия, который расщепляет силоксановые фрагменты, встраиваясь в структуру, при этом ион поливалентного металла формирует каркас, организуя свою координационную сферу с помощью силанолят-анионов, поставляемых органосиланолятной группой. На первой стадии показано введение одной молекулы силанолята, на следующей – еще трех молекул.

Сравнительно недавно была показана возможность изомерного перестраивания каркасов Cu-КМОС. При длительном нагревании в органических растворителях (бутанол, диоксан) изомер **A** ($R = \text{Ph}$), содержащий два шестичленных силоксановых цикла, постепенно трансформируется в каркас **B**, включающий один двенадцатичленный силоксановый цикл (показан утолщенными линиями, рис. 3) [13].

Вопрос, является ли такой переход следствием того, что рассматриваемые структуры имеют заметно различающуюся энтальпию образования, или это результат замены сольватного растворителя, координирующего определенным образом фрагменты каркаса в процессе синтеза, был решен нами с помощью квантово-химических вычислений. Для уменьшения объема вычислительных операций были выбраны модели, в которых Ph-группа у кремния заменена на Me, мультиплетность модельных систем была выбрана на основе экспериментальных результатов, полученных при магнитных измерениях соответствующих Ph-содержащих Cu-КМОС [14].

Расчеты показали, что энтальпия образования **B** на 34.4 кДж/моль превышает энтальпию образования **A**, что следует считать величиной незначительной, то есть соизмеримой с невалентными межмолекулярными взаимодействиями. Можно полагать, что в процессе формирования каркаса предпочтение в пользу той или иной структуры определяется координирующим влиянием сольватных растворителей.

Заключение

Таким образом, квантово-химический анализ позволил установить причину преимущественного образования кубановых структур в КОСС, уточнить механизм получения КМОС из олигомерных металлосилоксанов и определить особенности изомерной перестройки Cu-КМОС.

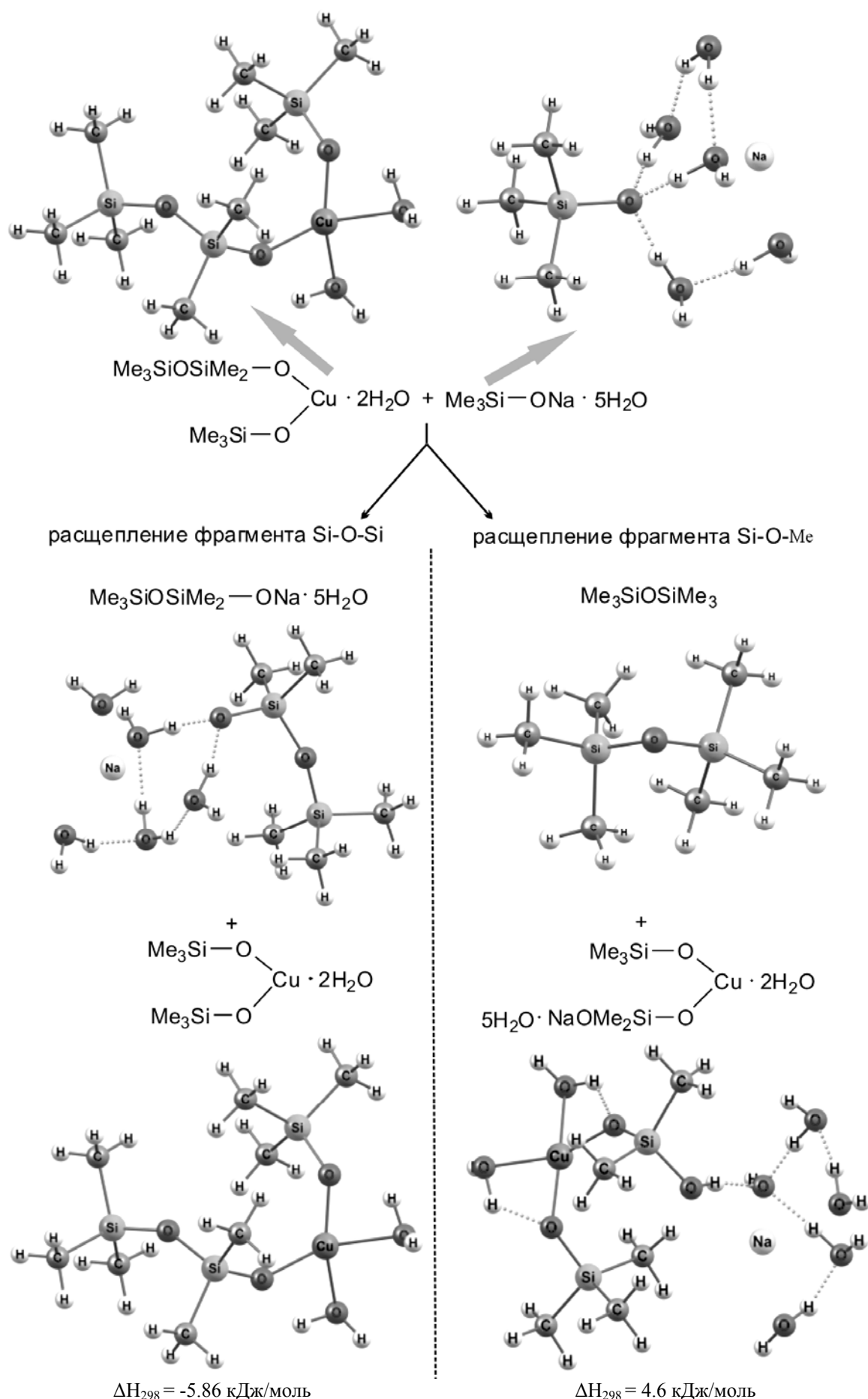


Рис. 1. Расчет возможных схем расщепления Cu-силоксана силанолем натрия (рядом с формулами помещены изображения оптимизированных структур).

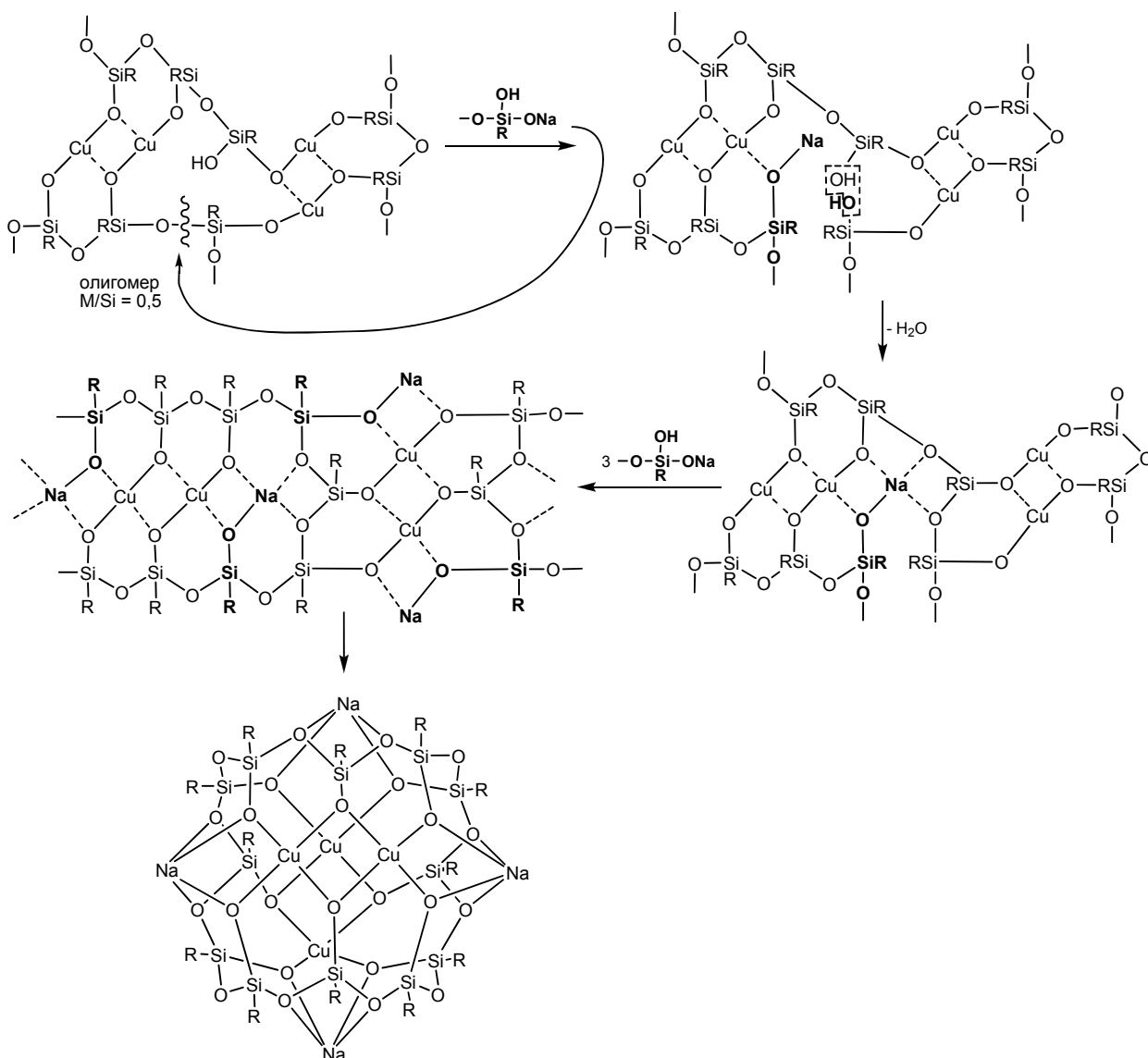


Рис. 2. Схема синтеза Cu-KMOC из олигомерного металлосилоксана. Место разрыва связи показано волнистой линией. Входящие в структуру молекулы силанолятов выделены утолщенным шрифтом.

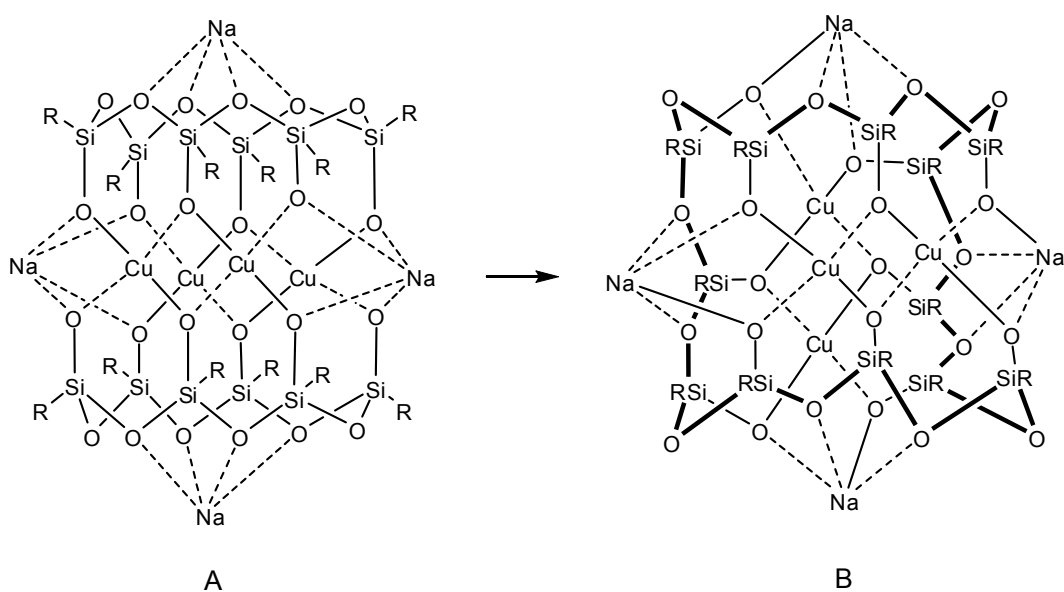


Рис. 3. Изомеризация Cu-KMOC.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00646).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Kudo T., Gordon M.S. theoretical studies of the mechanism for the synthesis of silsesquioxanes // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 4058–4063.
2. Xiang K.-H., Pandey R., Pernicz U.C., Freeman C. Theoretical study of structural and electronic properties of H-silsesquioxanes // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 8704–8711.
3. Rikowski E., Marsmann H.C. Cage-rearrangement of silsesquioxanes // Polyhedron. 1997. V. 16. P. 3357–3361.
4. Wichmann D., Jug K. MSINDO study of hydridosilsesquioxanes // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 10087–10091.
5. Jug K., Wichmann D. MSINDO study of large silsesquioxanes // J. Comput. Chem. 2000. V. 16. P. 1549–1553.
6. Endo M., Kroto H.W. Formation of carbon nanofibers // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 6941–6944.
7. Jug K., Gloriovoy I.P. Mechanism of silsesquioxane growth // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 1062–1066.
8. Sydora O.L., Wolczanski P.T., Lobkovsky E.B., Buda C., Cundari Th.R. Low-coordinate chromium siloxides. The “box” $[\text{Cr}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-OSi}t\text{Bu}_3)]_4$, distorted trigonal $[(t\text{Bu}_3\text{SiO})_3\text{Cr}][\text{Na}(\text{benzene})]$ and $[(t\text{Bu}_3\text{SiO})_3\text{Cr}][\text{Na}(\text{dibenzo-18-c-6})]$, and trigonal $(t\text{Bu}_3\text{SiO})_3\text{Cr}$ // Inorg. Chem. 2005. V. 44. P. 2606–2618.
9. Jacobsen H., Fink M.J. Decomposition cascades of dicoordinate copper(I) chalcogenides // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. V. 13. P. 5294–5299.
10. Borisov Yu.A., Papkov V.S., Sergienko N.V., Zavin B.G., Buzin M.I. Si–C bond strength in cage-like methylsilsesquioxanes and methyl-bearing metalosilsesquioxanes estimated from DFT calculations // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2010. V. 59. P. 881–885.
11. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1976. 413 с.
12. Завин Б.Г., Сергиенко Н.В., Биляченко А.Н., Черкун Н.В., Дронова М.С., Корлюков А.А., Старикова О.М., Левицкий М.М., Тимофеева Г.И. Синтез биметаллических каркасных металлоорганосилоксанов из полимерных металлосилоксанов // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 8. С. 1621–1624.
13. Zavin B.G., Sergienko N.V., Gorodnichev E.V., Myakushev V.D., Korlyukov A.A., Antipin M.Yu. Rearrangement of the siloxane skeleton in Cu–Na-containing phenylsiloxanes // Mendeleev Commun. 2005. V. 15. P. 245–246.
14. Rentschler E., Gatteschi D., Cornia A., Fabretti A.C., Barra A.-L., Shchegolikhina O.I., Zhdanov A.A. Molecule-based magnets: Ferro- and antiferromagnetic interactions in copper(II)–polyorgano-siloxanolate clusters // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 4427–4431.

AB INITIO CALCULATION OF CAGE-LIKE SILOXANES AND METALLOSILOXANE STRUCTURE FORMATION

M.S. Dronova[@], *A.N. Bilyachenko, A.D. Kirilin, *E.S. Shubina,
*M.M. Levitsky

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

**A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

[@] Corresponding author e-mail: dronovamarina@gmail.com

Several *ab initio* (DFT-B3PW91/6-31g(d,p)) calculations of cage-like siloxanes $(\text{MeSiO}_{1.5})_n$ ($n = 4\text{--}12$) have been made. It was shown that cubane-like structure $(\text{MeSiO}_{1.5})_8$ is the most stable one. Refined mechanism of polymeric metallasiloxanes cleavage by the silanolates has been suggested. It has been shown that isomerisation of Cu-containing siloxanes (rearrangement of sandwich-like form into globule-like form) is mostly governed by the coordination properties of solvates.

Key words: cage-like siloxanes, cage-like metallasiloxanes, formation enthalpy, *ab initio* calculations.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕТЕРОФАЗНОГО ГИДРОЛИЗА МЕТИЛФЕНИЛДИМЕТОКСИСИЛАНА

Н.Г. Мажорова, научный сотрудник, П.В. Иванов, профессор

кафедра Химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: konarodi@rambler.ru

В статье рассмотрены результаты макрокинетических исследований начальных стадий гидролиза метилфенилдиметоксисилана в сопоставлении с аналогичными данными для метилфенилдихлорсилана. Экспериментально установлена взаимная растворимость и составы равновесных фаз в системе: метилфенилдиметоксисилан-ацетон-вода. Найдено, что гетерогенная область данной системы меньше, чем в системе метилфенилдихлорсилан-ацетон-вода. Определены границы диффузионной и кинетической области процесса. Гидролиз метилфенилдиметоксисилана переходит в кинетический режим при меньшей интенсивности перемешивания, чем гидролиз метилфенил-дихлорсилана.

В отличие от протекания процесса гидролитической поликонденсации (ГПК) метилфенилдихлорсилана, в котором скорость гидролиза значительно выше скорости конденсации, стадии гидролиза и конденсации в процессе ГПК органоалкоксисиланов сопоставимы. Показано, что состав продуктов гидролиза метилфенилдиметоксисилана практически не зависит от концентрации ацетона. Это свидетельствует о низкой селективности процесса. Общим для органохлор- и органоалкоксисиланов является гетерофазный характер гидролиза. Основной реакционной зоной является объем органической фазы.

Ключевые слова: гетерофазный гидролиз, конденсация, эмульсионная поликонденсация, макрокинетика, совмещенный процесс, фазовое равновесие, конода, диаграмма Гиббса, область протекания процесса, органоалкоксисиланы.

1. Введение

Диорганодихлор- и диорганодиалкоксисиланы являются важными реагентами для получения кремнийорганических соединений различной структуры. Известно, что оба класса веществ, гидролизуясь, превращаются в гидроксилпроизводные (реакции 1, 2), которые могут участвовать в гомофункциональной (ГМФК) (реакции

3, 5, 7) и гетерофункциональной (ГТФК) конденсации (реакции 4, 6) (схема 1) [3].

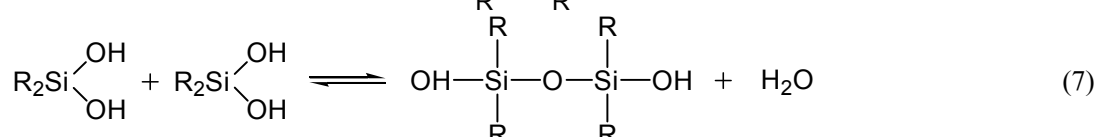
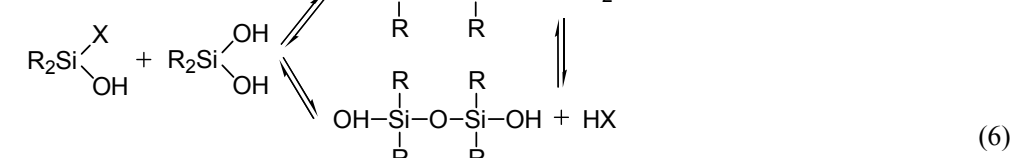
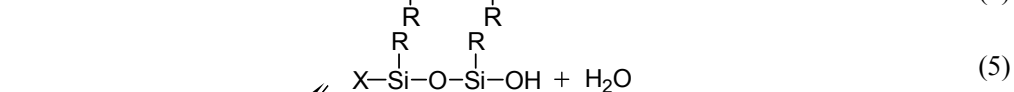
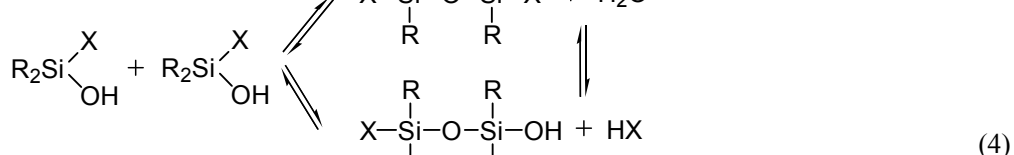
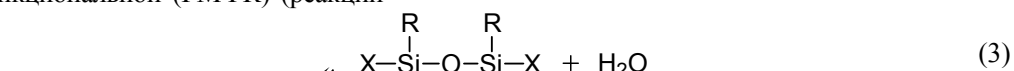
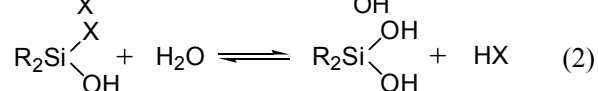
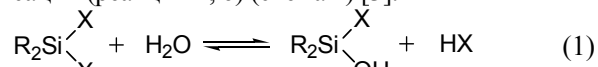


Схема 1. Гомо- и гетерофункциональная конденсация органоалкоксисиланов.

Кроме этих процессов, возможны обменные реакции между хлор (алкокси)- и гидроксилсодержащими соединениями, а также образование и полимеризация диорганосиланона [3].

Кроме общей схемы превращения продуктов

гидролиза, два класса веществ объединяет их ограниченная взаимная растворимость с водой. Наиболее полно роль фазового квазиравновесия изучена в гидролизе органохлорсиланов [4, 5]. Установлено, что из-за недостатка воды в зоне

реакции основной реакцией образования олигоорганосилоксанов является гетерофункциональная конденсация с участием основного интермедиата $R_2Si(OH)Cl$ [3]. Найденные закономерности позволили целенаправленно регулировать состав продуктов [4]. Например, гидролиз диорганодихлорсиланов можно селективно направить в сторону образования только органоциклоксанов или только линейных хлорсиланов с молекулярной массой до 1500 [5].

Из литературных данных [6] известно, что скорости стадий гидролиза органоалкоксиланов, гомо- и гетерофункциональной конденсации сопоставимы. Это, возможно, принципиальное отличие может сказаться и на составе олигомерных продуктов.

В связи с вышесказанным изучение гетерофазного гидролиза метилфенилдиметоксисилана проводили с позиций влияния фазового равновесия реакционной системы на состав продуктов. Полученные результаты сравнивали с известными закономерностями гидролиза метилфенилди-хлорсилана [4].

2. Экспериментальная часть

2.1. Изучение фазового равновесия жидкость–жидкость в системе метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода

Изучение взаимной растворимости системы метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода проводили методом титрования [7, 8]. В термостатируемый микросмеситель загружали бинарную смесь (ацетон – вода либо метилфенилдиметоксисилан – ацетон) определенного состава. К данной смеси при интенсивном перемешивании добавляли третий компонент (метилфенилдиметоксисилан либо воду) и наблюдали за изменением фазового состояния системы. При непрерывном перемешивании отмечали количество третьего компонента, при котором наблюдалось помутнение (или появление первых микрокапель второй фазы). Затем отбирали пробу полученного раствора и определяли показатель преломления n_D при $30^\circ C$ на рефрактометре ИР-22. Среднее значение показателя преломления определяли по трем параллельным опытам (расхождение показателей преломления не превышало 0.005).

По полученным экспериментальным данным строили кривую растворимости системы: метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода (рис. 1.) и калибровочные зависимости для определения составов сосуществующих фаз: $m_w = f(n_D)$, где m_w – мольная доля метилфенилдиметоксисилана в его смеси с водой (рис. 2 а) и $m_a = f(n_D)$, где m_a – мольная доля метилфенилдиметоксисилана в его смеси с ацетоном (рис. 2 б).

Составы равновесных фаз метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода определяли, проводя серию опытов при разных брутто-составах с

использованием калибровочных зависимостей (рис. 2) и уравнений материального баланса. Для определения составов равновесных фаз при интенсивном перемешивании трехкомпонентную смесь, состоящую из ацетона, воды, метилфенилдиметоксисилана термостатировали при $30^\circ C$, затем разделяли на органический и водный слои, брали пробы из каждого слоя для определения показателя преломления. Используя калибровочные зависимости (рис. 2), строили хорды фазового равновесия на диаграмме Гиббса (рис. 1) и находили составы равновесных фаз.

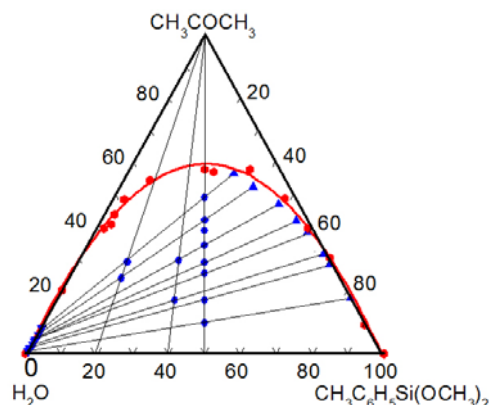


Рис. 1. Фазовое равновесие системы метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода.

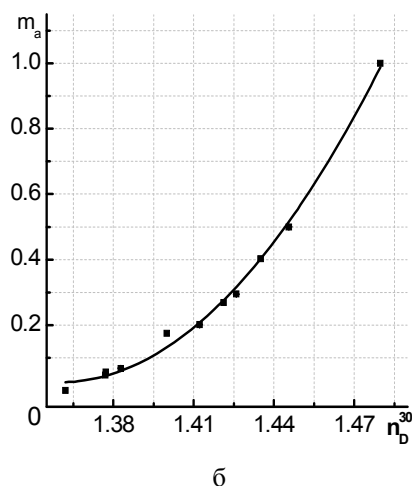
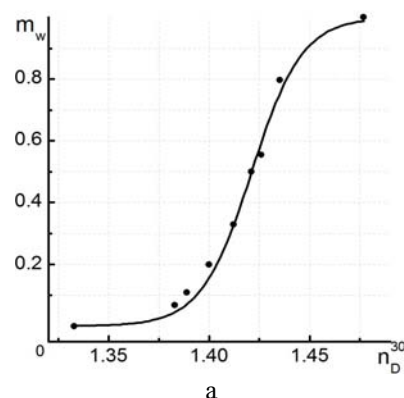


Рис. 2. Калибровочные кривые содержания метилфенилдиметоксисилана (в мольных долях) в его смеси: (а) с водой, (б) с ацетоном.

2.2. Изучение гидролиза метилфенилдиметоксисилана

Использовали метилфенилдиметоксисилан марки SiSiB®PC8611 (China). Содержание основного вещества 99.46%.

Гидролиз метилфенилдиметоксисилана проводили водным раствором соляной кислоты (10^{-3} моль/л) в среде ацетона в периодическом микрореакторе смешения (ПРС) с плоским днищем и отражательными ребрами (10 мл). Для бинарной смеси метилфенилдиметоксисилан – вода ($[X_i] = 10 \div 83\%$ мас.) постоянного состава проводили серию опытов по гидролизу метилфенилдиметоксисилана при различных концентрациях ацетона ($[A_i] = 0 \div 60\%$ мас.).

Состав продуктов гидролиза метилфенилдиметоксисилана анализировали методом тонкослойной хроматографии на хроматографических пластинках Silica gel 60F₂₅₄ фирмы «Merck». Использовали элюент толуол : диоксан = 7 : 1, обеспечивающий наилучшее разделение смеси на компоненты. Пробы наносили микрошприцом Hamilton Microliter #7000.5 (Швейцария) объемом 0.1 мкл. Вещество элюировали до 9.5 см от стартовой линии (10 см). Хроматографические пластинки сканировали на денситометре «CS-9000» фирмы Shimadzu.

Продукты гидролиза идентифицировали с помощью эталонных образцов: линейные продукты: $L_n = \text{HO} - [\text{SiMePhO}]_n - \text{H}$, $n = 1 \div 4$ и циклические структуры $C_n = [\text{MePhSiO}]_n$, $n = 3 \div 4$.

Количественный анализ данных тонкослойной хроматографии проводили методом нормировки с поправочными коэффициентами на чувствительность детектора УФ.

3. Результаты и их обсуждение

Несмотря на то, что влияние различных факторов (использование растворителей, катализаторов, температуры, концентрации) на гидролиз и конденсацию органоалкоксисиланов изучалось многими исследователями, авторы отмечают, что пока еще трудно оценить, какая из реакций (ГМФК и/или ГТФК) будет доминировать в изучаемом процессе [6]. Предполагают, что относительные вклады гомо- и гетерофункциональной конденсации в сборку олигомерной цепи зависят от соотношения воды и мономера в интервале $m = 0 \div 2.0$. Расчет авторов показывает, что при $m = 0.6$ вклады ГМФК и ГТФК сопоставимы. При m больше 0.6 превалирует ГМФК, а роль ГТФК снижается. Однако расчет авторов сделан для гомогенных условий [6].

В условиях гетерофазного процесса соотношение ГМФК и ГТФК будет зависеть от фазового равновесия в изучаемой системе.

Руководствуясь методологией исследования макрокинетики гидролиза метилфенилдиметоксисилана [4], изучили влияние фазового равновесия реакционной системы метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода на состав продуктов гидролиза и их конденсации.

3.1. Фазовое равновесие в системе $\text{MePhSi(OMe)}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Учитывая, что метилфенилдиметоксисилан может подвергаться гидролизу, время титрования и разделение фаз было ограничено десятью минутами. Методом тонкослойной хроматографии убеждались в отсутствии продуктов гидролиза. Из рис. 1 видно, что область расслаивания системы метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода является достаточно большой – левая и правая часть бинодальной кривой близко подходят к граням треугольной диаграммы, что говорит о низкой взаимной растворимости воды и метилфенилдиметоксисилана даже в присутствии общего растворителя.

Из-за быстрого протекания гидролиза метилфенилдиметоксисилана установить экспериментальным путем составы органической и водной фаз было невозможно. Бинодальная кривая и коноды, представленные на диаграмме Гиббса, определены методом UNIFAC (рис.3;[5]).

Из рис. 3 видно, что кривая расслаивания системы метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода расположена ниже, чем расчетная бинодаль системы метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода. Это закономерно и объясняется тем, что замена атомов хлора в метилфенилдиметоксисилане на метоксигруппы усиливает межмолекулярные взаимодействия (например, за счет водородных связей) между метилфенилдиметоксисиланом, водой и ацетоном, тем самым увеличивая взаимную растворимость компонентов (рис. 3).

В таблице приведены составы равновесных фаз для системы метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода при 30°C и атмосферном давлении.

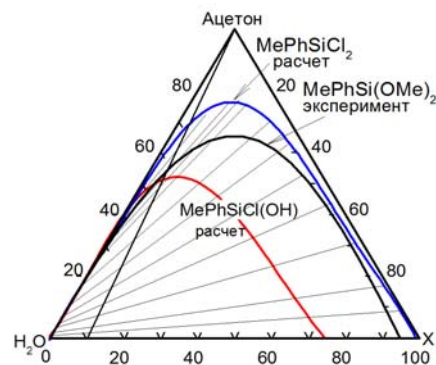


Рис. 3. Диаграммы фазового равновесия систем X – ацетон – вода, где X – MePhSiCl_2 , MePhSi(OMe)_2 , MePhSiCl(OH) .

Составы фаз в системе метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода при температуре 30°C и давлении 1 бар (мол. %)

№	Органическая фаза			Водная фаза		
	MePhSi(OMe) ₂	CH ₃ COCH ₃	H ₂ O	MePhSi(OMe) ₂	CH ₃ COCH ₃	H ₂ O
1	99.99	0.00	0.01	0.03	0.00	99.97
2	82.09	17.42	0.49	0.41	0.84	98.75
3	71.00	27.81	1.20	0.47	1.68	97.85
4	67.51	31.20	1.29	0.50	1.92	97.58
5	59.90	38.10	2.00	0.70	2.84	96.46
6	54.90	41.60	3.50	0.73	3.87	95.40
7	47.30	46.80	5.90	0.75	4.46	94.79
8	37.44	52.27	10.29	0.73	6.00	93.27
9	30.00	56.40	13.60	0.76	7.90	91.34

3.2. Кинетика гидролиза метилфенилдиметоксисилана

Для выбора условий изучения гидролиза метилфенилдиметоксисилана сначала проводили оценку скорости расходования метилфенилдиметоксисилана в среде ацетона при 20°C (рис. 4).

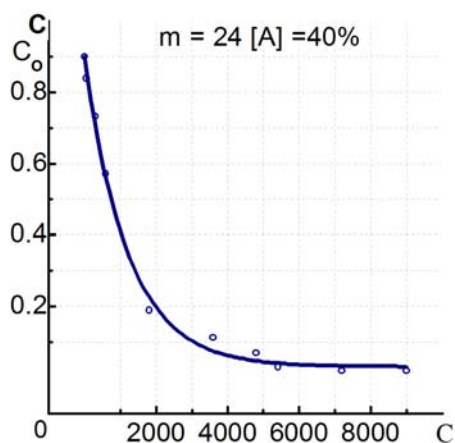


Рис. 4. Кинетическая кривая расходования метилфенилдиметоксисилана в гетерофазной системе метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода ($C_0 = 0.9$ моль/л; pH 3; $t_{0.5} = 870$ с; $k_T = 0.5 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$).

В этих условиях время полупревращения метилфенилдиметоксисилана составляет 870 с. Реакция приходит к состоянию равновесия примерно через 90 мин.

Метилфенилдиоксисилан обладает большей реакционной способностью. Время полупревращения метилфенилдиоксисилана в реакции гидролиза составляет 2 с, эффективная константа скорости равна 0.56 c^{-1} [1].

Значение эффективной константы скорости гидролиза метилфенилдиметоксисилана ($0.5 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$) соответствует граничному условию Хатта [9], когда гетерофазный процесс может протекать как в кинетической области, так и в диффузионной. Поэтому представляло интерес экспериментально определить границы диффузионного и кинетического режимов.

3.3. Определение области протекания гидролиза метилфенилдиметоксисилана

Границы диффузионного и кинетического режимов гидролиза метилфенилдиметоксисилана устанавливали по изменению относительного состава продуктов $L_n = \text{HO} - [\text{SiMePhO}]_n - \text{H}$, $n = 1 \div 4$; $C_n = [\text{SiMePhO}]_n$, $n = 3 \div 4$ от окружной скорости потока V , м/с (pH 3; время перемешивания 3 мин, рис. 5).

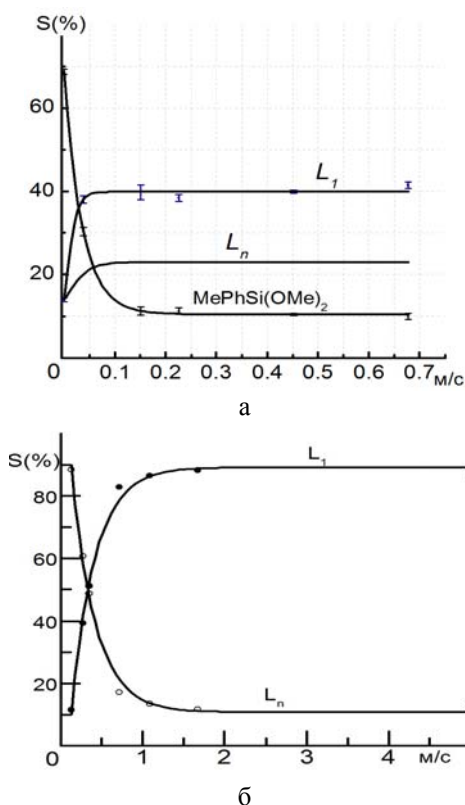


Рис. 5. Зависимость состава продуктов гидролиза: (а) MePhSi(OMe)₂, [X]=30%, [A]=40%; (б) MePhSiCl₂ [X]=23.5%, [A]=60% от окружной скорости потока V , м/с, где [X] – относительное содержание мономера в бинарной смеси с водой, [A] – содержание ацетона в реакционной смеси.

Как видно из рис. 5, выход гидролитической поликонденсации метилфенилдиметоксисилана на кинетический режим (на «плато») наступает при 0.1 м/с и [A] = 60%, а метилфенилдиоксисилан

силана гораздо позже (при 1 м/с). При меньшем содержании ацетона в реакционной системе, граница двух режимов гидролитического процесса метилфенилдиметоксисилана и метилфенилдихлорсилана смещена в сторону больших скоростей (рис. 6).

Важно отметить, что из-за низкой реакционной способности метилфенилдиметоксисилан остается в реакционной системе, а метилфенилдихлорсилан расходуется полностью (рис. 5,6).

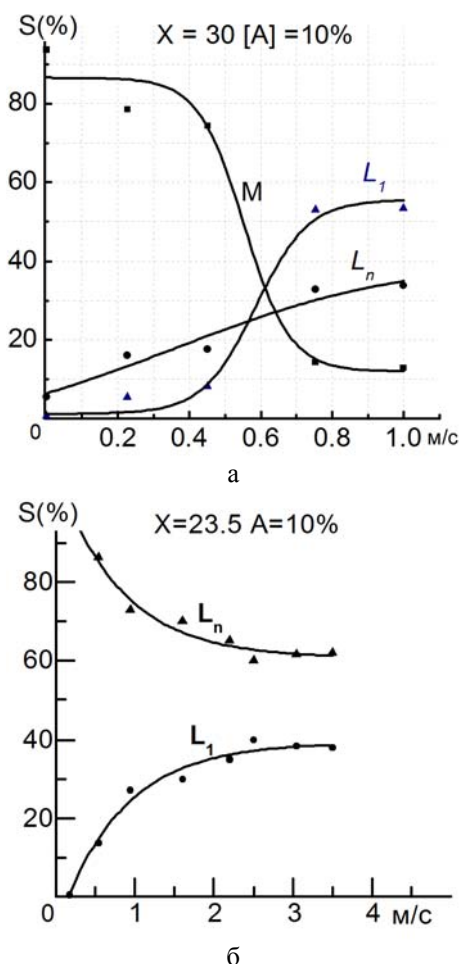


Рис. 6. Зависимость состава продуктов гидролиза $\text{MePhSi}(\text{OMe})_2$ (М) (а) и MePhSiCl_2 (б) от окружающей скорости потока V , м/с.

3.4. Определение зоны реакции и реакционной фазы

Известно [10], что определение реакционной фазы является одним из важнейших вопросов при изучении поликонденсационных процессов в гетерогенных системах, так как в зависимости от местонахождения реакционной зоны образуются полимеры различного химического и физического строения, разной молекулярной массы.

Если процесс протекает в одной из фаз или на границе раздела фаз, то в этом случае селективность гидролиза не будет зависеть от массового соотношения фаз. Эксперимен-

тальные данные, необходимые для определения реакционной зоны в гидролизе метилфенилдихлорсилана, были получены из диаграмм гидролитической поликонденсации (ГПК) метилфенилдихлорсилана [4].

Зависимость выхода α , ω -дигидроксиологосилоксанов от количества ацетона в реакционной смеси [А] имеет экстремальный характер. Это согласуется с известным правилом неэквивалентности для гетеросополиконденсации [10]. При изменении содержания ацетона в реакционной системе изменяется соотношение компонентов в сосуществующих фазах (в том числе молярное отношение воды к метилфенилдихлорсилану (m) в органической фазе) (рис. 7б), и, как следствие, меняется состав продуктов гидролиза.

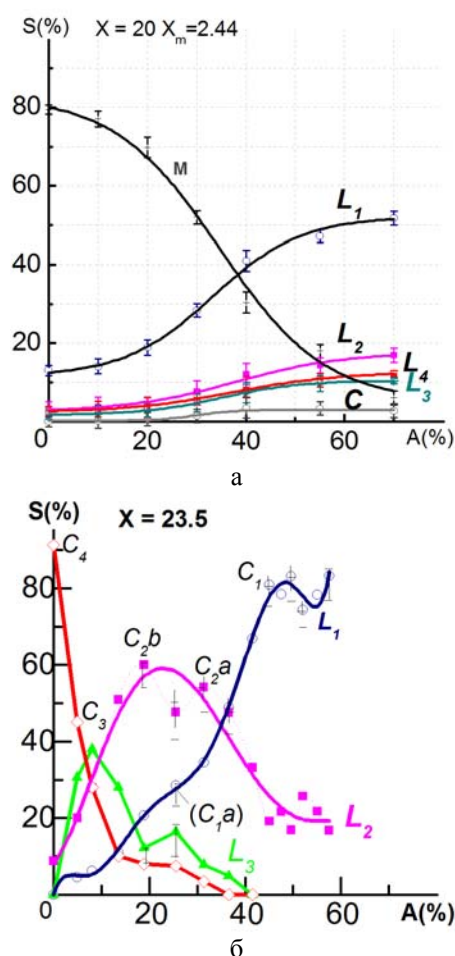


Рис. 7. Диаграммы ГПК $\text{MePhSi}(\text{OMe})_2$ (а) и MePhSiCl_2 (б). Зависимость состава продуктов гидролиза от содержания ацетона [А], % в реакционной смеси при разных значениях $[X]$, %.

Как видно из диаграммы ГПК метилфенилдиметоксисилана (рис. 7а), гидролиз протекает одновременно с конденсацией, в результате реакции на начальных стадиях образуются метилфенилдигидроксиосилан $L_1 = \text{MePhSi}(\text{OH})_2$, силоксаны $L_n = \text{HO}[\text{SiMePhO}]_n\text{H}$ ($n=2\div 4$), циклы $C_n = [\text{SiMePhO}]_n$ ($n=3\div 4$). Так как исход-

ный мономер в реакционной гидролитической системе с метилфенилдиметоксисиланом расходуется не полностью, то для сравнения с диаграммами ГПК метилфенилдихлорсилана, удобнее анализировать диаграммы ГПК метилфенилдиметоксисилана, построенные без учета содержания исходного мономера (рис. 8).

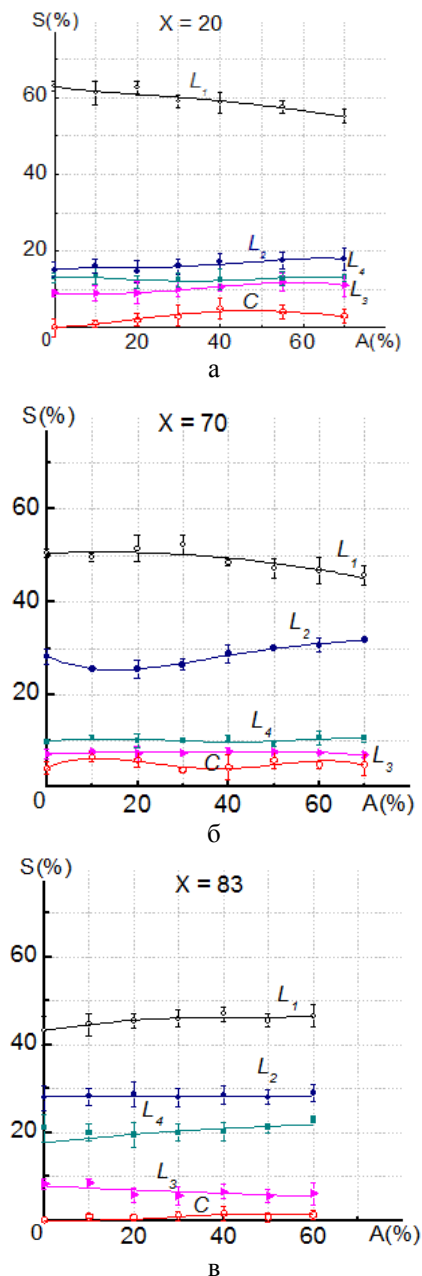


Рис. 8. Зависимость состава продуктов гидролиза $\text{MePhSi}(\text{OMe})_2$ (без учета мономера) от содержания ацетона в реакционной смеси при разных значениях $[X_1]$, %.

Получен неожиданный результат. Как видно на рис. 8, состав продуктов гидролиза метилфенилдиметоксисилана практически не зависит от концентрации растворителя. Важно отметить, что доля олигомерных продуктов достаточно велика (примерно 40%). Однако, имеющихся данных недостаточно для определения вклада гомо- и гетерофункциональной конденса-

сации в образование олигомеров. Процесс является гетерофазным – это видно на рис. 9. Состав продуктов, также как и в гидролизе метилфенилдихлорсилана зависит от соотношения составов фаз, косвенно характеризующегося величиной $[X_1]$ – содержание мономера в смеси с водой (в мольных %).

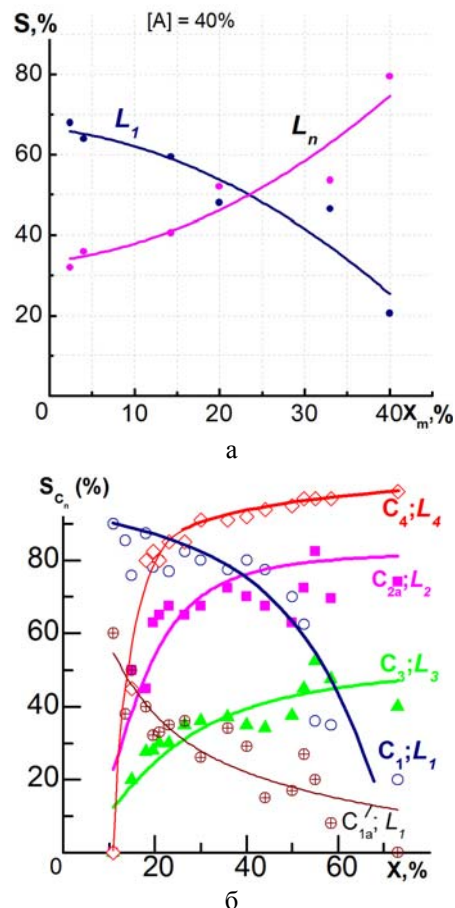


Рис. 9. Зависимость относительного состава продуктов гидролиза (а) $\text{MePhSi}(\text{OMe})_2$, (б) MePhSiCl_2 от X_1 .

Выводы

Изучены закономерности гидролиза метилфенилдиметоксисилана в среде ацетона на начальных стадиях процесса. Установлено, что гетерогенная область системы метилфенилдиметоксисилан – ацетон – вода меньше, чем гетерогенная область системы метилфенилдихлорсилан – ацетон – вода.

Определены границы диффузионной и кинетической области процесса. Гетерофазный гидролиз метилфенилдиметоксисилана переходит в кинетический режим при меньшей интенсивности перемешивания, чем гидролиз метилфенилдихлорсилана (0.1 и 1 м/с соответственно). При меньшем содержании ацетона в реакционной системе граница двух режимов гидролиза метилфенилдиметоксисилана и метилфенилдихлорсилана смещена в сторону большей интенсивности перемешивания. Установлено, что гидролиз метилфенилдиметокси-

силана и процессы конденсации протекают с соизмеримыми скоростями, а гидролиз метилфенилди-хлорсилана проходит намного быстрее реакций конденсации.

В отличие от гидролиза метилфенилди-хлорсилана, состав продуктов гидролиза метилфенилдиметоксисилана практически не зависит от концентрации ацетона. Это свиде-

тельствует о низкой селективности процесса.

Так же, как и в случае ГПК метилфенилди-хлорсилана, наличие зависимости состава продуктов гидролиза метилфенилдиметоксисилана от соотношения вода – мономер свидетельствует о протекании гидролиза в обеих фазах системы, а основной реакционной зоной является объем органической фазы.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Милешкевич В.П., Николаев Г.А., Евдокимов В.Ф., Карлин А.В. Кинетика гидролиза органохлорсиланов // Журн. орган. химии. 1971. Т. 41. Вып. 3. С. 634–638.
2. Иванов П.В. Особенности поликонденсации органосилоанов // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 3–22.
3. Иванов П.В., Голубых Д.Н., Чернышев Е.А. Интермедиаты химической сборки олигоорганосилоксанов // Известия РАН. 2001. № 11. С. 1909–1919.
4. Иванов П.В., Маслова В.И., Бузырева Н.М., Мажорова Н.Г., Голубых Д.А., Костикова Л.В., Мозжухин А.С., Чернышев Е.А. Макрокинетика гидролитической поликонденсации органохлорсиланов // Журн. Всерос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1998. Т. XLII. № 6. С. 87–94.
5. Иванов П.В. Теоретические основы химической технологии органохлорсиланов : дис. ... д-ра хим. наук. – М., 1998. 317 с.
6. Brinker C.J., Sherer G.W. Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. – NY: Academic Press, 1990. 348 p.
7. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. – Л: Химия, 1974. 400 с.
8. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. – М.: Химия, 1966. 724 с.
9. Hatta S. Absorption velocity of gases by liquids. II. Theoretical considerations of gas absorption due to chemical reactions / Technological Reports of Tôhoku University. 1932. V. 10. P. 613–622
10. Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. – М.: Химия, 1979. 264 с.
11. Hench L.L., West J.K. The sol-gel process // Chem. Rev. 1990. V. 90. P. 33–72.

MECHANISM OF THE HETEROPHASE HYDROLYSIS OF METHYLPHENYLDIMETHOXY-SILANE

N.G. Mazhorova[@], P.V. Ivanov

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: konarodi@rambler.ru

The initial stages of methylphenyldimethoxysilane hydrolysis in acetone were investigated. The boundaries of diffusion and kinetic areas of the process were defined. Methylphenyldimethoxysilane hydrolysis proceeds to kinetic mode at a lower mixing intensity than methylphenyldichlorosilane hydrolysis does. The constant of methylphenyldimethoxysilane hydrolysis rate ($K_h = 0.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) was found.

Unlike methylphenyldichlorosilane hydrolysis, methylphenyldimethoxysilane hydrolysis products composition is independent of the concentration of acetone. This fact indicates a low selectivity of the process. The part of oligomeric products is quite large. Homocondensation is supposed to make a greater contribution to the formation of methylphenyloligoorganosiloxanes than heterocondensation does. The presence of methylphenyldimethoxysilane hydrolysis products depending on water-methylphenyldimethoxysilane ratio shows that the hydrolysis occurs in both phases of the system, and the main reaction zone is the organic phase.

Key words: phase equilibrium, hydrolysis, condensation, emulsive polycondensation, macrokinetics, superposed process, diagram Gibbs, area of passing process, organoalkoxysilanes.

РАЗДЕЛЕНИЕ ЖИДКИХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ РЕКТИФИКАЦИЕЙ С ДОБАВЛЕНИЕМ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО КОМПОНЕНТА

В.М. Раева, доцент, Л.А. Серафимов, профессор,

К.А. Морозов, студент, Т.В. Порошина, инженер-технолог

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: raevalentina1@gmail.com

Рассмотрены методы разделения бинарных смесей сложной физико-химической природы ректификацией с добавлением третьего компонента, в ряде случаев с увеличением числа фаз. **Ключевые слова:** базовая и производная диаграммы, агент, экстрактивная ректификация, реэкстрактивная ректификация.

Для разделения бинарных азеотропных смесей [1, 2] и смесей с относительными летучестями веществ $\alpha_{12} \rightarrow 1$ в промышленности широко используется ректификация с добавлением третьего компонента – разделяющего агента [1–5]. При азеотропной ректификации он образует азеотроп с минимальной или максимальной температурой кипения с одним или несколькими компонентами исходной смеси и называется азеотропообразующим агентом. При гетероазеотропной ректификации вводимый агент создает дополнительно расслаивание жидкой фазы трехкомпонентной системы и образует гетерогенный азеотроп. Если вводимое вещество селективно меняет относительные летучести компонентов базовой смеси, то в зависимости от летучести агента реализуется процесс экстрактивной или реэкстрактивной ректификации.

В данной работе обсуждены некоторые теоретические представления о специфике протекания процессов непрерывной ректификации с добавлением третьего компонента и отражены наиболее важные результаты, полученные в разные годы сотрудниками кафедры Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

Будем называть диаграмму смеси, подлежащей разделению, базовой диаграммой, а диаграмму, получаемую при добавлении нового компонента, – производной диаграммой.

Добавление новых компонентов в базовую смесь, на первый взгляд, противоречит самой идее разделения, т.к. смесь, содержащая большее число компонентов, интуитивно кажется всегда сложнее смеси меньшей компонентности. Это справедливо только для разделения идеальных смесей, добавление нового компонента к которым, в общем, усложняет задачу разделения. Последнее связано с тем, что базовые диаграммы рассматриваемых смесей имеют простейшую структуру, а введение лишнего компонента увеличивает энергетические затраты на разделение и создает проблему удаления примесей. При организации ректификации

неидеальных, и особенно азеотропных, смесей на первый план выступает понятие структуры диаграмм фазового равновесия. Структуры диаграмм таких смесей характеризуются наличием ряда областей развития процесса, что часто делает желаемые при ректификации конечные составы теоретически и практически недостижимыми. Метод добавления нового компонента к базовой смеси является ключом к решению задачи выделения целевого компонента при соблюдении ряда условий: при добавлении вещества должна меняться структура диаграммы, что обеспечивает возможность достижения желаемых составов конечных продуктов; добавляемый компонент возвращается на первую стадию разделения; организация процесса не увеличивает расход энергии на разделение.

На рис. 1 приведена блок-схема различных методов ректификации, основанных на добавлении в смесь, подлежащую разделению, нового компонента. Рассматриваемые методы называются специальными методами ректификации. Далее рассмотрим их более подробно на примере бинарной смеси с соотношением температур кипения компонентов $T_1^0 < T_2^0$. Смесь может быть азеотропной или зеотропной с относительной летучестью $\alpha_{12} \rightarrow 1$.

Экстрактивная ректификация с тяжелолетучим агентом

Пусть разделяющий агент в значительной степени селективно меняет относительную летучесть веществ базовой смеси и имеет максимальную температуру кипения T_3^0 по сравнению с базовыми компонентами. Для зеотропной смеси имеем $T_1^0 < T_2^0 < T_3^0$. Для азеотропной смеси с минимумом температуры кипения справедливо соотношение $T_{12}^{аз} < T_1^0 < T_2^0 < T_3^0$ (рис. 2а), а для смеси с максимально кипящим азеотропом неравенство $T_1^0 < T_2^0 < T_{12}^{аз} < T_3^0$ (рис. 2б).

Желательно, чтобы экстрактивный агент не образовывал новые азеотропы с компонентами



Рис. 1. Виды ректификации в присутствии добавляемого третьего компонента.

базовой смеси, наличие которых обычно усложняет его регенерацию. Если температура кипения экстрактивного агента в системе не максимальна ($T_{12}^{az} > T_3^0$), то обязательно появляется трехкомпонентный азеотроп, что приводит к усложнению структуры диаграммы парожидкостного равновесия (СДПЖР) (рис. 2в).

Экстрактивная ректификация с тяжело-летучим агентом проводится как с организацией флегмового потока в ректификационных колоннах, так и без нее.

Результаты натурных экспериментов не позволяют отдать предпочтение одному из вариантов.

Как известно, в случае обычной ректификации процесс однонаправлен по температуре, то есть температура уменьшается по высоте колонны. В случае экстрактивной ректификации наблюдается температурный экстремум вдоль траектории процесса [6–8]. Авторы работ [5, 6] объясняют это наличием элементов так называемой обратной ректификации [9, 10]. Более глубокие исследования данного явления пока не проводились. Обычно для экстрактивной ректификации в простейшем случае используется двухколонный функциональный комплекс (рис. 3). При разделении многокомпонентных смесей рециклом экстрактивного агента может быть охвачено несколько колонн [4].

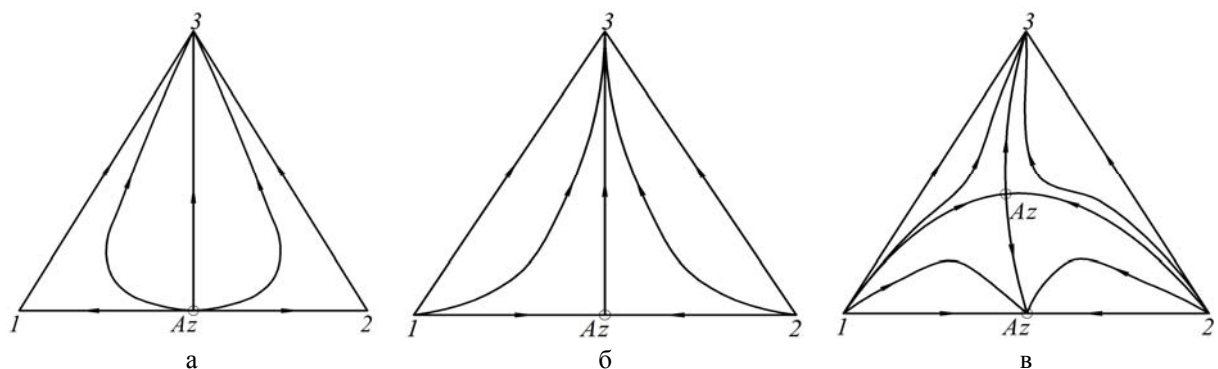


Рис. 2. Возможные производные структуры диаграмм траекторий открытого равновесного испарения при соотношениях температур кипения:

а) $T_{12}^{az} < T_i^0 < T_3^0$; б) $T_i^0 < T_{12}^{az} < T_3^0$; в) $T_{12}^{az} > T_3^0 > T_i^0$ $i = 1, 2$; Az – азеотроп.

Экстрактивная ректификация с нелетучим агентом

Предельным случаем экстрактивной ректификации является использование нелетучих агентов (А), для которых коэффициент распределения $K_A = y_A/x_A = 0$. В этом случае жид-

кая фаза содержит три компонента, а паровая фаза – только два. Таким образом, в любом сечении концентрационного треугольника Гиббса $x_A = const$ концы всех нод жидкость – пар лежат на ребре треугольника Гиббса 1-2 [2].

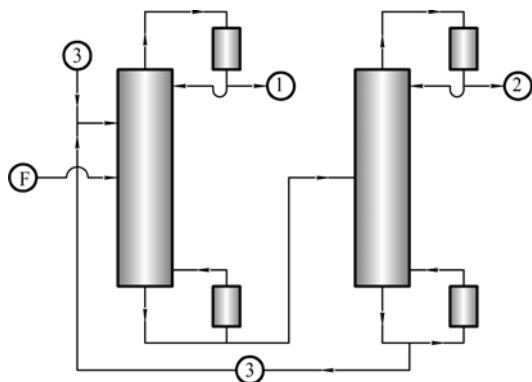


Рис. 3. Комплекс экстрактивной ректификации бинарной смеси 1-2. F – исходная смесь 1-2; 3 – экстрактивный агент.

Примером экстрактивной ректификации с нелетучим агентом является солевая ректификация, подробно описанная в монографии [3]. Этот процесс весьма ограниченно используется в промышленности, т.к. регенерация соли связана с выпариванием и отделением от раствора соли различных смол. Результаты теоретических исследований в области фазовых равновесий систем, содержащих неорганические соли, изложены в работах [11–18]. Результаты натурного эксперимента в тройных и четырехкомпонентных системах приведены в работах [19–24].

Резекстрактивная ректификация

Одним из возможных специальных методов разделения азеотропных смесей является резекстрактивная ректификация с использованием легколетучего агента. Наиболее детально процесс исследован в работах [25, 26]. Температура кипения агента должна быть минимальной в системе. Для азеотропных смесей $T_3^0 < T_1^0 < T_2^0$. Для азеотропных смесей с максимумом температуры кипения обязательно выполнение соотношения $T_3^0 < T_1^0 < T_2^0 < T_{12}^{a3}$ (рис. 4а), для систем с минимально кипящими азеотропами – $T_3^0 < T_{12}^{a3} < T_1^0 < T_2^0$ (рис. 4б). Для резекстрактивной ректификации ключевым является неравенство $T_3^0 < T_{12}^{a3}$, т.к. в противном случае ($T_3^0 > T_{12}^{a3}$) при добавлении экстрактивного агента обязательно возникает трехкомпонентный азеотроп. Диаграмма этого типа изображена на рис. 4в. Она является антиподом диаграммы рисунка 2в.

Резекстрактивная ректификация проводится при организации потока флегмы вверх колонны. Здесь также могут наблюдаться экстремумы температуры вдоль траектории процесса ректификации. В случае экстрактивной ректификации наблюдается минимум температуры кипения смеси, при резекстрактивной ректификации – максимум температур кипения [5–8].

В этой области также требуются дальнейшие исследования, которые позволят установить механизм этого, по-видимому, многопричинного явления. Резекстрактивная ректификация осуществляется в функциональном комплексе (рис. 5), структура которого симметрична структуре комплекса экстрактивной ректификации (рис. 3).

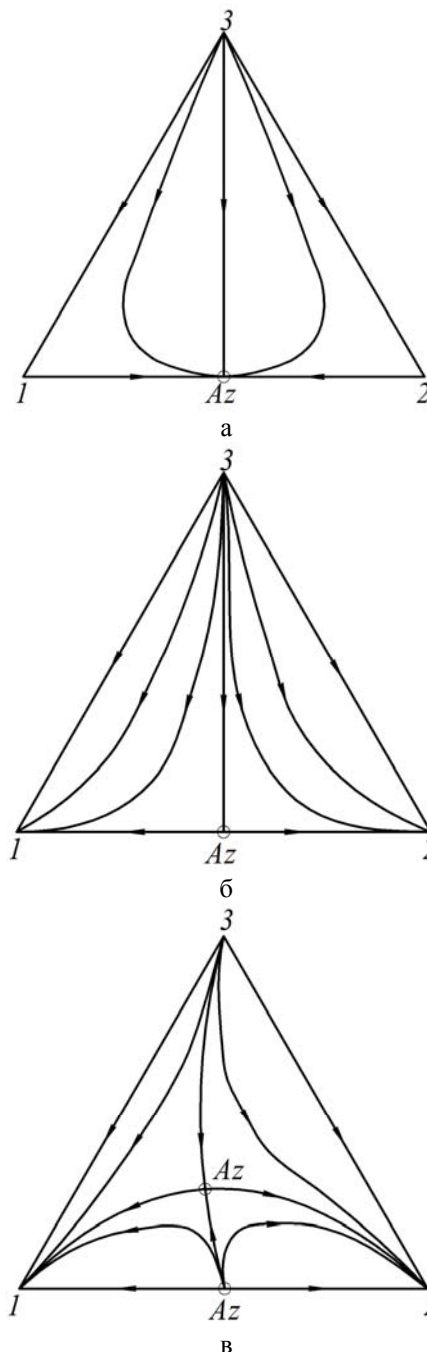


Рис. 4. Возможные производные структуры диаграмм траекторий открытого равновесного испарения при соотношениях температур кипения:

- а) $T_3^0 < T_i^0 < T_{12}^{a3}$; б) $T_3^0 < T_{12}^{a3} < T_i^0$;
в) $T_{12}^{a3} < T_3^0 < T_i^0$
 $i = 1, 2.$

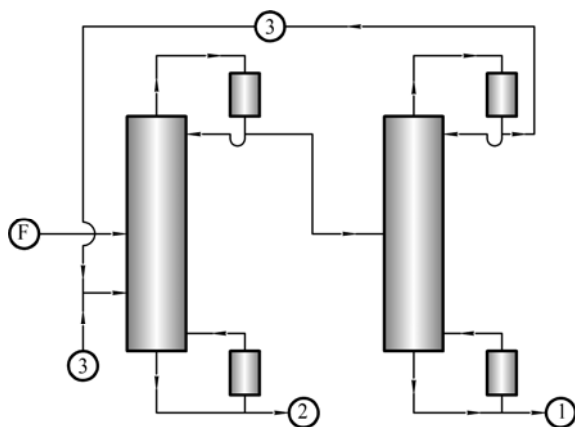


Рис. 5. Комплекс резкстрактивной ректификации бинарной смеси 1-2.

F – исходная смесь 1-2; 3 – резкстрактивный агент.

Предельным случаем резкстрактивной ректификации является перегонка в токе инертного газа. При изучении этого процесса авторы работ [27–32] пришли к выводу, что в этом случае реализуется процесс диффузионной дистилляции. В работе [33] было доказано, что при перегонке с инертным газом понижается парциальное давление азеотропной смеси и, согласно закону Вревского [34], азеотроп просто изменяет свой состав, а гипотеза существования процесса диффузионной дистилляции не подтверждается. При ректификации с перегретым паром происходит конденсация компонента при понижении температуры. Этот случай рассмотрен в работе [35].

Разделение азеотропных смесей при добавлении среднелетучего компонента

В работе [36] предложен метод разделения азеотропных смесей путем добавления компонента 3 с промежуточной относительно разделяемых компонентов температурой кипения: $T_1^0 < T_3^0 < T_2^0$. В этом случае добавление третьего компонента позволяет перейти от бинарной азеотропной смеси к трехкомпонентной смеси класса 3.1.1-1b [37] (рис. 6а, 7а). Обсуждаемый вариант разделения предполагает выделение в первой колонне комплекса компонента с наибольшей (рис. 6а) или наименьшей (рис. 7а) в системе температурой кипения. При разделении смеси F с минимально кипящим азеотропом $T_{12}^{a3} < T_1^0 < T_3^0 < T_2^0$ в первой колонне функционального комплекса при втором заданном разделении получаем в кубе (W) практически чистый компонент 2 (рис. 6). Дистиллат (D) (бинарная азеотропная смесь 1-3) подается затем во вторую колонну. Для разделения азеотропной смеси с максимумом температуры кипения $T_1^0 < T_3^0 < T_2^0 < T_{12}^{a3}$ (рис. 7) в первой колонне комплекса организуют первое заданное разделение, в дистиллате (D) – практически чистый компонент 1, во вторую колонну поступает бинарная смесь 2-3 (W).

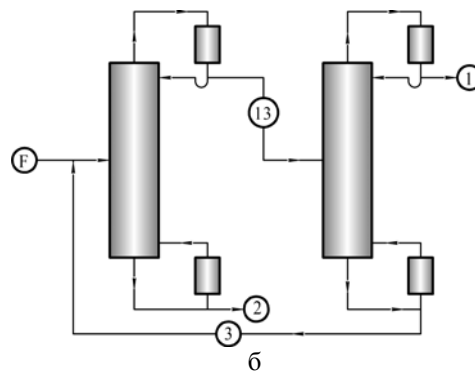
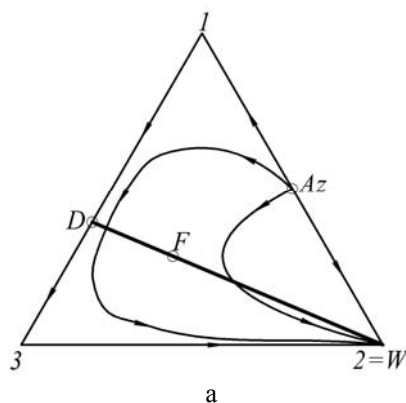


Рис. 6. Структура производной диаграммы (а) и функциональный комплекс разделения (б) бинарной азеотропной смеси 1-2 (с минимумом температуры кипения) при добавлении среднелетучего компонента 3.

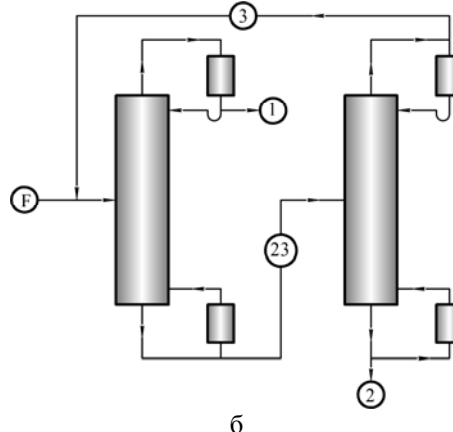
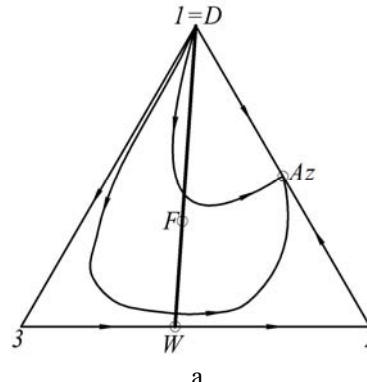


Рис. 7. Структура производной диаграммы (а) и функциональный комплекс разделения (б) азеотропной смеси (с максимумом температуры кипения) при добавлении среднелетучего компонента 3.

Диаграммы 6а и 7а являются антиподами, поэтому и структуры соответствующих функциональных комплексов симметричны (рис. 6б, 7б).

В работе [38] этот метод разделения детально рассмотрен для смеси с минимумом температуры кипения при минимальном флегмовом числе. Состав трехкомпонентной смеси (F^*) должен находиться в выделенной на рис. 8 области. Одной из ее границ является единичная α_{12} -линия, выше которой нет ни одной равновесной ноды, продолжение которой оканчивалось бы на ребре 1-3. Если состав исходной смеси расположен выше этой линии, то продолжение ноды жидкость–пар пересекает уже ребро 1-2.

Метод может быть использован для разделения любого состава бинарной азеотропной смеси (F). Однако необходимо подавать в колонну такое количество компонента 3, чтобы точка состава дистиллата первой колонны (D) лежала бы на участке 3–D–O (рис. 8). Аналогично может быть рассмотрен и случай азеотропа с максимумом температуры кипения.

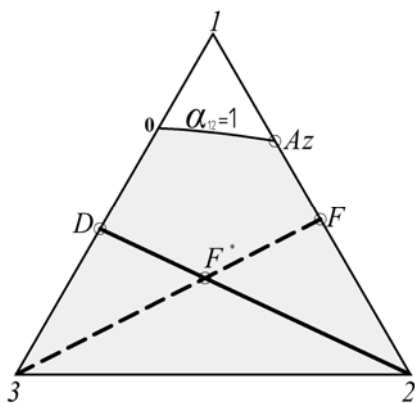


Рис. 8. Область работоспособности комплекса разделения бинарной азеотропной смеси с минимумом температуры кипения при введении среднелетучего компонента.

Сплошная линия – линия материального баланса первой колонны; пунктирная линия – линия смешения.

При добавлении вещества с промежуточной температурой кипения в приведенных примерах осуществляется обычная ректификация, исходная смесь и среднелетучий компонент 3 подаются одним потоком (рис. 6б, 7б). Если же вводимое вещество селективно меняет относительную летучесть компонентов базовой бинарной смеси, то целесообразен разновысотный ввод в колонну потоков 1-2 и 3. И метод разделения приобретает признаки экстрактивной (реэкстрактивной) ректификации.

Гетероазеотропная ректификация

Важную роль в развитии теоретических основ методов разделения бинарных смесей, сочетающих ректификацию и расслаивание,

играет классификация структур гетероазеотропных n -компонентных смесей ($n \geq 3$) [39–41]. Локальные закономерности диаграмм многофазных систем исследованы в работе [42]. Структуры диаграмм состояния бинарных и тройных расслаивающихся систем приведены в [43–45].

В работе [42] получено уравнение топологического инварианта области состояния многофазной системы, который описывает закономерности формирования областей расслаивания и их границ диаграмм состояния n -компонентной и φ -фазной системы. С помощью инварианта получено одно из доказательств правила соприкосновения областей с разным числом фаз.

Гетероазеотропная ректификация является специальным методом разделения, основанным на принципе перераспределения полей концентраций [4]. В этом случае вводят дополнительно вещество, проявляющее ограниченную взаимную растворимость с компонентами базовой смеси и образующее хотя бы один гетероазеотроп с минимальной температурой кипения. Метод широко используется в промышленности [5, 41, 46].

Бинарные азеотропные смеси с ограниченной взаимной растворимостью могут быть разделены в комплексе, сочетающем ректификацию и расслаивание, и здесь введение дополнительных компонентов не требуется.

Ниже рассмотрено разделение бинарной гомогенной азеотропной смеси ($\alpha_{12} \rightarrow 1$) при введении гетероазеотропного агента 3, который проявляет ограниченную взаимную растворимость с одним из компонентов (рис. 9). В случаях, представленных на рис. 9 а-г, расслаивание имеет место в дистиллате. Для диаграмм на рис. 9 д, е гетерогенным по жидкости будет кубовый продукт.

Примеры комплексов гетероазеотропной ректификации для разных вариантов расслаивания приведены на рис. 10.

Если разделяющий агент ограниченно смешивается с одним из компонентов базовой смеси и практически не смешивается с другим, возможно разделение в комплексе, состоящем из двух колонн и сепаратора (рис. 11, 12).

Приведенные выше случаи рассмотрены для ограниченных сочетаний условий: конкретные соотношения температур кипения компонентов производной смеси; наличие бинодали закрытого типа; отсутствие в системах гомогенных азеотропов. Фазовое поведение реальных трехкомпонентных систем более многообразно. В общем случае, производные смеси могут содержать открытые бинодали, две или три закрытые области расслаивания, а также трехкомпонентные гомогенные азеотропы, хотя

последний факт является нежелательным. Практическая задача разделения конкретной смеси решается с учетом специфических особенностей производной диаграммы и других свойств системы. При разделении многокомпонентных смесей весьма эффективны также автоэкстрактивная [2] или автоэкстрактивно-гетероазетропная ректификация [47]. В обоих случаях в разделяемой смеси присутствует компонент, селективно влияющий на относительную летучесть (автоэкстрактивный агент).

В первом случае необходимо увеличить его концентрацию. Если же этот компонент допол-

нительно создает расслаивание в системе, то имеет место автоэкстрактивно-гетероазетропная ректификация. При обсуждении специальных методов ректификации бинарных смесей с введением дополнительного вещества весьма важным является вопрос его выбора. Это достаточно сложная физико-химическая задача, которая выделена в самостоятельную проблему [1]. Она может быть решена в натурном эксперименте [48, 49] или теоретически [50–52]. В качестве потенциально эффективных селективных веществ сегодня рассматриваются традиционные промышленные разделяющие агенты [53–55] и ионные жидкости [56].

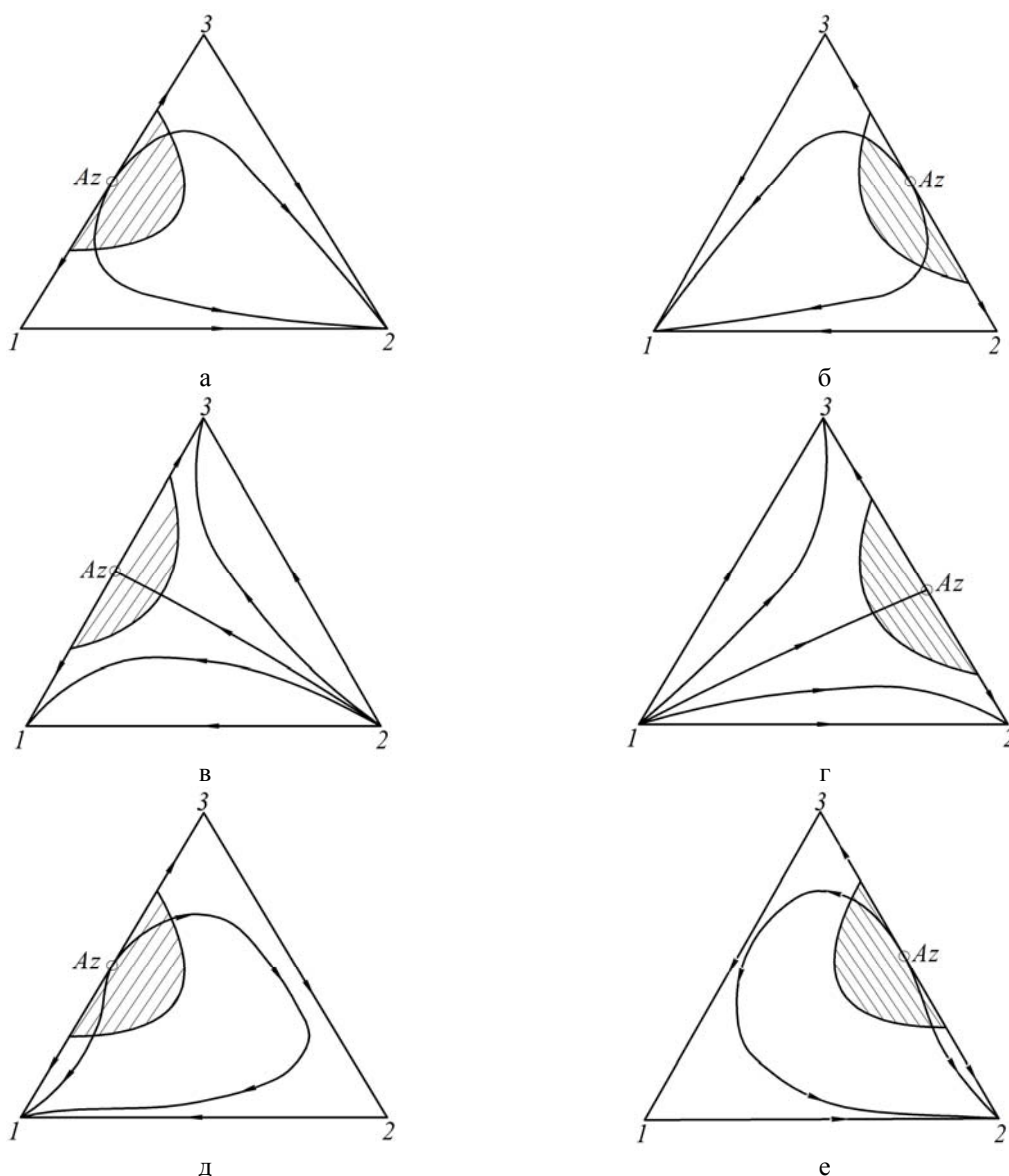


Рис. 9. Варианты расположения бинарных гетероазетропов компонент – разделяющий агент.

1-2 – исходная смесь; 3 – разделяющий агент.

Рассмотренные методы разделения бинарных смесей с добавлением третьего компонента, в принципе, применимы и к много-

компонентным смесям, но этот вопрос требует отдельного рассмотрения и анализа.

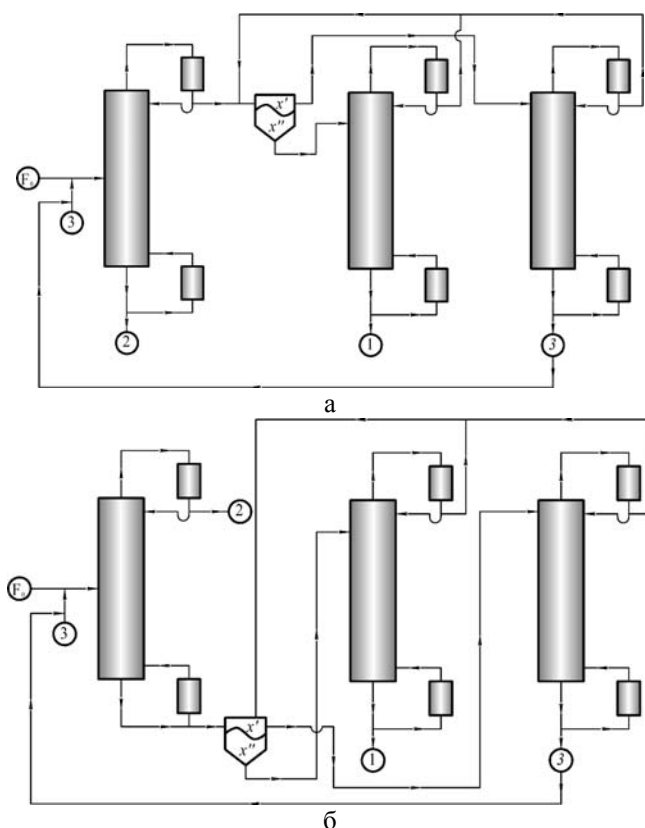


Рис. 10. Комплексы гетероазеотропной ректификации гомогенной смеси 1-2:

а) для рис. 9а; б) для рис. 9д.

F – исходная смесь 1-2; 3 – гетероазеотропный агент;
 x' , x'' – составы равновесных жидких слоев.

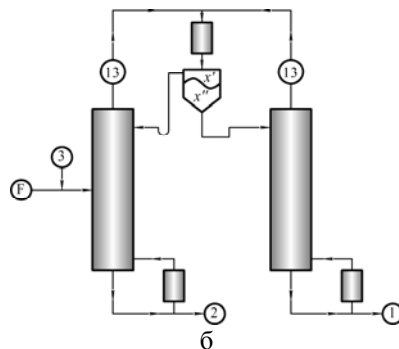
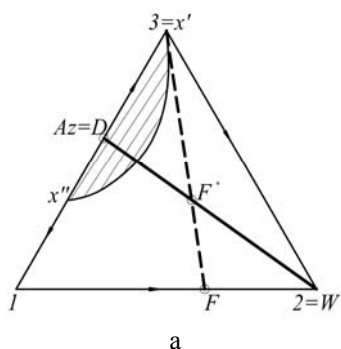


Рис. 11. Вариант расположения области расслаивания и линии материального баланса (а) комплекса гетероазеотропной ректификации с расслаиванием дистиллата (б).

F – исходная смесь 1-2; 3 – гетероазеотропный агент.

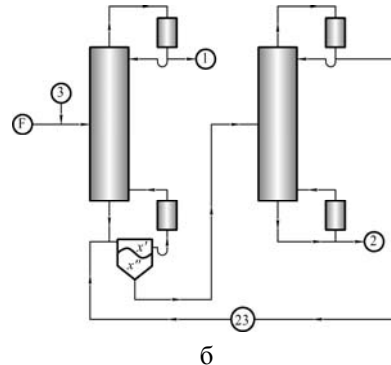
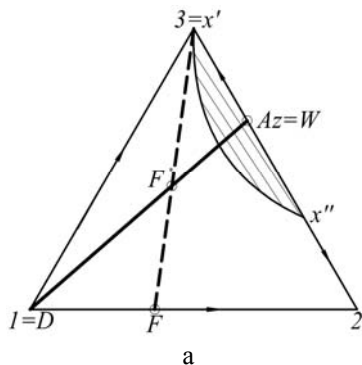


Рис. 12. Вариант расположения области расслаивания и линии материального баланса (а) комплекса гетероазеотропной ректификации с расслаиванием кубового продукта (б).

F – исходная смесь 1-2; 3 – гетероазеотропный агент.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-00222а).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. – Л.: Химия, 1971. 432 с.
2. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. – Л.: Химия, 1975. 240 с.
3. Ципарис И.Н., Добросердов Л.Л., Коган В.Б. Солевая ректификация. – Л.: Химия, 1969. 164 с.
4. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Фундаментальный принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения, как основа создания технологических комплексов // Теор. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 2. С. 193–201.
5. Фролкова А.К. Теоретические основы разделения многокомпонентных многофазных систем с использованием функциональных комплексов : автореф. дис. ... д-ра техн. наук – М., 2000. 50 с.
6. Тимофеев В.С., Фролкова А.К., Бенюнес Х. Создание энергосберегающих технологий разделения промышленных смесей // Ученые записки МИТХТ. 2002. Вып. 5. С. 8–10.
7. Фролкова А.К., Бенюнес Х. Исследования ректификации бинарных смесей в сложных колоннах // Ученые записки МИТХТ. 2002. Вып. 5. С. 42–49.
8. Фролкова А.К., Бенюнес Х. Исследования распределения температур и концентраций при ректификации реальных смесей в сложных колоннах // Ученые записки МИТХТ. 2002. Вып. 5. С. 50–53.
9. Петлюк Ф.Б. Качественная теория, синтез и расчет технологических схем ректификации многокомпонентных смесей : автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – М., 1983. 303 с.
10. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Майский В.И., Юдин Е.Н., Аветьян В.М. Способ теплообмена между жидкостями с различными температурами кипения : а.с. № 1074555 СССР. – заявка № 3472657/23-26; заявл. 16.07.1982; опубл. 23.02.1984, Бюл. № 7.
11. Серафимов Л.А., Кушнер Т.М., Тациевская Г.И. О единичных К-линиях в тройных системах, содержащих один нелетучий компонент // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1973. Т. 17. № 12. С. 1803–1806.
12. Серафимов Л.А., Кушнер Т.М., Тациевская Г.И. К вопросу о физико-химических основах экстрактивной ректификации с нелетучим агентом // Разделение неидеальных смесей. – Барнаул, 1974. С. 31–43.
13. Серафимов Л.А., Кушнер Т.М., Тациевская Г.И. О взаимном расположении К- и α -линий в тройных системах, содержащих нелетучий компонент // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1975. Т. 18. № 4. С. 583–586.
14. Серафимов Л.А., Тациевская Г.И., Фролкова А.К. Системы экстрактивной ректификации с неравномерно распределенными между фазами разделяющими агентами // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 1. С. 24–32.
15. Серафимов Л.А., Тациевская Г.И., Фролкова А.К. Гетерогенные системы экстрактивной ректификации с одним нелетучим агентом // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 2. С. 163–171.
16. Серафимов Л.А., Тациевская Г.И., Фролкова А.К. Гетерогенные четырехкомпонентные системы экстрактивной ректификации с одним нелетучим агентом // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 4. С. 384–389.
17. Серафимов Л.А., Тациевская Г.И., Фролкова А.К. Условие реализации особых точек и их соотношения в сечениях симплексов n-компонентных системы одним нелетучим агентом // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 5. С. 577–588.
18. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Тациевская Г.И. Преобразование диаграмм псевдоазеотропных смесей // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 39. № 2. С. 192–198.
19. Кушнер Т.М., Тациевская Г.И. Исследование физико-химических основ ректификации с нелетучим компонентом / Сб. тезисов докладов III Всесоюз. конф. по теории и практике ректификации. Ч. 1. – Северодонецк, 1973. С. 102–104.
20. Тациевская Г.И., Рязанова А.В., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. Исследование фазового равновесия жидкость – пар в системах хлористый цинк – метанол – эфиры жирных кислот // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 1976. Т. 19. № 8. С. 1252–1255.
21. Тациевская Г.И., Витман Т.А., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. Исследование фазовых равновесий жидкость – пар – твердая фаза. Методики исследований. I. Тройная система ацетон – хлороформ – хлористый цинк // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 9. С. 2351–2353.
22. Тациевская Г.И., Витман Т.А., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. Исследование фазовых равновесий жидкость – пар – твердая фаза. II. Система хлороформ – метанол – хлористый литий // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 9. С. 2353–2356.

23. Тациевская Г.И., Витман Т.А., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. Исследование фазовых равновесий жидкость – пар – твердая фаза. III. Система ацетон – метанол – хлористый литий // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 11. С. 2715–2717.
24. Тациевская Г.И., Витман Т.А., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. Исследование фазовых равновесий жидкость – пар – твердая фаза. IV. Система ацетон – хлороформ – метанол – хлористый литий // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 11. С. 2718–2722.
25. Кива В.Н., Виджисингхе А.М.Ч.Д., Бу Тан Хюэ. Разделение бинарных азеотропов с легкокипящим зеотропным агентом / Сб. тезисов докладов V Всесоюз. конф. по теории и практике ректификации. Ч. 1. – Северодонецк, 1984. С. 19–21.
26. Виджисингхе А.М.Ч.Д. Разработка технологических комплексов специальных методов ректификации для регенерации растворителей : автореф. дис. ...канд. тех. наук. – М., 1985. 22 с.
27. Schlünder E.U. Über den Einfluß der Stoffübertragung auf die Selektivität der hermischen Trennverfahren – dargestellt am Beispiel der Schleppmitteldestillation // Verfahrenstechnik. 1977. B. 11. S. 682–686.
28. Лотхов В.А., Ланда И.В., Мамосов В.А., Жаворонков Н.М. Влияние кинетики на селективность процесса испарения. // Доклады АН СССР. 1984. Т. 275. № 4. С. 934–937.
29. Schlunder E.U. The effect of mass transfer on the selectivity of carier gas distillation processes / Mater. Int. Seminar «Momentum, Heat and Mass Transfer in Two-Phase Energy and Chemical Systems», Dubrovnik, Sept. 4–9, 1978. – Dubrovnik, 1978. P. 378.
30. Fullarton D., Schlünder E.U. Diffusion distillation a new separation process for azeotropic mixtures. Part I: Selectivity and transfer efficiency // Chem. Eng. Process. 1986. V. 20. № 5. P. 255–263.
31. Лотхов В.А., Ланда И.В., Мамосов В.А. Селективность разделения при испарении бинарной смеси в поток инертного газа // Теор. основы хим. технологии. 1988. Т. 22. № 5. С. 595–601.
32. Ланда И.В., Лотхов В.А., Мамосов В.А. Газомембранное разделение азеотропной смеси // Теор. основы хим. технологии. 1992. Т. 26. № 5. С. 323–330.
33. Серафимов Л.А., Фролкова А.В. Соблюдение первого закона Коновалова в процессе ректификации с инертным газом // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 2. С. 45–52.
34. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 448 с.
35. Львов С.В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. 168 с.
36. Решетов С.А., Жванецкий И.Б., Платонов В.М. Выбор экстрагента для разделения некоторых азеотропных смесей // Журн. прикладной химии. 1983. Т. 56. № 7. С. 1652–1654.
37. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. VII. Диаграммы трехкомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 4. С. 1021–1027.
38. Тархов К.Ю. Разработка качественных методов исследования динамических систем ректификации трехкомпонентных зеотропных и азеотропных смесей : автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2011. 22 с.
39. Шашкин Ю.А. Эйлерова характеристика. – М.: Наука, 1984. 96 с.
40. Млодзеевский А.Б. Геометрическая термодинамика. – М.: Изд-во Московского университета, 1956. 94 с.
41. Береговых В.В. Физико-химические основы и теоретические принципы разработки технологии многостадийных химических производств : автореф. дис. ... д-ра техн. наук – М., 1986. 49 с.
42. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Локальные закономерности диаграмм состояния многофазных систем // Теор. основы хим. технологии. 1998. Т. 32. № 4. С. 388–397.
43. Фролкова А.К., Сперанский А.В., Серафимов Л.А. Нелокальные закономерности диаграмм расслаивания многокомпонентных многофазных систем // Теор. основы хим. технологии. 2002. Т. 36. № 2. С. 147–153.
44. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Илларионов В.В. Классификация бинарных систем // Теор. основы хим. технологии. 2011. Т. 45. № 3. С. 354–358.
45. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Илларионов В.В. Классификация диаграмм состояния тройных расслаивающихся систем // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 2. С. 98–103.
46. Фролкова А.К. Разделение азеотропных смесей. Физико-химические основы и технологические приемы. – М.: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2010. 192 с.
47. Фролкова А.В., Фролкова А.К., Челюскина Т.В. Разделение четырехкомпонентной системы ацетон – хлороформ – этанол – вода автоэкстрактивно-гетероазеотропной ректификацией // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 6. С. 27–31.

48. Румянцев П.Г., Жучков В.И., Фролова А.К., Анисимов А.В. Выбор разделяющих агентов с помощью газожидкостной хроматографии для экстрактивной ректификации биазеотропной смеси бензол – перфторбензол // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 3. С.3–9.
49. Жучков В.И., Румянцев П.Г., Решетов С.А., Челюскина Т.В., Фролова А.К. Экспериментальные исследования экстрактивной ректификации в присутствии ионной жидкости // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 44–50.
50. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Бушина Д.И. Ректификация азеотропных бинарных смесей с экстрактивным агентом // Теор. основы хим. технологии. 2008. Т. 42. № 5. С. 521–530.
51. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Челюскина Т.В. Выбор экстрактивных агентов при разделении биазеотропных смесей экстрактивной ректификацией // Теор. основы хим. технологии. 2009. Т. 43. № 6. С. 648–657.
52. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Челюскина Т.В. Новый подход к выбору экстрактивных агентов для разделения биазеотропных смесей // Вестник Казанского технологич. университета. 2010. № 2. С. 63–66.
53. Раева В.М., Себякин А.Ю., Сазонова А.Ю., Фролова А.К. Выбор потенциальных разделяющих агентов для экстрактивной ректификации смеси циклогексан – бензол // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 1. С. 43–53.
54. Раева В.М., Сазонова А.Ю., Себякин А.Ю., Кудрявцева Д.Ю. Критерий выбора потенциальных разделяющих агентов экстрактивной ректификации // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 4. С. 20–27.
55. Раева В.М., Себякин А.Ю. Исследование экстрактивной ректификации бинарных гетерогенных смесей // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 2. С. 32–38.
56. Решетов С.А., Фролова А.К. Ионные жидкости как разделяющие агенты // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 3. С. 27–44.

SEPARATION OF LIQUID BINARY MIXTURES BY RECTIFICATION WITH ADDITION OF SUBSIDIARY COMPONENT

V.M. Raeva[@], L.A. Serafimov, K.A. Morozov, T.V. Poroshina

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@] *Corresponding author e-mail: raevalentinal@gmail.com*

The industrial separation of binary azeotropic mixtures and mixtures with relative volatilities of substances close to 1 uses special rectification techniques with an addition of a third component. These methods are classified by the main characteristics: by the volatility of the additive in the case of extractive and re-extractive rectification, and also by the change in the number of liquid phases of the system after the introduction of a new component in the case of heteroazeotropic rectification. The main problems in the field of extractive distillation, the most popular industrial method of separating azeotropic mixtures that require further theoretical study are formulated. The review includes primarily theoretical studies performed in different years at the department of chemistry and technology of basic organic synthesis of Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies and is dedicated to special methods of distillation of binary azeotropic mixtures

Key words: *basic and derivative plot, agent, extractive rectification, re-extractive rectification.*

СОЗДАНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЛИПОСОМАЛЬНОЙ ФОРМЫ ЛЕВОФЛОКСАЦИНА

Г.М. Сорокоумова, доцент, Я.О.Х. Ясин, студент, Ю.Л. Микулович,
ведущий инженер, *Т.Г. Смирнова, старший научный сотрудник,
*С.Н. Андреевская, старший научный сотрудник, **А.А. Селищева,
ведущий научный сотрудник, *Л.Н. Черноусова, заведующий отделом,
В.И. Швеиц, заведующий кафедрой

кафедра Биотехнологии и бионанотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571

*Центральный научно-исследовательский институт туберкулеза РАМН, Москва, 107564

**Биологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Россия

e-mail: galinams@yandex.ru

Получена липосомальная форма левофлоксацина – антибиотика фторхинолонового ряда, применяемого при лечении резистентных форм туберкулеза. Используемый в работе метод активной загрузки позволил достичь 90% эффективности включения этого препарата. Для получения липосом были использованы традиционные липиды – фосфатидилхолин и холестерин. Исследование действия полученного препарата на рост *in vitro* резистентного штамма *Mycobacterium tuberculosis* CN-37, обладающего широкой лекарственной устойчивостью, показало, что липосомальная форма левофлоксацина обладает таким же бактерицидным действием, что и раствор левофлоксацина, но при этом высвобождение антибиотика из липосом происходит постепенно.

Ключевые слова: левофлоксацин, липосомальная форма, метод активной загрузки, эффективность включения антибиотика, микобактерии туберкулеза с широкой лекарственной устойчивостью.

Введение

В настоящее время для лечения туберкулеза используется достаточно эффективная схема терапии, заключающаяся в одновременном приеме нескольких противотуберкулезных препаратов (ПТП) первого ряда, включая рифампицин и изониазид. Однако из-за значительного увеличения числа больных, инфицированных клиническими штаммами микобактерий туберкулеза (МБТ), резистентных как к одному, так и к нескольким ПТП первого ряда, для лечения используют препараты второго ряда, в том числе фторхинолоны – офлоксацин или его оптический изомер левофлоксацин (ЛФ) и т.п. Фторхинолоны достаточно хорошо проникают внутрь ткани и клетки [1], однако при назначении фторхинолонов наиболее распространены осложнения со стороны желудочно-кишечного тракта (ЖКТ). Для ЛФ частота побочных эффектов в отношении ЖКТ не превышает 2%, в то время как для других фторхинолонов может достигать 10%. Нейротоксичность занимает второе место по частоте возникновения побочных реакций при клиническом применении фторхинолонов [2].

Ранее на примере других лекарственных препаратов было показано, что включение препаратов в липосомы (частицы размером 200–500 нм из природных фосфолипидов) снижает токсичность препаратов, оказывает пролонгированное действие и позволяет доставить препарат в инфицированные макрофаги хозяина, которые фагоцитируют липосомы [3]. Известно несколько работ, посвященных получению липосомальной формы офлоксацина и ЛФ.

Так, в наиболее ранних работах исследовали действие липосомального офлоксацина как на различные бактерии (*Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*) [4], так и на внутримакрофагальный микобактериальный комплекс *M. avium*–*M. intracellulare* [5]. При этом было показано, что офлоксацин в липосомальной форме легче проникал в бактериальные клетки, что приводило к снижению значения минимальной ингибирующей концентрации антибиотика в 3–5 раз в зависимости от липидного состава липосом. Для определения возможности увеличения эффективности действия липосомального офлоксацина на внутриклеточные патогены (например, *M. tuberculosis*, *Listeria monocytogenes*, *S. aureus*) Fresta M. и соавторы [6] изучали накопление его в эукариотических клетках (клетках McCoу – синовиальных фибробластах человека) и показали, что офлоксацин в липосомальной форме в 2.6 раза лучше проникал в клетки McCoу по сравнению со свободной формой препарата.

Настоящая работа посвящена созданию липосомальной формы левофлоксацина. Особенностью данного подхода является использование различных методов загрузки ЛФ в липосомы разного липидного состава.

Результаты и их обсуждение

Целью данной работы явилось создание липосомального препарата, содержащего антибиотик фторхинолонового ряда – левофлоксацин, и определение его действия *in vitro* на рост *M. tuberculosis*. В соответствии с этим на

первых этапах работы необходимо было изучить некоторые физико-химические характеристики ЛФ, получить липосомы с максимальным включением в них ЛФ и определить скорость высвобождения антибиотика из липосом. На следующем этапе планировалось определить эффективность действия липосомального ЛФ на штамм клеток МБТ, обладающих широкой лекарственной устойчивостью (ШЛУ).

Краткая физико-химическая характеристика ЛФ

Левовфлоксацин ((-)-(S)-9-фтор-2,3-дигидро-3-метил-10-(4-метил-1-пиперазинил)-7-оксо-7Н-пиридо[1,2,3-de]1,4-бензоксазин-6-карбоновая кислота) относится к амфолитам вследствие наличия в структуре одновременно и кислотного (карбоксильная группа), и основного (третичный алифатический атом азота) центров [7]. Он имеет характерный УФ-спектр с максимумами поглощения при 227, 293 и 327 нм. Наиболее интенсивный пик находится на длине волны 293 нм. Определенные нами коэффициенты экстинкции ЛФ при этой длине волны в 0.89%-ом водном растворе хлорида натрия и в 1%-ом растворе уксусной кислоты были равны 21000 и 28500 М⁻¹·см⁻¹ соответственно.

ЛФ характеризуется низкой растворимостью в метаноле, этаноле и ацетоне и высокой растворимостью в растворах кислот и щелочей.

Получение липосом, содержащих ЛФ

В настоящей работе однослойные липосомы (большие одноламеллярные везикулы, БОЛВ) получали из мультиламеллярных везикул (МЛВ), содержащих различные липиды природного происхождения, методом экструзии. Введение фторхинолона в липосомы осуществляли методом **пассивной** загрузки при получении МЛВ путем гидратирования липидной пленки раствором левофлоксацина в 1%-ом растворе уксусной кислоты с последующим многократным продавливанием через поликарбонатную

мембрану с размером пор 100–200 нм. При этом образовывались БОЛВ с включенным в них ЛФ. Средний размер липосом, определенный методами турбидиметрии и фотонно-корреляционной спектроскопии, составлял 180–220 нм.

Степень включения ЛФ в БОЛВ определяли спектрофотометрически после отделения свободного (не включившегося в липосомы) ЛФ методом гель-хроматографии. Чтобы добиться получения липосом оптимального липидного состава с максимальным включением в них фторхинолона, были выбраны липиды из фосфатидилхолина (ФХ) и холестерина (Хол). ФХ – компонент цитоплазматической мембраны всех эукариотических клеток, способный формировать липидный бислой; Хол – липид, также присутствующий в мембранах эукариотических клеток и придающий некоторую жесткость структуре бислоя липосом. Из данных, приведенных в таблице, видно, что при использовании метода пассивной загрузки липосом антибиотиком эффективность загрузки имеет низкое значение, равное 20%, что не является оптимальным для лекарственного препарата.

На следующем этапе работы применили **активный** метод загрузки липосом, заключающийся в использовании градиента сульфата аммония для «закачивания» препарата в липосомы, описанный ранее в работе [8]. Для этого «пустые» липосомы (БОЛВ) получали методом экструзии из МЛВ в присутствии сульфата аммония, затем с помощью гель-хроматографии отделяли от сульфата аммония, находящегося с наружной стороны липосом, и инкубировали БОЛВ с раствором ЛФ при температуре 50°C. Зависимость включения ЛФ в липосомы от их состава была исследована на примере липосом из ФХ и ФХ/Хол. Эффективность включения ЛФ в БОЛВ, рассчитанная на основе трех независимых экспериментов как процентное отношение концентрации ЛФ во фракции липосом к его исходной концентрации, представлена в таблице.

Характеристика липосом, содержащих левофлоксацин
(C_{ЛФ}^{исх} = 2.5 мг/мл, C_{липидов}^{исх} = 10 мг/мл)

Метод загрузки антибиотика	Липидный состав липосом	Размер частиц, нм	Эффективность включения ЛФ в липосомы, %
Пассивная загрузка	ФХ	180±20	20.0±2.0
	ФХ/Хол (4:1 по массе)	200±20	9.6±0.5
Активная загрузка	ФХ	200±20	50.0±5.0
	ФХ/Хол (4:1 по массе)	200±20	90.0±5.0

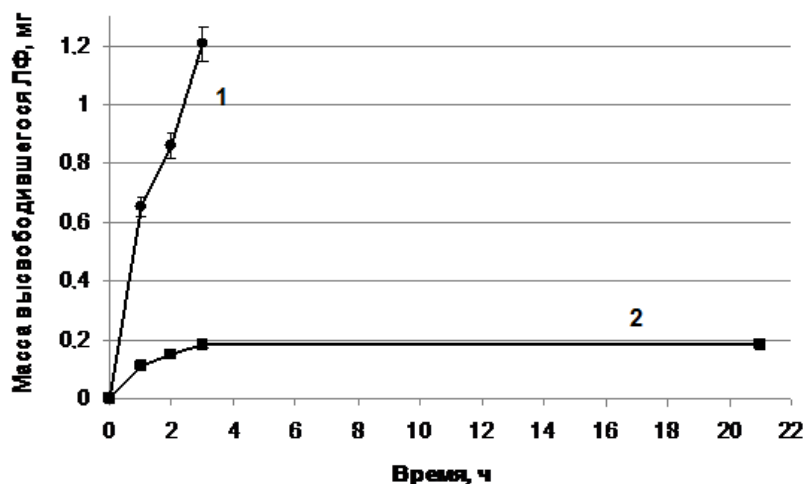
Из таблицы видно, что степень включения фторхинолона методом активной загрузки значительно выше (50–90%) по сравнению с включением

препарата методом пассивной загрузки (10–20%).

Далее исследовали **кинетику высвобождения ЛФ из липосом ФХ/Хол** с помощью

диффузионной ячейки Франца в сравнении с диффузией свободной формы ЛФ. Суть данного метода заключается в том, что ЛФ, в отличие от больших по размеру липосом, диффундирует по градиенту концентраций через мелкопористую мембрану, расположенную между двумя камерами ячейки Франца: в верхнюю донорную камеру вносят исследуемые липосомы с включенным в них ЛФ, а нижнюю рецепторную камеру заполняют 0.89%-ым раствором хлорида натрия и инкубируют при 37°C, периодически отбирая раствор и добавляя свежую порцию 0.89%-го раствора NaCl. Содержание ЛФ в рецепторной камере определяли через каждый час в течение первых 3 ч, моделируя тем самым

ситуацию в кровотоке. Следующее измерение проводили через 18 ч, т.е. в общем высвобождение ЛФ из липосом определяли в течение 21 ч. Как следует из рисунка, в течение первых 3 ч ЛФ в свободной форме полностью переходит в акцепторную камеру, тогда как из липосом за это время выходит только 18% ЛФ. В последующие 18 ч никакого увеличения ЛФ в акцепторной камере не наблюдается. С учетом того, что степень включения ЛФ в липосомы составляет 80%, кинетику высвобождения антибиотика из липосом можно объяснить тем, что в акцепторную камеру выходит антибиотик, который не включился в липосомы.



Зависимость высвобождения левофлоксацина (ЛФ, $m_{\text{лсх}}=1.25$ мг) из раствора (1) и из липосом состава ФХ/Хол (4:1 по массе) (2) от времени, полученная с помощью диффузионной ячейки Франца.

Полученные результаты позволяют сделать заключение, что при активной загрузке получают липосомы с высоким содержанием антибиотика, который не диффундирует из липосом в течение длительного времени. Нам представляется, что это свойство липосомального ЛФ является важным для эффективности действия противотуберкулезного препарата в организме человека с учетом того, что клетки микобактерий размножаются в альвеолярных макрофагах, а липосомы фагоцитируются макрофагами.

На завершающем этапе данной работы провели **исследование влияния липосомальной формы ЛФ на рост микобактерий туберкулеза**. Особенно важно подчеркнуть, что в этом эксперименте использовали штамм *M. tuberculosis* CN-37 с широкой лекарственной устойчивостью, характеризующийся резистентностью к пяти противотуберкулезным препаратам (ПТП) 1-го ряда и к трем ПТП 2-го ряда.

В данной работе мы проверяли действие липосомальной формы ЛФ в составе липосом из ФХ/Хол, полученной методом активной загрузки. Рост штамма *M. tuberculosis* CN-37 с широкой лекарственной устойчивостью (10^5 КОЕ/мл) в присутствии препаратов регистрировали в авто-

матизированной системе ВАСТЕС MGIT 960 по наличию флуоресценции красителя, расположенного на дне пробирки, в которой культивируют МБТ. Конечные концентрации ЛФ в свободной и липосомальной форме при добавлении к клеткам МБТ составляли 1, 2 и 4 мкг/мл.

В результате проведенных исследований было установлено, что свободная форма ЛФ в концентрации 1 мкг/мл вызывает задержку начала роста *M. tuberculosis* CN-37 на одни сутки, в концентрации 2 мкг/мл – на двое суток, а в концентрации 4 мкг/мл рост не зарегистрирован. Липосомальная форма ЛФ на основе ФХ/Хол практически не изменяет картину роста, т.е. в концентрации 1 и 2 мкг/мл вызывает незначительную задержку роста, а в концентрации 4 мкг/мл рост клеток не наблюдается.

Подводя итоги, отметим, что для получения липосомальных форм фторхинолонов необходимо использовать активный метод загрузки препарата, при котором достигается максимальная эффективность включения для ЛФ (96%), и этот препарат обладает антибактериальным действием по отношению к резистентному штамму *M. tuberculosis* с широкой лекарственной устойчивостью.

Экспериментальная часть

В работе использовали: фосфатидилхолин (ФХ) (94.0% чистоты, Lipoid S-100, «Lipoid GmbH», Германия), холестерин (Хол) (Merck, США), левофлоксацин (ЛФ) (Sigma-Aldrich, США), этанол – х.ч., фирмы «Химмед», Россия.

Липосомы получали при помощи экструдера «LiposoFast basic» (Avestin Inc., США), с использованием фильтров «Whatman» (США) с размером пор 100–200 нм.

Спектры в видимой и УФ-областях получали на спектрофотометрах Shimadzu (Япония) и Specord M40 (США).

Получение липосом методом пассивной загрузки. Липосомы (большие однослойные везикулы – БОЛВ), содержащие ЛФ, получали методом экструзии дисперсии МЛВ через поликарбонатные фильтры с размером пор 100–200 нм. МЛВ получали диспергированием пленки липидов: ФХ или ФХ/Хол (4:1 по массе) с раствором левофлоксацина в 1%-ой уксусной кислоте. Исходная концентрация липидов в липосомах составляла 10 мг/мл, а ЛФ – 2.5 мг/мл.

Получение липосом методом активной загрузки. На первой стадии получали «пустые» МЛВ из липидов: ФХ или ФХ/Хол (4:1 по массе). Для этого липидную пленку гидратировали 1 мл сульфата аммония (0.3 М), перемешивая на приборе Vortex до образования МЛВ, далее методом экструзии дисперсии МЛВ через поликарбонатный фильтр (диаметр пор 100–200 нм) получали БОЛВ и удаляли сульфат аммония с наружной стороны липосом гель-фильтрацией на колонке illustra NAP 5 с сорбентом Sephadex G-25 (фирма GE Healthcare (Великобритания), используя в качестве элюента изотонический раствор хлорида натрия. Таким образом, получали фракцию пустых БОЛВ, содержащих внутри сульфат аммония. Загрузку ЛФ в липосомы проводили по методике, описанной в работе [9]. Для этого 0.25 мл раствора фторхинолона ($C_{\text{исх}}=10$ мг/мл) в 1%-ом растворе уксусной кислоты добавляли к 0.75 мл пустых БОЛВ и инкубировали смесь на водяной бане при 50°C в течение 20 мин.

Определение эффективности включения ЛФ в липосомы. Отделение фракции липосомального фторхинолона от свободного препарата проводили методом гель-фильтрации на колонке illustra NAP. Определение степени включения ЛФ в липосомы проводили спектрофотометрически, измеряя поглощение света при длине волны 293 нм во фракции с разрушенными липосомами (разрушали 5.4%-ым раствором дезоксихолата натрия) и во фракции со свободным фторхинолоном.

Кинетика высвобождения фторхинолона из липосом *in vitro*. Степень высвобождения ЛФ из липосом ФХ/Хол (4:1 по массе) определяли с помощью ячейки вертикальной диффузии (Франца), состоящей из двух камер, между которыми расположен фильтр. В верхнюю донорную камеру ячейки на фильтр помещали 0.5 мл ОЛВ, а нижнюю рецепторную камеру заполняли 4 мл 0.89%-го раствора хлорида натрия. Диффузионную ячейку Франца помещали в водяную баню и инкубировали при 37°C. Через 1, 2, 3 и 21 ч отбирали раствор из рецепторной камеры и анализировали его на содержание фторхинолона методом спектрофотометрии при 293 нм. Рецепторную камеру каждый раз заполняли свежим 0.89%-ым раствором NaCl.

Влияние липосомальной формы левофлоксацина на рост клеток *Mycobacterium tuberculosis* CN-37 *in vitro*. В работе использовали клетки *Mycobacterium tuberculosis* CN-37 с широкой лекарственной устойчивостью (резистентность к рифампицину, изониазиду, стрептомицину, этамбутолу и пиразинамиду (ПТП 1-го ряда), офлоксацину, амикацину, капреомицину (ПТП 2-го ряда), выделенные из мокроты больных в ЦНИИ туберкулеза РАМН, и липосомы из ФХ/Хол с включенным в них ЛФ.

Рост культуры клеток в присутствии препаратов регистрировали в автоматизированной системе BACTEC MGIT 960 в индикаторных пробирках MGIT (*Mycobacterium* Growth Indicator tube) со средой Middlebrook 7H9, которые содержат в придонной части флуоресцирующий индикатор (трис-4,7-дифенил-1,10-фенантролин-рутениеум хлорид пентагидрат), «погашенный» высокими концентрациями кислорода. Каждый час при УФ-облучении пробирок показания прибора сохраняются в программе компьютера. Время проведения эксперимента составило 42 дня согласно протоколу Becton Dickinson. Бактериостатическую активность соединения оценивали по задержке начала роста культуры по сравнению с контролем без препаратов. Исходное количество клеток *M. tuberculosis* CN-37 составляло 10^5 КОЕ/мл. Общий объем системы в пробирке составлял 8.4 мл, конечные концентрации ЛФ в свободной и липосомальной форме при добавлении к клеткам МБТ – 1, 2 и 4 мкг/мл, концентрация липидов – 600 мкг/мл. В качестве контроля использовали: 1) культуру клеток *M. tuberculosis* CN-37 (без препаратов); 2) *M. tuberculosis* CN-37 в присутствии свободной формы ЛФ (конечные концентрации 1, 2 и 4 мкг/мл).

Работа выполнена при финансовой поддержке и в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры России» Федерального агентства по образованию (Соглашение с МОН РФ № 14.В 37.21.0193).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Шмелев Е.И., Чуканов В.И. Применение фторхинолонов при туберкулезе // Пульмонология и фтизиатрия. 2000. Т. 2. № 10. С. 429–431.
2. Никитин А.В., Литовченко К.В. Побочное действие фторхинолонов. Безопасность и переносимость левофлоксацина при клиническом применении // Антибиотики и химиотерапия. 2002. Т. 47. № 4. С. 20–23.
3. Bermudez L.E. Use of liposome preparation to treat mycobacterial infections // Immunobiology. 1994. V. 191. P. 578–583.
4. Furneri P.M., Fresta M., Puglisi G., Tempera. Ofloxacin-loaded liposomes: *in vitro* activity and drug accumulation in bacteria // Antimicrob. Agents Chemother. 2000. V. 44. № 9. P. 2458–2464.
5. Cyprian O.O., Nightingale C.H., Nicolau D.P., Quintiliani R. Efficacies of liposome-encapsulated clarithromycin and ofloxacin against *Mycobacterium avium*–*M. intracellulare* complex in human macrophages // Antimicrob. Agents Chemother. 1994. V. 38. № 3. P. 523–527.
6. Fresta M., Sprado A., Cerniglia G., Ropero I.M., Puglisi G., Furneri P.M. Intracellular accumulation of ofloxacin-loaded liposomes in human synovial fibroblasts // Antimicrob. Agents Chemother. 1995. V. 39. № 6. P. 1372–1375.
7. Титов И.В., Дорофеев В.Л., Арзамасцев А.П. Использование метода УФ-спектрометрии для установления подлинности лекарственных средств группы фторхинолонов // Вестник ВГУ. 2004. № 2. С. 264–269.
8. Zhang X., Sun P., Ru Bi, Wang J., Zhang Na, Huang G. Targeted delivery of levofloxacin-liposomes for the treatment of pulmonary inflammation // J. Drug Targeting. 2009. V. 17. № 5. P. 399–407.
9. Liu X., Wang J., Miao L., Zhang X., Huang G. Prolonged systemic delivery of antibacterial agent levofloxacin using liposomes // Asian J. Pharm. Sci. 2011. V. 6. № 6. P. 259–266.

PRODUCTION AND INVESTIGATION OF PROPERTIES OF LIPOSOMAL LEVOFLOXACIN

G.M. Sorokoumova[@], Ya.O.H. Yasin, Ju.L. Mikulovich, *T.G. Smirnova, *S.N. Andreevskaya, **A.A. Selischeva, *L.N. Chernousova, V.I. Shvets

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

**Central Research Institute of Tuberculosis, Russian Academy of Medical Sciences, Moscow, 107564 Russia*

***M.V. Lomonosov Moscow State University, Biological Faculty, Moscow, 119991 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: galinams@yandex.ru

Liposomal levofloxacin was prepared with the extrusion technique. Levofloxacin is a fluoroquinolone used for resistant tuberculosis treatment. Traditional lipids such as phosphatidylcholine (PC), as well as a mixture of PC and cholesterol (Chol) were used for liposome preparation. Antibiotic encapsulation into the liposomes was carried out with the passive and active loading methods. The active method of levofloxacin loading into liposomes was conducted with ammonium sulphate gradient. Levofloxacin encapsulation efficiency into liposomes containing PC/Chol (4:1, w/w) was found to be as high as 90% when active the loading method was used, while levofloxacin encapsulation efficiency was as low as 20% when the passive loading method was used. Levofloxacin releasing kinetics with Franz diffusion cell was investigated. Levofloxacin was shown to release gradually from liposomes containing PC and Chol to 18% for 21 h, while levofloxacin released completely for 3 h from antibiotic solution.

The prepared liposomal levofloxacin was used to test its activity on extensively drug resistant strain *Mycobacterium tuberculosis* CN-37 growth with automatized system BACTEC MGIT 960. *Mycobacterium tuberculosis* CN-37 was resistant to rifampicin, isoniazide, streptomycin, ethambutol, pyrazinamide, ofloxacin, amikacin, capreomycin. *Mycobacteria* growth monitoring with automatized system BACTEC MGIT 960 was based on fluorescence measurement of fluorophore located at the bottom of *Mycobacteria* Growth Indicator Tube (MGIT). This fluorophore is «neutralized» by high oxygen concentrations. The living bacterial cells take in oxygen, which results in fluorescent increase. The liposomal levofloxacin as well as levofloxacin solution at 1 and 2 mkg/mL were found to delay *mycobacteria* growth by 1-2 days while both levofloxacin forms at 4 mkg/mL inhibited *mycobacteria* growth completely. It means that the liposomal levofloxacin is active as an antibiotic solution against *mycobacteria*.

Summing up, it is the active loading method that can be rationally used for the liposomal levofloxacin preparing with maximal encapsulation efficiency. The prepared liposomes loaded with levofloxacin allow the antibiotic to release gradually. So, the antibiotic is active for a long time. It is important for increase of the antibiotic activity within human organism.

Key words: levofloxacin, liposomal form, active encapsulation approach, encapsulation efficiency, *mycobacteria tuberculosis* with extensively drug resistant.

TECHNOLOGY FOR TEST-SYSTEMS FOR DIAGNOSIS OF MODIFIED PROTEINS (PROTEOPATHY) UNDERLYING SOCIAL DISEASES (Report 2)

Ya.M. Stanishevskiy, associate professor, I.A. Gritskova, professor,

*A.V. Fedorova, associate professor, *V.P. Novikov, professor

Department of Biomedical and Pharmaceutical Technology,

Department of Chemical Technology of Macromolecular Compounds,

Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

**Department of Technology of Biologically Active Substances, Pharmacy and Biotechnology,*

National University Lviv Polytechnic, 79013, Lviv, Ukraine

e-mail: stanyar@yandex.ru

A high-tech technology for highly sensitive test systems is proposed based on conjugates "polymer microsphere-bioligand" for express diagnosis of autoantibodies to the modified protein (proteopathy) for example, thyroglobulin, using the method of latex agglutination reaction (in vitro).

Key words: diagnostic test system, the polymer suspension, thyroglobulin, latex agglutination reaction.

Introduction

In laboratory practice for immunochemical analysis is often used the reaction of latex agglutination (RLA), using diagnostic test systems derived from polymeric microspheres and specific bioligands [1–4].

RLA is different from traditional testing methods (double radial immunodiffusion [5] and immunoelectrophoresis [6], radioimmunoassay (RIA) [7], enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) [8], immunochromatographic assay (IHA) [9]) in its simplicity, it requires no special equipment and allows to carry out a visual record of results in a short time. The relative cheapness of analysis, high sensitivity, specificity, and reproducibility of the RLA method, simplicity and the ability to test performance in almost any conditions allow for express diagnosis of diseases, both in single and in screening studies.

Test systems for RLA are polymeric microspheres containing on its surface specific bioligands capable to affinity binding with a detectable component, thus forming a spatial grid agglomerates, which are easily visualized.

The proposed methodology for the diagnostic test systems based on conjugates "polymer microsphere-bioligand" for express diagnosis of autoantibodies to the modified protein (proteopathy), the example of thyroglobulin, is described in detail in the Report 1.

The purpose of the work was to develop high-tech technology for highly sensitive test systems based on conjugates "polymer microsphere-bioligand" for express laboratory diagnosis of autoantibodies to thyroglobulin thyroid underlying social diseases (autoimmune disease).

Experimental

Materials

Styrene, purified from the stabilizer with 5% aqueous sodium hydroxide solution, washed with water until neutral, dried over calcined calcium

chloride and twice distilled in a vacuum. Used the fraction boiling at 41°C (2.1 kPa), $d_4^{20} = 0.906 \text{ g/cm}^3$. Mass fraction is of 99% of the main substance.

Sodium styrene sulfonate, mass fraction is of 99% of the main substance.

Acrolein, a technical product of «Fluka», three times distilled at atmospheric pressure. Used the fraction boiling at 52°C, $d_4^{20} = 0.806 \text{ g/cm}^3$.

Azobisisobutyronitrile – initiator, was purified by recrystallization from methanol. The melting point is 101°C.

Potassium persulfate – initiator, without further purification. Mass fraction is of 99% of the main substance.

Polyvinylpyrrolidone, applied with a molecular weight of 40,000, used the mark "reagent grade" without further purification.

(N-Ethyl-N'-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride) – «Merck» company. Purity 98%.

Thyroglobulin was obtained at the Mechnikov Research Institute of Vaccines and Sera, the molecular weight of 600 kDa. Purity is not less than 98%.

Serum samples of patients with diseases of the thyroid gland against thyroglobulin (titer immunosorbent assay (ELISA) – 1:3240) were obtained from the Diagnostic Center Mechnikov Research Institute of Vaccines and Sera.

Phosphate-buffered saline (pH 7.2), prepared by mixing 720 mL of the solution (11.876 g) Na_2HPO_4 in 1000 mL of distilled water and 280 mL (9.078 g), KH_2PO_4 in 1000 mL of distilled water to the total volume of the solution phosphate salts (1000 mL), 9 g NaCl.

Water – bidistillate.

Methods

Aggregate stability of polymeric microspheres in a buffer solution (phosphate-buffered saline (pH 7.2)) was determined using light and

electron microscopes, and deposition in the wells of 96-well microplates (firms "Lenmed Polimer", Russia, "Greiner", Germany).

Determination of aggregate stability of the particles in the wells of 96-well plates was performed by the following procedure:

The first row is contributed to 25 mL of buffer solution. Prepared 4% albumin solution in a buffer solution and measured it at 25 mL in the first row microplates, the concentration of albumin in the first hole is equal to 2% of the first series of wells in the next two steps (reducing the concentration of albumin 2-fold) was performed breeding albumin, leaving only the last row with a buffer solution (as zero control).

4% → 2 → 1 → 0.5 → 0.25 → 0.125 → 0.06 → 0.03 → 0.015 → 0.008 → 0.004 → 0.002%

Next to all the wells of row added to 25 mL 0.3% strength polymer slurry plate was shaken and left at room temperature for 5–6 h. After 6–7 h (time of sedimentation of particles of polymer slurry) on the bottom of the wells formed precipitate point in aggregate stability of particles, the particles of aggregate instability agglutinates formed in an inverted umbrella. The minimum concentration of albumin, in which there is no aggregation of particles, is determined by the final hole with a point precipitate.

To control the specificity of the diagnostic test systems a method of inhibition of the reaction of latex agglutination (RTLA) in 96-well microplates is proposed

In a number of 96-well polystyrene microplates 25 µL saline or buffer solution is inserted.

In the first well of the row insert 25 µL of buffer solution (phosphate-buffered saline pH 7.2) containing thyroglobulin with concentration 100 µg/µL. From the first well in a row dilution is carried out of 25 µL buffer containing thyroglobulin in sub-sequent wells with step 2.

Introduced into each well of the row human serums with high titer in an amount of 25 µL, containing not less than 400 IU/µL of autoantibodies to thyroglobulin.

Keep the system within 3–5 min.

After 3–5 min in each well introduce 25 mL of 0.3–0.4% suspension (diagnostic test systems), than shake it and leave at room temperature for 5–6 h.

In the experimental range of diagnostic test system agglutination is not taking place or take place with increase of serum titer. This indicates that the diagnostic test system is specific.

With a positive reaction (RTLA) at the bottom of the microplate a spot precipitate is formed, with the negative reaction agglutinate is formed in form of inverted "umbrella".

For quantitative control of diagnostic test systems a method of reaction of latex agglutination (RLA) in 96-well microplates is proposed

Quantitative detection of autoantibodies to thyroglobulin is proposed to be conducted in 96-well polystyrene plates according to the scheme:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Dilution
NC	PC	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	1:10
NC-1	PC-1	C1-1										1:20
NC-2	PC-2	C1-2										1:40
NC-3	PC-3	C1-3										1:80
NC-4	PC-4	C1-4										1:160
NC-5	PC-5	C1-5										1:320
NC-6	PC-6	C1-6										1:640
NC-7	PC-7	C1-7										1:1280

1. In well A1 add 50 µL serum with negative control (NC).

2. NC-serum containing no antibody/antigen.

3. In well A2 add 50 µL of serum with the positive control (PC). PC-serum containing antibodies/antigens not less than 100 IU/µL.

4. To wells A3–A12 introduce 50 µL test sera (C1–C10) in a 1:10 dilution.

5. Into the wells of rows B to H introduce 25 µL phosphate-buffered saline (0.01 M, pH 7.4).

6. From the first wells of row A (at 25 µL) in the next wells of rows B→C→D→E→F→G→H→ (for disposal) in increments of 2 (2-fold dilution) perform dilution of solutions.

7. To each well of the plate introduce 25 µL of

0.3–0.4% suspension (diagnostic test systems), shake the plate and leave at room temperature for 1.5–2 h.

With positive RLA at the bottom of the wells is formed the agglutinates in the form of inverted umbrella with a negative – spot precipitate.

In the analysis of the studied serum their maximum dilution giving a positive reaction is taken. As a positive reaction in a dilution of studied sera understand the value of titers in two or more times greater than the value of titers in the negative control serum (NC).

The minimum tested concentration of agglutinate determined by the final well with a positive reaction (agglutination unit (AU)). The next well, which is not observed RLA is called subagglutination unit (SU).

Synthesis of polymeric suspensions were determined by the seed polymerization of the monomers in the polymer seed particles [10,11], cleaning polymer suspensions of residual components of the polymerization was performed by microfiltration [12], for determination of residual monomer in a polymer suspension spectrophotometry was carried out [13], determination of particle size and particle size distribution were determined by photon – correlation spectroscopy on the device «Malvern» (England) [14], the concentration of aldehyde groups on the surface of the polymer microspheres were determined by conductometric titration [10] and the protein concentration was determined by the Lowry method [15], detection of autoantibodies to thyroglobulin (Tg) immunoassay (ELISA), detection of thyroglobulin (Tg) immunoassay (ELISA) [8], covalent binding of the amino groups with carboxyl groups bioligands glycine contained on the surface polymeric microspheres was performed using the soluble carbodiimides [16].

Results and Discussion

Each of the stages of the technological process: the synthesis of polymeric suspensions (TP.1), cleaning polymer suspensions of residual components of the polymerization (TP.2) isolation and purification of specific bioligands (TP.3) bioligands specific immobilization on the surface of polymer microspheres (TP.4) requires special attention and a number of requirements in the development of test systems based on conjugates "polymer microsphere-bioligand" for express laboratory diagnosis of autoantibodies to thyroglobulin of the thyroid.

In the first (TP.1) and second (TP.2) stages of the process, obtaining polymer suspensions, it was necessary to determine the quality criteria of the polymer particles and methods of control that would meet the requirements for carrier particles bioligands (Tg) for the development of diagnostic test system for autoantibodies to thyroglobulin.

Quality criteria of polymer microspheres and methods of control are shown in Table 1.

Table 1. Quality criteria of polymeric microspheres, which are used in the development of test systems for the detection of autoantibodies to thyroglobulin, and methods of their control

Indicator	Method	Display
The mass fraction of the polymer (dry basis), %	Determination of polymer content in the suspension (dry basis), the mass fraction of the polymer in %	For seed polymerization not less than 0.4, not more than 0.6
The size of polymer microspheres and particle size distribution	Photon-correlation spectroscopy	Microsphere diameter 4.0-4.2 microns particle size distribution narrow (coefficient of variation less than 3%)
Concentration of functional groups	Conductometric titration	The concentration of aldehyde groups $1.2-1.4 \times 10^3$ mol/g of polymer
Residual monomer	Determination of residual monomer in a polymer suspension	Mass fraction of residual monomer is no more than 0.05%
Aggregate stability	Determination of aggregate stability of polymeric microspheres in a solution of NaCl	Aggregate stability in the 0.15–0.25 M solution of NaCl

In the third stage of the process (TP.3) upon receiving a specific bioligand molecule (Tg) were determined bioligands quality criteria and methods of control, which are presented in Table 2.

Table 2. Quality criteria of specific bioligands (Tg), which are used in the development of test systems to detect autoantibodies to thyroglobulin, and methods of control

Indicator	Method	Display
The degree of purification of thyroglobulin	Electrophoresis in 5% polyacrylamide gel	The degree of purification of thyroglobulin at least 98%
The molecular weight of thyroglobulin	Ultrafiltration using membranes «Amicon» Brand X-300	Dimer with a molecular weight of 600000 Da

The fourth stage of the process (TP.4) is one of the most high-tech processes (method of immobilization on the surface of specific bioligands polymer microspheres). Developed and presented in the Report 1 method of immobilization of specific bioligands (Tg) on the surface of polymer microspheres allowed to obtain a highly sensitive test system "PM-glycine-TG", which provided a clear difference in the test serum samples with high 400–1700 IU/mL, the average 100–400 IU/mL and a

low of 20–100 IU/mL content of autoantibodies to thyroglobulin (Table 3).

The results presented in the Report 1 led to the establishment of low-waste technology for the test of the "PM-glycine-TG" with the use of polymer microspheres and thyroglobulin, meeting the requirements of their use in modern clinical and diagnostic laboratories in the identification of autoantibodies to thyroglobulin thyroid.

Table 3. The results of identification of autoantibodies to thyroglobulin by developed test system in the RLA

Groups surveyed	Number of sera tested	The range of detection of autoantibodies to thyroglobulin by RLA, IU/mL	Titer RLA
Healthy donors	30	10–30	1:10–1:40
Patients with autoimmune thyroid disease	10	30–100	1:40–1:120
	30	100–400	1:120–1:540
	20	400–1000	1:540–1:1620
	10	1000–1700	1:1620–1:3240

Fig. 1 and Fig. 2 shows the process flow and procedural schemes of test systems for the identification of autoantibodies to thyroglobulin "PM-glycine-Tg".

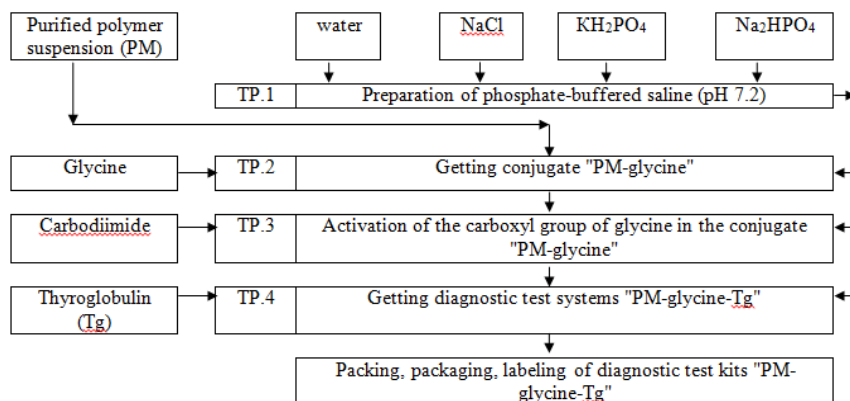


Fig. 1. Process flow scheme for diagnostic test system "PM-glycine-Tg".

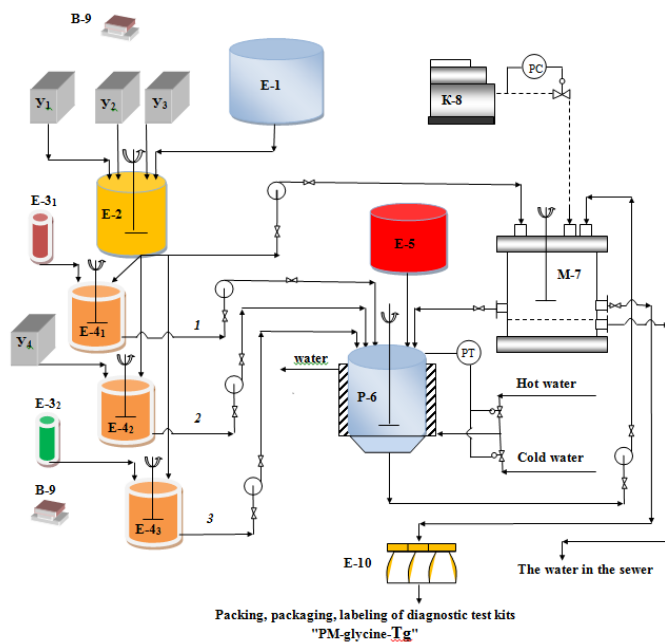


Fig. 2. Procedural scheme for diagnostic test-system "PM-glycine-Tg".

Y₁₋₄ – Pack NaCl, KH₂PO₄, Na₂HPO₄, carbodiimide; E-1 – Container of distilled water; E-2 – Tank for preparation of phosphate buffer solution (BR); E-3₁₋₂ – Tanks with glycine and thyroglobulin; E-4₁₋₃ – Preparation tank with glycine BR, BR with carbodiimide, BR with thyroglobulin; E-5 – Capacity for purified polymer slurry; P-6 – Reactor for the immobilization process; M-7 – Microfiltration cell; K-8 – Compressor; B-9 – Scales; E-10 – Capacity for the finished product (test systems).

Diagnostic test system "PM-glycine-Tg" is produced by immobilizing thyroglobulin on the surface of the polymer particles in the interphase layer containing glycine. The process is proposed to take place in three stages:

The first stage – getting conjugate "PM-glycine".

The reactor (P-6) from the container (E-5) supplied with 0.4% w polymer suspension from the tank, to the same from (E-4₁) 1% glycine buffer solution is added and mixing turns on. To maintain the required temperature through heat exchange jacket reactor (P-6) water is pumped, the temperature of which is maintained at $+37 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Stirring is carried out for 8-10 hours. After 8-10 hours, the reactor contents (R-6) are fed into the microfiltration cell (M-7) equipped with a filter membrane with a pore diameter of 0.45 μm . The contents of the filter cells (M-7), with stirring forced through the membrane, using a compressor (K-8). The filtration is carried out until such time as the cell will remain the initial volume of the polymer suspension (conjugate "PM-glycine"). After that, in the microfiltration cell (M-7) buffer added from tank (E-2), and then the filtration, as described above, 2 more times. In the process of cleaning a concentrate is obtained (buffer particle conjugate "PM-glycine"), which is fed to the reactor (P-6) for the activation of the carboxyl groups of glycine contained in the conjugate "PM-glycine".

Only this method of obtaining particles of conjugate "PM-glycine" allow fully locked aldehyde groups (1.2×10^3 mol/g of polymer), contained on the surface of 0.4% polymer suspension, by amino glycine for 8-10 hours at 37°C.

The second stage – the activation of the carboxyl groups of glycine contained in the conjugate "PM-glycine."

The second stage of the process is similar to the first, except that instead of the concentrate (buffer particle conjugate "PM-glycine") contained in the reactor (P-6), serves 0.1% buffer carbodiimide, taken from the container (E-42), instead of 1% of the glycine buffer. Carbodiimide activation process of the carboxyl groups of glycine contained in the conjugate

"PM-glycine" is carried out for 40-50 minutes.

The buffer particles of conjugate "PM-glycine," in which carboxyl group of glycine is activated, is fed to the reactor (P-6) for the immobilization process of thyroglobulin.

The third stage – covalent interaction between the amino groups of thyroglobulin and activated carboxyl groups of glycine. This stage lasts for 12-14 hours.

The third stage of the process is similar to the second, except that the concentrate (buffer particle conjugate "PM-glycine," in which the carboxyl groups are activated glycine) contained in the reactor (P-6), is fed 0.05% buffer thyroglobulin, taken from the tank (E-43), instead of 0.1% of the first buffer carbodiimide.

This method of obtaining diagnostic test system "PM-glycine-Tg" provided content of thyroglobulin on the surface of 0.4% of the polymer suspension in a concentration of 40 $\mu\text{g/mL}$, and allowed to keep the availability of its determinant sites required for binding to the active sites of autoantibodies. In the resulting concentrate (diagnostic test system "PM-glycine-Tg"), add a preservative (sodium azide) and transfer to the stage of filling, packaging, and labeling of diagnostic test system "PM-glycine-Tg".

Developed diagnostic test system "PM-glycine-Tg" to detect autoantibodies to thyroglobulin by RLA, organoleptic and physical-chemical parameters should meet the requirements and standards of product quality (test-system) Table 4.

Table 4. Valuation parameters as a diagnostic test of the "PM-glycine-Tg" to detect autoantibodies to thyroglobulin by RLA

Indicator	Method	Display
Specificity	The reaction of latex agglutination inhibition (RTLA)	With a positive response RTLA at the bottom of microplate well the spot precipitate is formed; at the negative agglutinates in the form of the inverted "umbrella" is formed.
Sensitivity	The reaction of latex agglutination (RLA)	Titers reaction RLA 1:10–1:80, 1:80–1:640, 1:640 and more mean, respectively, the low – 10–80 IU/mL, average – 80–640 IU/mL, and high – 640 IU/mL or more content of autoantibodies to thyroglobulin.
Expiration date	–	6 months from date of manufacture. In the dark place at a temperature between 2 and 8°C.

The diagnostic value of the developed test system for detection of autoantibodies to thyroglobulin was tested on a panel of healthy human sera ($n=30$) and patients with autoimmune thyroid disease (Hashimoto's thyroiditis, Graves') ($n=70$).

Serum titers of the samples 1:10–1:80, 1:80–1:640, 1:640 and $>$ denote, respectively, the low – 10–80 IU/mL ($n = 26$), the average – 80–640 IU/mL ($n=23$) and high – 640 IU/mL and $>$ ($n=16$) content of autoantibodies to thyroglobulin.

Comparative analysis of the detection of autoantibodies to thyroglobulin methods RLA and the

traditional method of RIHA (reaction of indirect hemagglutination) showed that the sensitivity of the developed diagnostic test systems "PM-glycine-Tg" to detect autoantibodies to thyroglobulin thyroid cancer in human serum is not inferior to the method of RIHA, used in clinical practice. Identical units of agglutination titers for RLA is 1:10–1:80, 1:80–1:640, $>$ 1:640 and RIHA – 1:160–1:320, 1:640–1:1280, 1:10240 – $>$ 1:20480.

Agreement of the results to identify autoantibodies to thyroglobulin in methods of RLA and RIHA observed in 96% of cases.

The advantages of the developed diagnostic test systems for the RLA, besides stability, shelf life, technology, is the fact that the range of the analyzed serum titers (detection of autoantibodies) order of magnitude lower in RLA (1:40–1:640) in comparison with RIHA (1:160–1:10240). This advantage makes it possible to reduce the time of posting the analysis 2-3 times.

By the developed technology have been acquired 5 series prototype test kits "PM-glycine-Tg", in the right quantities. Prototypes of diagnostic test systems "PM-glycine-Tg" were presented in sets,



each of which was designed for the analysis of 12 donor serum samples (Fig. 3).

Contents of the kit

1. The plate 96-well polystyrene – 1.
2. Bottle number 1: Test-system "PM-glycine-Tg" – 2;
3. Bottle number 2: Buffer solution (BS) – 2;
4. Bottle number 3: Negative control serum (NC) – 1;
5. Bottle number 4: Positive control serum (PC) – 1;
6. Application instruction set – 1.



Fig. 3. Contents of set.

Conclusion

A high-tech technology for highly sensitive test systems was proposed based on conjugates "polymer microsphere–bioligand" for express diagnosis

of autoantibodies to the modified protein (proteopathy) on the example of thyroglobulin, using the method of latex agglutination reaction (*in vitro*).

REFERENCES:

1. Bykov V.A., Gritskova I.A., Prokopov N.I., Stanishevsky Ya.M. Polymer microspheres in diagnostics. – M.: Tutorial, 2004.
2. Abdoel T.H., Smits H.L. Rapid latex agglutination test for the serodiagnosis of human brucellosis // Diagnostic Microbiology & Infectious Disease. 2007. V. 57. P. 123–128.
3. Borel T., Rose AMC, Guillermin M., Sidikou F., Gerstl S., Djibo A., Nathan N., Chanteau S., Guerin P.J. High sensitivity and specificity of the Pastorex latex agglutination test for *Neisseria meningitidis* serogroup A during a clinical trial in Niger // Trans. Royal Soc. Tropical Medicine & Hygiene. 2006. V. 100. P. 964–969.
4. Fernandez-Rodriguez A., Vazquez J.A., Suarez-Mier M.P., Aguilera B., Ballesteros S., De la Fuente L., Vallejo G., Sancho M. Latex agglutination for bacterial antigens and meningococcus PCR: Two useful tools in legal sudden deaths // Forensic Sci. Int. 2005. V. 147. P. 13–20.
5. Turton M., Banghem D.R., Kolkott K.A. New methods of immunoassay. – Academic Press, 1991. P. 116.
6. Frimel G. Immunological methods. – M.: Nauka, 1987. P. 89–96.
7. Yalow R.S. Radioimmunoassay // Annu Rev. Biophys. Bioeng. 1980. V. 9. P. 327.
8. Egorov A.M., Osipov A.P., Dzantiev B.B., Gavrilova E.M. Theory and practice of immunoassay. – M.: Higher School, 1991.
9. Wennig R., Moeller M.R., Haguenoer J.M. [et al.] Development and evaluation of immunochromatographic rapid tests for screening of cannabinoids, cocaine, and opiates in urine // J. Anal. Toxicol. 1998. V. 22. P. 148–155.
10. Prokopov N.I. Synthesis of polymeric suspensions with a narrow particle size distribution by hetero-phase polymerization: Thesis ... Doc. Chem. Sci. – M., 1999.
11. Lobanov A.N. Synthesis of polymeric suspensions of biomedical destination: Thesis ... PhD. Chem. Sci. – M., 2003.
12. Krashenninnikov I.G. Polymer suspension of biomedical purposes with a narrow particle size distribution: Thesis ... Doc. Chem. Sci. – M., 2007.
13. Synthetic latex SKS-65 GM (GOST 10564-75). Specifications. M.: PKI Publishers "Standards", 1999.
14. Lines R.V. Measurement of particle size distribution by autocorrelation spectroscopy // Abstracts of Int. Conf. Polymer Latex II. – London, 1985. P. 1–10.
15. Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J. Protein measurement with the Folin phenol reagent // J. Biol. Chem. 1951. V. 193. P. 265–275.
16. Stanishevsky Ya.M. Development of diagnostic test kits "Polymer microspheres-bioligands", life sciences applications: Thesis ... Doc. Chem. Sci. – M., 2012.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ БРОМИДОВ ЭРБИЯ И ЛЮТЕЦИЯ С АЦЕТАМИДОМ

Л.Ю. Аликберова, профессор, *Д.В. Альбов, научный сотрудник,
П.С. Кибальников, студент, Г.А. Федорова, заведующий лабораторией,
М.Г. Зайцева, старший научный сотрудник

кафедра Неорганической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

* МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия

e-mail: alikberovalyu@mail.ru

Синтезированы ранее не описанные ацетамидные комплексные соединения бромидов эрбия и лютеция состава $\text{LnBr}_3 \cdot 4\text{AA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Lu}$; AA – ацетамид). Полученные комплексные соединения охарактеризованы методами химического анализа, ИК-спектроскопии и РСА. Показано, что координация лигандов (молекул воды и ацетамида) осуществляется через атомы кислорода, а координационный полиэдр представляет собой искаженную квадратную антипризму ($\text{KЧ} = 8$). Бромид-ионы не координированы и находятся во внешней сфере. Проведена оценка степени ионности связи центрального атома с ацетамидом и сравнение структурных характеристик комплексов состава $[\text{Ln}(\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})_4)\text{Br}_3]$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Lu}$; $\text{L} = \text{AA}$).

Ключевые слова: комплексные соединения, эрбий, лютеций, ацетамид, бромид, структура, координационный полиэдр.

Амидные соединения характеризуются способностью образовывать многочисленные водородные связи, объединяющие их молекулы в супрамолекулярные ансамбли, структуры туннельного и/или клатратного типа. В ряде случаев такие особенности свойственны и комплексам различных металлов с амидами. Поэтому координация амидов различными комплексообразователями и структура соответствующих комплексов привлекает внимание многих исследователей. В частности, активно изучаются комплексные производные одного из простейших амидов – ацетамида CH_3CONH_2 (AA), который в большинстве случаев координируется атомами *s*-, *p*- или *d*-элементов через атом кислорода [1], хотя существуют примеры координации через атом азота амидной группы [2].

Однако взаимодействие солей РЗЭ с AA изучено слабо. Так, имеются сведения о получении $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{AA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3], $\text{LaCl}_3 \cdot 5\text{AA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [4], $\text{YCl}_3 \cdot 4\text{AA} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [5], но сведения о структурах этих соединений отсутствуют. Выделены комплексные соединения иодидов РЗЭ состава $[\text{Ln}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{I}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Er}$ [6], $\text{Nd}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$ [7] и $\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ [8]). По данным РСА, структура этих комплексных соединений однопипна и включает комплексные катионы $[\text{Ln}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ ($\text{KЧ} = 8$, координационный полиэдр – искаженная квадратная антипризма) и внешнесферные иодид-ионы. Анализ стереохимических характеристик катионов позволил авторам [8] сделать вывод о ионном характере связи металл–лиганд (AA). При этом они воспользовались ранее разработанными критериями [9, 10].

Нами синтезирован и изучен комплекс хлорида иттрия состава $[\text{Y}(\text{AA})_5(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ [11]. Установлено, что хлорид-ионы не входят в

внутреннюю сферу комплекса, а координация ацетамида в комплексном катионе осуществляется через атомы кислорода; координационный полиэдр представляют собой искаженную пентагональную бипирамиду ($\text{KЧ} = 7$). Исследование комплексных соединений хлорида и бромида самария состава $[\text{Sm}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Sm}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [12] показало, что во внутренней сфере координированы 4 молекулы ацетамида и 4 молекулы воды, причем координация AA с металлом осуществляется через атомы кислорода. Форма координационных полиэдров атомов Sm – переходная между тетрагональной антипризмой и додекаэдром, $\text{KЧ} = 8$. Соединения самария содержат одну внешне-сферную молекулу воды, а бромид- и хлорид-ионы не координированы и находятся во внешней сфере. Отмечено наличие в структурах кристаллических комплексов большого числа водородных связей. Сведения о комплексных соединениях бромидов других РЗЭ с ацетамидом в литературе отсутствуют. Цель настоящей работы – синтез и исследование строения ацетамидных комплексов бромидов, эрбия и лютеция.

Экспериментальная часть

Исходными веществами служили ацетамид (AA) CH_3CONH_2 квалификации «х.ч.» и препараты $\text{LnBr}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Lu}$), синтезированные из оксидов эрбия и лютеция по реакции с бромоводородной кислотой (квалификация «ч.д.а.»), взятой в 35–40%-ном избытке, по методике, описанной в [13]. Полученные растворы бромидов эрбия и/или лютеция выпаривали при нагревании до начала выделения кристаллов, охлаждали, отделяли кристаллы от маточного раствора вакуумным фильтрованием на пористом стеклянном фильтре и выдерживали в эксикаторе над гидроксидом калия до постоянной массы.

Соединения анализировали на содержание РЗЭ трилонометрическим методом [14]; на азот, углерод и водород – на элементном анализаторе CHNS Flash EA1112 фирмы Thermo Finnigan (Италия). Ошибка определения С, Н, N составляла 0.2–0.3%.

Синтез ацетамидных комплексных соединений вели, смешивая $\text{LnBr}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и АА в молярных соотношениях 1 : 4 и 1 : 6. Для гомогенизации раствора добавляли несколько капель воды. Из полученных прозрачных растворов через 2–3 недели выпадали кристаллы, форма которых отвечала комбинации косоугольной призмы и пинакоида, розового в случае эрбия или светло-желтого – в случае лютеция – цвета. Кристаллы гигроскопичны и расплывались во влажном воздухе. Однако длительное выдерживание их в эксикаторе над оксидом фосфора(V) приводило к выветриванию и в дальнейшем – к потере части воды.

Вычислено $\text{ErBr}_3 \cdot 4\text{AA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**I**) (%): С, 13.22; Н, 3.75; N, 7.37; Er, 23.82. Найдено (%): С, 13.43; Н, 3.92; N, 7.83; Er, 23.39¹.

Вычислено $\text{LuBr}_3 \cdot 4\text{AA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**II**) (%): С, 13.32; Н, 3.94; N, 7.70; Lu, 24.37. Найдено (%): С, 13.28; Н, 3.87; N, 7.75; Lu, 24.21.

ИК-спектры поглощения новых комплексных соединений получали на ИК-Фурье-спектрометре EQUINOX 55, «BRUKER», (Германия). Результаты измерений приведены в табл. 1.

Экспериментальные интенсивности дифракционных отражений получали при комнатной температуре на дифрактометре CAD4 [15] (AgK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω/θ -сканирование). Параметры элементарной ячейки определяли и уточняли по 25 рефлексам в интервале углов $\theta = 11^\circ\text{--}12^\circ$. Поправка на поглощение сделана методом Ψ -сканирования отдельных рефлексов.

Таблица 1. Частоты (см^{-1}) максимумов основных полос поглощения в ИК-спектрах ацетамида и исследуемых комплексных соединений **I** и **II**

Ацетамид	I	II	Отнесение полос
1048	1046	1047	$\nu_s(\text{CN})$
1150	1121	1123	$\rho(\text{NH}_2)$
1396	1396	1358 1397	$\nu(\text{CN})$
1450	1469	1467	$\delta(\text{CH}_3)$
1606	1596	1598	$\delta(\text{NH}_2) + \nu(\text{CO})$
1672	1653	1656	$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{NH}_2) + \delta(\text{HOH})$
2820	2204 2475 2762	2240 2360 2475 2784	$\nu(\text{CH})$
3202 3374	3181 3349	3187 3331	$\nu(\text{OH}) + \nu(\text{NH})$

Первичную обработку массива экспериментальных данных проводили по комплексу программ WinGX [16]. Все последующие расчеты выполняли в рамках комплекса программ SHELX97 [17]. Кристаллическую структуру определяли прямыми методами с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода в молекулах ацетамида вводили в вычисленные позиции и включали в уточнение методом наездника. Водородные атомы воды из остаточной

электронной плотности обнаружить не удалось, их корректный расчет невозможен. Рисунки 1–4 получали с помощью программы Mercury [18]. Координаты атомов и другие параметры кристаллической структуры синтезированных соединений депонированы в Кембриджском банке структурных данных: CCDC 924885 (**I**), CCDC 924886 (**II**); <http://www.ccdc.cam.ac.uk>; e-mail: data_request@ccdc.cam.ac.uk. Кристаллографические характеристики представлены в табл. 2.

¹Отклонения в содержании С, Н, N, Ln в комплексах **I** и **II** могут быть обусловлены гигроскопичностью веществ.

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, детали рентгенодифракционного эксперимента и уточнения структуры комплексов **I** и **II**

Параметр	Значение	
	I	II
Эмпирическая формула	$C_8H_{28}Br_3ErN_4O_8$	$C_8H_{28}Br_3LuN_8O_8$
Молекулярная масса	715.33	723.04
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2/n$	$P2/n$
a , Å	7.757(7)	7.750(2)
b , Å	10.1312(18)	10.118(3)
c , Å	14.237(4)	14.231(6)
α , град.	90.00	90.00
β , град.	97.69(5)	97.63(3)
γ , град.	90.00	90.00
V , Å ³	1108.8(10)	1106.1(7)
T , К	293(2)	293(2)
Z	2	2
$\rho_{\text{выч.}}$, г/см ³	2.143	2.183
Излучение	AgK_{α}	AgK_{α}
$\mu(K_{\alpha})$, мм ⁻¹	4.946	5.322
Область углов θ , град.	1.59–20.96	1.59–21.97
Область индексов h, k, l	$-9 \leq h \leq 9; 0 \leq k \leq 12$ $0 \leq l \leq 18$	$-10 \leq h \leq 10; 0 \leq k \leq 13$ $0 \leq l \leq 18$
Размеры кристалла, мм	0.30×0.30×0.30	0.30×0.30×0.30
Объем эксперимента	2418	2759
Независимых отражений	2418	2759
Кол-во отражений $s \geq 2\sigma(I)$	1806	2286
Кол-во отражений в МНК / кол-во уточняемых параметров	2418/130	2759/131
Goof	1.027	1.043
R -фактор [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0448/0.0831	0.0309/0.0631
R_1/wR_2		
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, э/Å ³	0.814/-0.854	0.721/-0.570

Результаты и их обсуждение

Нами показано, что синтезированные комплексы **I** и **II** в основном сходны с изученными ранее ацетамидными комплексами галогенидов РЗЭ. Характер ИК-спектров (табл. 1) позволяет сделать предварительные выводы о типе координации лиганда. Так, смещение полос поглощения при 1606 и 1672 см⁻¹, включающих валентные колебания связей СО и деформационные колебания NH₂, в сторону более низких частот (соответственно, 1596 и 1653 см⁻¹ для **I**, 1598 и 1656 см⁻¹ для **II**), по-видимому, обусловлено ослаблением связи С–О в результате образования комплексообразования лиганда с металлом через атом кислорода [19]. Следова-

тельно, можно сделать вывод о координации ацетамида атомами РЗЭ через атом кислорода карбонильной группы.

РСА выделенных ацетамидных комплексов показал, что в кристаллах **I** и **II** присутствуют комплексные катионы $[Ln(H_2O)_4(AA)_4]^{3+}$; КЧ центрального атома равно 8 (рис. 1 и 2). Ацетамид координируется через атом кислорода, бромид-ионы не входят во внутреннюю сферу комплекса и удерживаются в структуре водородными связями. В обоих комплексах две кристаллографически эквивалентные молекулы ацетамида разупорядочены между двумя положениями с заселенностью 0.452(12):0.548(12) для **I** и 0.500(9):0.500(9) для **II**.

Известно, что из всех возможных полиэдров для комплекса состава $[M(\text{монодентатный лиганд } A)_4(\text{монодентатный лиганд } B)_4]$ наиболее устойчивы квадратная антипризма и додекаэдр [19]. Чтобы определить форму координационного полиэдра, мы использовали известный критерий [20], основанный на измерении двугранных углов δ между гранями, пересекающимися по ребрам типа b . Критерий δ позволяет установить образование додекаэдра, квадратной антипризмы либо тригональной призмы с двумя дополнительными вершинами над центрами двух прямоугольных граней. В додекаэдре в вершинах типа A сходятся по 4, а в вершинах типа B – по 5 ребер; ребра b связывают вершины типа B . В идеальном додекаэдре $\delta_1=\delta_2=\delta_3=\delta_4=29.5^\circ$, в антипризме $\delta_1=\delta_2=0$, $\delta_3=\delta_4=52.5^\circ$. В структурах изученных нами

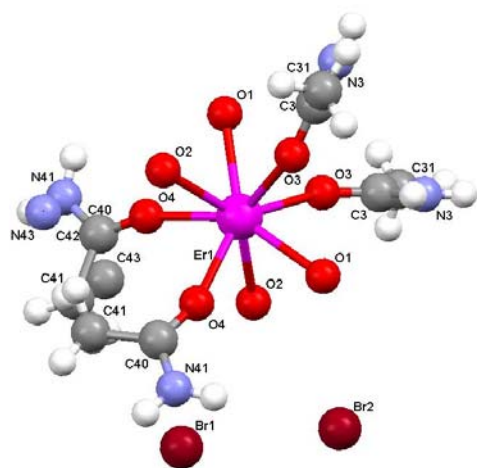


Рис. 1. Строение комплексного соединения $[\text{Er}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$ (**I**).

Значения некоторых длин связей d , Å и отдельные валентные углы ω (град.) в структуре **I**:
 $\text{Er}(1)–\text{O}(4) = 2.267(5)$, $\text{Er}(1)–\text{O}(3) = 2.285(6)$,
 $\text{Er}(1)–\text{O}(1) = 2.381(5)$, $\text{Er}(1)–\text{O}(2) = 2.406(6)$;
 $\text{C}(3)–\text{O}(3)–\text{Er}(1) = 152.2(7)$,
 $\text{C}(4)–\text{O}(4)–\text{Er}(1) = 161.7(6)$.

Структурные характеристики комплексного катиона можно использовать для оценки характера химической связи металл–ацетамид [9, 10]. Так, в случае чисто ковалентной связи перекрытие между металлом и sp^2 -гибризированной орбиталью кислорода будет оптимальным, если угол $M–O–C$ близок к 120° , и при этом катион металла лежит в плоскости амидного лиганда (метильная группа ацетамида не рассматривается). Если связь чисто ионная, то оптимальное взаимодействие отвечает такому расположению атома металла, которое совпадает с вектором дипольного момента лиганда, а именно когда угол $M–O–C$ равен 154° и расстояние между атомами металла и кислорода близко к 2.5 Å. Сравнивая результаты определения углов $\text{Ln}–\text{O}–\text{C}$ в структуре ацетамидных комплексов иодидов РЗЭ с этими пре-

соединений **I** и **II** измерения показали, что $\delta_1=1.88^\circ$ и 1.98° , $\delta_2=2.04^\circ$ и 2.92° , достаточно близко к нулевому значению этих углов, характерному для квадратной антипризмы. Двугранные углы δ_3 для **I** равны 44.16° , 53.18° , 41.16° и 53.18° (среднее значение $\delta_3=47.92^\circ$), $\delta_4 = 57.70^\circ$, 51.95° , 51.95° и 57.70° (среднее значение $\delta_4=54.82^\circ$); а δ_3 для **II** – 44.73° , 52.82° , 41.12° и 52.82° (среднее значение $\delta_3=47.87^\circ$), $\delta_4 = 57.70^\circ$, 52.36° и 57.70° (среднее значение $\delta_4=55.03^\circ$). Очевидно, отклонения этих величин от $\delta_3=\delta_4=52.5^\circ$ (квадратная антипризма) (52.5°), можно отнести к искажению данного полиэдра при координации разноименных лигандов (вода, ацетамид). Таким образом, форма координационного полиэдра для **I** и **II** – искаженная квадратная антипризма.

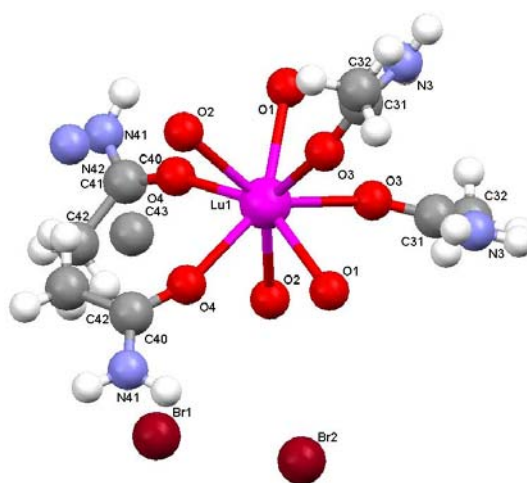


Рис. 2. Строение комплексного соединения $[\text{Lu}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_3$ (**II**).

Значения некоторых длин связей d , Å и отдельные валентные углы ω (град.) в структуре **II**:
 $\text{Lu}(1)–\text{O}(4) = 2.265(3)$, $\text{Lu}(1)–\text{O}(3) = 2.285(3)$,
 $\text{Lu}(1)–\text{O}(1) = 2.367(3)$, $\text{Lu}(1)–\text{O}(2) = 2.390(3)$;
 $\text{C}(31)–\text{O}(3)–\text{Lu}(1) = 151.1(4)$,
 $\text{C}(41)–\text{O}(4)–\text{Lu}(1) = 162.3(4)$.

дельными значениями для $M–O–C$, авторы [8] делают вывод о преимущественно ионном характере химической связи лантанид–ацетамид в комплексных катионах $[\text{Ln}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$.

В полученном нами комплексе **I** значения углов $\text{Er}–\text{O}–\text{C}$ равны 152.23° и 161.72° ; в комплексе **II** углы $\text{Lu}–\text{O}–\text{C}$ равны 151.19° и 162.29° (рис. 1, 2). Очевидно, в соединениях **I** и **II**, так же как в $[\text{Ln}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{I}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) [24] и в $[\text{Sm}(\text{AA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]\text{X}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [12], реализуется преимущественно ионная связь.

Оба соединения **I** и **II** наряду с ранее изученными карбамидными комплексами бромидов РЗЭ [21] характеризуются наличием двух формульных единиц в элементарной ячейке (рис. 3 и 4) и большим числом водородных связей в структуре.

Отличия структуры ацетамидных и карбамидных комплексов могут быть обусловлены

тем, что карбамид, будучи плоской молекулой, при координации образует более компактную структуру. Таким образом, размещение плоских молекул карбамида вокруг центрального атома не встречает таких пространственных труд-

ностей, какие возникают в случае неплоской молекулы ацетамида. Это обстоятельство приводит к изменению взаимной ориентации лигандов при переходе от карбамидного к ацетамидному производному.

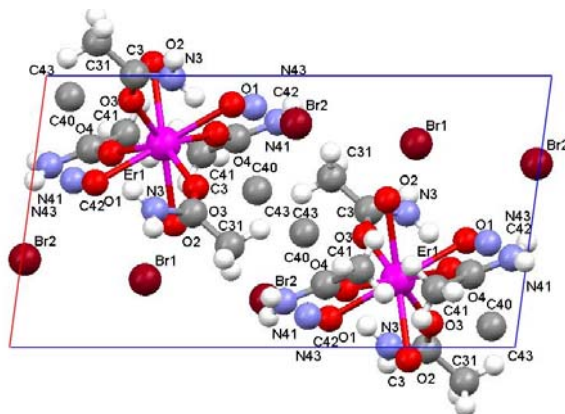


Рис. 3. Элементарная ячейка соединения I (проекция вдоль оси *a*).

Комплексные катионы образуют в пространстве слои, в которых плоские аминокгруппы лигандов соседних слоев располагаются друг напротив друга со сдвигом (а в случае ацетамидных комплексов – с почти перпендикулярным поворотом). Между слоями

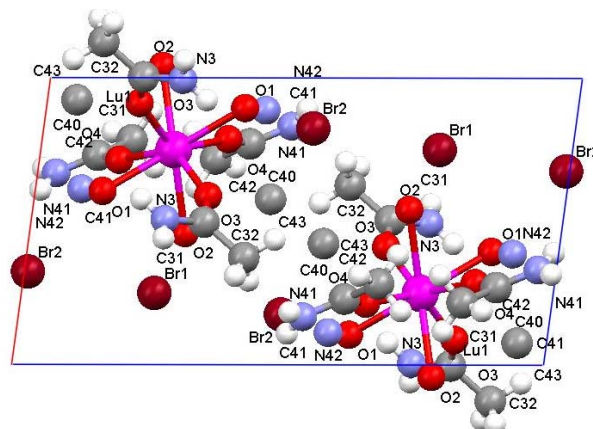


Рис. 4. Элементарная ячейка соединения II (проекция вдоль оси *a*).

комплексных катионов расположены бромид-анионы, образующие колонки. Бромид-анионы находятся во внешней сфере комплекса и участвуют в образовании водородных связей с атомами водорода аминокгрупп лиганда и молекул воды.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Clement O., Rapko B.M., Hay B.P. Structural aspects of metal-amide complexes // *Coord. Chem. Rev.* 1998. V. 170. P. 203–243.
2. Erxleben A., Mutikainen I., Lippert B. Conversion of acetonitrile into acetamide in the coordination spheres of *cis*- and *trans*-M^{II}(amine)₂ (M = Pt or Pd). Solution and crystal structural studies // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1994. P. 3667–3675.
3. Жолалиева З.М., Сулайманкулов К.С., Ногоев К.Н. Системы $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{LaCl}_3 - \text{CH}_3\text{CONH}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 30°C // *Журн. неорг. химии.* 1976. Т. 21. № 8. С. 2290–2293.
4. Айтимбетов К., Сулайманкулов К., Батюк А.Г., Исмаилов М. Системы хлорид эрбия – ацетамид – вода и хлорид эрбия – тиомочевина – вода при 30°C // *Журн. неорг. химии.* 1974. Т. 19. №11. С. 3153–3155.
5. Ашимкулова Г.А., Ногоев К.Н., Сулайманкулов К.С. Растворимость в тройных системах из ацетамида, хлорида и сульфата иттрия при 30°C // *Журн. неорг. химии.* 1974. Т. 19. № 9. С. 2588–2590.
6. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Малиновская Г.О., Голубев Д.В., Кравченко В.В., Рукк Н.С. Синтез и строение комплексных соединений иодидов лантана, гадолиния и эрбия с ацетамидом // *Коорд. химия.* 2009. Т. 35. № 7. С. 556–560.
7. Голубев Д.В., Альбов Д.В., Кравченко В.В., Аликберова Л.Ю., Рукк Н.С. Структурные особенности кристаллических комплексов иодидов некоторых редкоземельных элементов с карбамидом и ацетамидом // *Коорд. химия.* 2010. Т. 36. С. 820–827.
8. Savinkina E.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S. Ionic acetamide coordination in its complexes with rare-earth iodides // *J. Coord. Chem.* 2011. V. 64. №. 21. P. 3758–3766.
9. Hay B.P., Hancock R.D. The role of donor group orientation as a factor in metal ion recognition by ligands // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 212. P. 61–78.
10. Hay B.P., Clement O., Sandrone G., Dixon D.A. A molecular mechanics (MM3(96)) force for metal-amide complexes // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37. P. 5887–5894.
11. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Зайцева М.Г., Кравченко В.В., Федорова Г.А., Рукк Н.С. О комплексах хлорида иттрия с карбамидом и ацетамидом // *Коорд. химия.* 2012. Т. 38. № 4. С. 251–255.
12. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Федорова Г.А., Кравченко В.В. Ацетамидные комплексы хлорида и бромид самария // *Вестник МИТХТ.* 2013. Т. 8. № 2. С. 64–68.

13. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Федорова Г.А., Кравченко В.В., Рукк Н.С. О продуктах взаимодействия хлорида и бромиды гольмия с карбамидом // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 2. С. 15–19.
14. Patrovsky V. Kompleksometrische titrationen (chelatometrie) XLIV. Yttriumbestimmung im gemische von yttriumerden // Coll. Czech. Chem. Comm. 1959. V. 24. P. 3305–3308.
15. Enraf-Nonius CAD-4 Software. Version 5. 0. Delft (The Netherlands): Enraf-Nonius, 1989.
16. Farrugia L.J. WinGX Suite for single crystal small molecule crystallography // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837–838.
17. Sheldrick G.M. SHELXS 97 and SHELXL 97. Göttingen (Germany): Univ. of Göttingen, 1997.
18. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., van de Streek J. Mercury: Visualization and analysis of crystal structures // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 453–457.
19. Киперт Д. Неорганическая стереохимия : пер. с англ. – М.: Мир, 1985. 280 с.
20. Порай-Кошиц М.А., Асланов Л.А. Некоторые аспекты стереохимии восьмикоординационных комплексов // Журн. структ. химии. 1972. Т. 13. № 2. С. 266–276.
21. Аликберова Л.Ю., Альбов Д.В., Кибальников П.С., Рукк Н.С. Комплексные соединения галогенидов некоторых РЗЭ с карбамидом и ацетамидом: синтез и строение / Сб. тезисов докл. Всерос. научн. конф. с междунар. участием «Успехи синтеза и комплексообразования». М., Россия, 18–22 апреля 2011. – М.: РУДН, 2011. С. 227.

CRYSTALLINE COMPLEXES OF ERBIUM BROMIDE AND LUTETIUM BROMIDE WITH ACETAMIDE

L.Yu. Alikberova[@], *D.V. Albov, P.S. Kibal'nikov, G.A. Fedorova, M.G. Zaitseva

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

**M.V. Lomonosov Moscow State University, Chemistry Department, Moscow, 119991 Russia*

@Corresponding author e-mail: alikberovalyu@mail.ru

New acetamide complexes of erbium and lutetium bromides $\text{LnBr}_3 \cdot 4\text{AA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Lu}$; AA – acetamide) were synthesized. The resulting complexes were characterized by chemical analysis, infrared spectroscopy and X-ray diffraction method. It is shown that the coordination of the ligands (water molecules and acetamide) by the lanthanide atoms occurs through the oxygen atoms, and the coordination polyhedron is a distorted square antiprism ($\text{CN} = 8$). The bromide ions are not coordinated and are located in the outer sphere. The degree of ionic character of the lanthanide–acetamide bonds was estimated. The structural characteristics of the complexes $[\text{LnL}_4(\text{H}_2\text{O})_4] \text{Br}_3$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Lu}$; $\text{L} = \text{AA}$) were compared.

Key words: complex compounds, structure, acetamide, erbium, lutetium, bromide, the coordination polyhedron.

СПЕКТР ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В СЕЛЕНЕ

А.Н. Кабанская, аспирант, В.А. Ломовской, заведующий кафедрой,

А.А. Горшков, доцент, З.И. Фомкина, доцент,

*Е.В. Копылова, научный сотрудник

кафедра Прикладной механики и основ конструирования МИТХТ им. М.В. Ломоносова,

*Центр коллективного пользования МИТХТ им. М.В. Ломоносова,

Москва, 119571 Россия

e-mail: kopylova76@yandex.ru

Выполнен анализ диссипативных явлений в селене по спектру внутреннего трения в широком температурно-частотном интервале внешних воздействий. Дано определение механизмов структурно-кинетической подвижности элементов данной системы. Рассчитаны физико-химические характеристики процесса механического стеклования и их зависимость от частоты внешнего деформирующего воздействия.

Ключевые слова: внутреннее трение, энергия активации, время релаксации.

Анализ реакции систем различной химической природы, строения и структуры на внешнее деформирующее воздействие, которое выводит все структурные элементы этих систем из положения механического и термодинамического равновесия, позволяет исследовать диссипативные процессы в них. Выполненный по спектрам внутреннего трения $\text{tg}\delta=f(T)$ при постоянной частоте колебаний ($\nu=\text{const}$) или по спектрам внутреннего трения $\text{tg}\delta=f(\nu)$ в изотермических режимах ($T=\text{const}$), этот анализ дает информацию об особенностях структуры, молекулярной подвижности отдельных структурных фрагментов и природе наблюдаемых процессов [1, 2].

Структура стеклообразного селена (g-Se) представляет собой смесь деформированных колец Se_8 , колец Se_n , где $n > 8$, и селеновых зигзагообразных цепочек с различной молекулярной массой [3]. Цепочки в структуре g-Se преобладают, что позволяет считать селен близким к линейным полимерам [4].

Целью данной работы является установление природы диссипативных процессов в селене и определение их физико-химических характеристик.

Методическая часть

В работе использовали гранулированный селен марки о.с.ч.–22–4. Сплавление образцов заданной массы проводили в кварцевых вакуумированных до 10^{-3} Па ампулах при постоянном перемешивании содержимого с целью гомогенизации расплава и последующей закалкой на воздухе. Максимальная температура расплава 350°C . Из синтезированного материала изготавливали образцы прямоугольного сечения ($40\times5\times1$) мм путем разлива расплава на металлическую пластину, нагретую до температуры 60°C .

Исследование физико-механических и физико-химических характеристик селена осуществляли тремя методами:

- методом свободнотухающих крутильных колебаний (частота $\nu \approx 1$ Гц), реализуемом на горизонтальном крутильном маятнике [5] с определением логарифмического декремента колебательного процесса;

- методом вынужденных изгибных колебаний (метод ДМА) в диапазоне частот от 10^{-1} до 10 Гц на стандартном динамическом механическом анализаторе DMA Q800TA Instruments с использованием нескольких методик крепления исследуемого образца, как то: консольное закрепление образца (без подложки); двухопорное (без подложки); двухопорное с подложкой.

- методом дифференциальной сканирующей калориметрии (метод ДСК) с использованием стандартной установки Q100.

Цикл внешнего воздействия являлся знакопостоянным, пульсирующим, с параметром асимметрии $R_\sigma = 0$. Следует отметить, что в образце выше нейтральной линии ($n-n$) возникали только сжимающие нормальные напряжения, а ниже ($n-n$) – только растягивающие, но и в том, и другом случае они были гораздо меньше предела пропорциональности, т.е. $\sigma \ll \sigma_{\text{пр}}$ ($\sigma = 1.7 \times 10^{-2}$ н/мм²).

Экспериментально установлено, что исследовать спектр селена $\text{tg}\delta=f(T)$ в широком интервале температур (примерно до $+200^\circ\text{C}$) возможно лишь по методике двухопорного крепления с подложкой из слюды, практически не оказывающей влияния на упруговязкие характеристики селена [6].

Результаты и их обсуждение

Сопоставление спектров внутреннего трения, полученных в режиме свободных затухающих колебаний, т.е. $\lambda(T)$ при $\nu=\text{const}$, и полученных в режиме вынужденных изгибных колебаний, т.е. $\text{tg}\delta(T)$, осуществляется по соотношению:

$$\text{tg}\delta = \lambda/\pi, \quad (1)$$

где: λ – логарифмический декремент колебательного процесса; δ – угол сдвига фазы между напряжением σ , возникающим в исследуемом образце, и деформацией ϵ [7, 8].

Полученный в режиме свободнотухающих крутильных колебаний спектр $\lambda(T)$ при $\nu \sim 1$ Гц, как видно из рис. 1 (кривая 1) характеризуется тремя пиками диссипативных потерь части энергии внешнего деформирующего воздействия и возрастающим фоном внутреннего трения при $t > 150^\circ\text{C}$. Каждый пик диссипативных потерь, выявленный на спектре, характеризует подвижность кинетической единицы определенной структурно-кинетической подсистемы [9]. В случае селена имеет место четыре таких подсистемы. Низкотемпературный диссипативный процесс ($t \sim -80 \div -90^\circ\text{C}$) может трактоваться как мелкомасштабный диссипативный процесс, связанный с вращательно-колебательной подвижностью отдельных Se–Se-связей. Согласно литературным данным [10, 11], он имеет релаксационную природу с энергией активации порядка 30 кДж/моль и обозначается как ϑ -процесс (тета-процесс) релаксации в стеклообразной фазе α -Se.

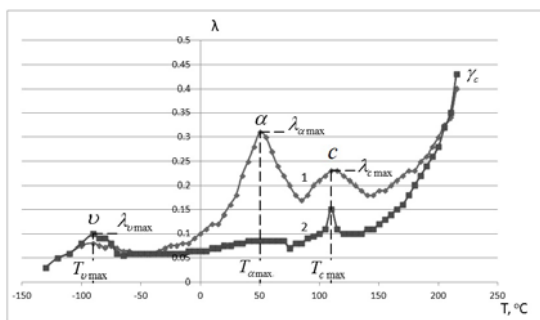


Рис. 1. Спектры внутреннего трения селена при $\nu = 1$ Гц:
1 – исходного; 2 – отожженного.

Интенсивный диссипативный процесс в области температур $+50 \div +60^\circ\text{C}$ (рис. 1, кривая 1) связан с процессом стеклования и обозначен как α -процесс. Данный процесс является релаксационным и его температурно-частотная зависимость четко проявляется при исследовании на вынужденных изгибных колебаниях (рис. 2). Смещение по температуре пика потерь для α -релаксации в Se позволяет определить энергию активации U_α и предэкспоненциальный коэффициент τ_0 в уравнении Аррениуса, описывающем температурную зависимость дискретного времени релаксации τ_α в виде:

$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp U_\alpha / RT \quad (2)$$

Для этого используется зависимость $\ln \nu = f(10^3/T_{\max}, K)$ (рис. 3), где ν – частота колебаний.

Экстраполяция графических зависимостей, как математически обоснованная операция, к значениям $T \rightarrow \infty$ позволяет из соотношения (2)

определить $\tau_{0\alpha}$ и $\tau_{0\beta}$ для α - и β -процессов в Se (рис. 3, табл. 1) учитывая, что в этом случае (т.е., при $T \rightarrow \infty$) частота $\nu_i = 1/t_i = 1/\tau_i$, где t_i – период колебания [12].

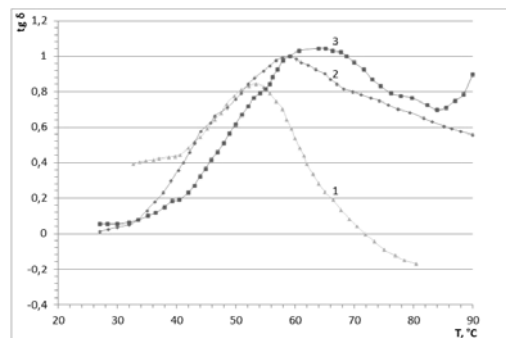


Рис. 2. Спектр внутреннего трения селена, полученный методом ДМА, при различных частотах: 1 – 0.1 Гц; 2 – 1 Гц; 3 – 10 Гц.

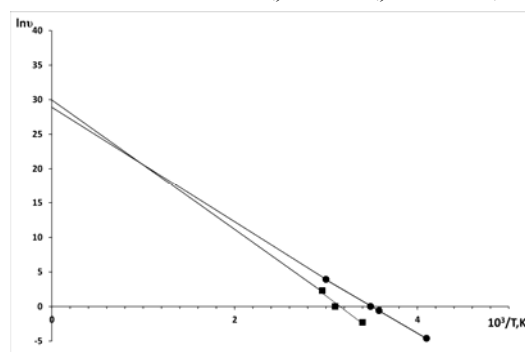


Рис. 3. Температурно-частотная диаграмма локальных диссипативных процессов релаксационной природы в селене:
1 – α -релаксация; 2 – β -релаксация.

Нами установлено, что процесс α -релаксации в селене не является стабильным. Его нестабильность заключается в различной интенсивности диссипативных потерь, т.е. в величине $\lambda_{\max}$ или $\text{tg} \delta_{\max}$ на спектрах внутреннего трения. Для выявления природы этой нестабильности исследованы спектры внутреннего трения Se исходного и Se, отожженного при температуре 90°C в течение 2 ч. В результате термообработки пик диссипативных потерь на спектре $\lambda(T)$ (рис. 1, кривая 2) для α -процесса релаксации исчезает. Все остальные пики диссипативных потерь остаются при некотором изменении их интенсивности. Как объяснить это экспериментально обнаруженное явление? Известно, что селен является хорошим стеклообразователем и может быть получен в аморфном виде при невысоких скоростях охлаждения [3]. Кроме стеклообразной фазы аморфного селена (α -Se), в данном материале имеется и кристаллическая фаза в различных кристаллических модификациях (рис. 4). Наиболее стабильной формой кристаллического селена является его тригональная модификация (γ -Se), и стеклообразная фаза α -Se может при определенных температурах переходить в кристаллическую γ -фазу.

Таблица 1. Физико-химические характеристики селена, полученные по данным изгибных нерезонансных вынужденных колебаний

Про- цесс	ν , Гц	$\ln \nu$	$t_{\max}$, °C	T, K	ν_0 , Гц	$\tau_0=B_i$	U_i , кДж/моль	Природа процесса
α	10^{-1}	-2.3	53.5	326.5	$1.07 \cdot 10^{13}$	$1.49 \cdot 10^{-14}$	~80-90	Процесс стек- лования в α - фазе селена
	1	0	58.8	331.8				
	10	2.3	64.8	337.8				
β	10^{-2}	-4.6	-29.1	243.9	$1.4 \cdot 10^{12}$	$1.10 \cdot 10^{-13}$	~62	Мелкомасштаб- ная подвиж- ность, относя- щаяся к вра- щению связей Se-Se под ва- лентным углом
	1	0	13.7	286.7				
	50	3.9	60	333				

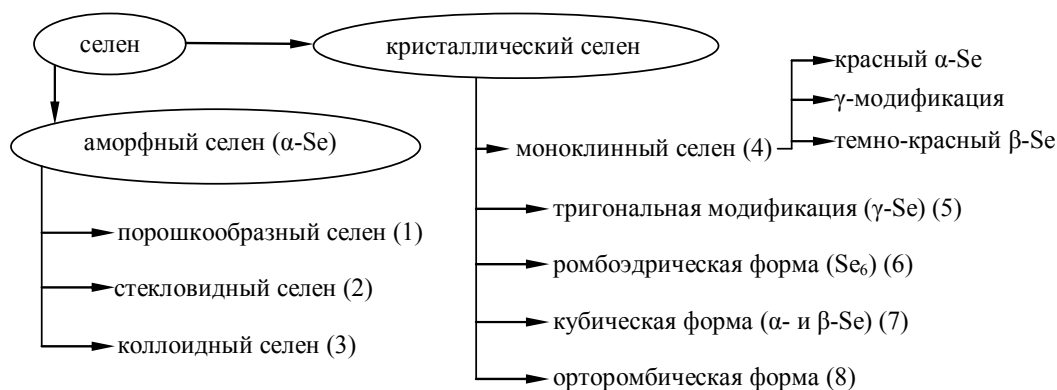
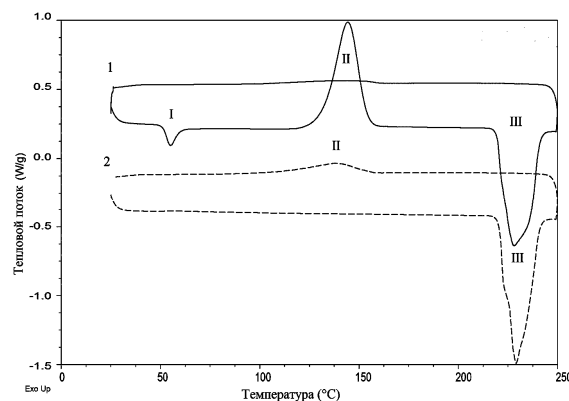


Рис. 4. Кристаллические модификации селена.

Для выявления структурных преобразований использовали метод ДСК, что позволило получить соответствующие термограммы для исходного (рис. 5, кривая 1) и отожженного селена (рис. 5, кривая 2). Кривые ДСК получали в диапазоне температур от 0 до 250°C со скоростью нагрева 10 град/мин. Из полученных результатов следует, что на термограмме исходного селена имеется два эндотермических эффекта и один – экзотермический. Первый эндотермический эффект при 50–55°C с теплотой превращения порядка 4 Дж/г обусловлен размягчением селена, а эндотермический процесс при $t \sim 228^\circ\text{C}$ с теплотой ~ 74 Дж/г отвечает за плавление кристаллической фазы γ -Se. При температуре 131°C на спектре ДСК наблюдается экзотермический эффект с теплотой ~ 65 Дж/г, связанный с кристаллизацией стеклообразной фазы α -Se.

Следует подчеркнуть, что термообработка ведет к существенному изменению спектра ДСК и вырождению ряда тепловых процессов (рис. 5, кривая 2), что связано со структурными изменениями (табл. 2). На термограмме остается один эндотермический эффект (II), связанный с плавлением фазы γ -Se, однако, не вся стеклообразная фаза в течение 2 ч переходит в кристаллическую модификацию.

Рис. 5. Калориметрические кривые $H=f(T)$ для селена: 1 – исходный образец после синтеза; 2 – образец после однократного термоциклирования при 90°C, время 2 ч.

Действительно, в области температур $t \sim 130^\circ\text{C}$ при охлаждении расплавленного селена еще наблюдается экзотермический эффект II со значительно меньшей интенсивностью, чем у исходного образца. Однако и он исчезает при последующем нагревании. Именно этим эффектом и обосновывается исчезновение пика α потерь релаксации на спектре внутреннего трения (рис. 1, кривая 2).

Таблица 2. Физико-химические характеристики диссипативных процессов в селене

Соединение	№ на спектре	Тип процесса	Тепловой эффект, Дж/г	$t_{\max}$, °C тепловых эффектов	$t_{\max}$, °C релаксац. процесса	Механизмы процессов
Se исходный	I	эндо	3.960	~50	49	Размягчение Se
	II	экзо	53.06	~140	130	Кристаллизация Se
	III	эндо	72.39	~228	222	Плавление γ -Se
Se отожж. 2ч, $t=90^\circ\text{C}$	I	-	-	-	-	-
	II	-	-	-	-	-
	III	эндо	74.21	220	225	Плавление γ -Se

Процесс плавления кристаллической фазы γ -Se (обозначен на спектре $\lambda(T)$ как γ_c) при отжиге или термоциклировании практически не изменяется (рис. 1, кривые 1 и 2), что представляется резким возрастанием высокотемпературной ветви фона диссипативных потерь при $t > 150^\circ\text{C}$.

Несмотря на то, что в отожженном Se процесс α -релаксации практически не наблюдается (хотя после отжига в течение 2 ч при 90°C на спектре $\lambda(T)$ еще имеется широкий и малоинтенсивный расплывчатый пик диссипативных потерь в области температуры стеклования аморфной фазы α -Se), физико-химические характеристики этого процесса могут быть определены в исходном образце Se при $\sim 50^\circ\text{C}$ и различных частотах внешнего деформирующего воздействия (табл. 1).

Необходимо отметить, что на спектре $\lambda(T)$ для исходного селена процесс β -релаксации в явном виде не наблюдается, т.к. он является слабоинтенсивным диссипативным процессом и перекрывается низкотемпературной ветвью диссипативных потерь α -процесса. После термообработки β -процесс релаксации также слабо проявляется на спектре $\lambda(T)$ (рис. 1, кривая 2). По данным работ [11, 12] в области температур $\sim +10^\circ\text{C}$ должен проявиться β -процесс. Данное обстоятельство позволило теоретически проана-

лизировать его температурно-частотную зависимость, построить эту зависимость графически (рис. 3, кривая 2) и определить его физико-химические характеристики (табл. 1).

Термообработка селена приводит также к снижению интенсивности процесса кристаллизации, т.е. перехода системы из аморфной стеклообразной фазы α -Se в кристаллическую фазу γ -Se (так называемый «С-процесс»). Повидимому, это связано с тем, что по мере процесса отжига практически вся стеклообразная фаза селена закристаллизовалась.

Выводы

На спектре внутреннего трения $\lambda(T)$ в интервале температур $-130 \div +225^\circ\text{C}$ для неотожженного селена наблюдается четыре локальных диссипативных процесса, два из которых (α и β) имеют релаксационную природу, а два – нерелаксационную (γ_c -плавление и С-кристаллизация).

Установлено, что при термообработке селена на спектре $\lambda(T)$ исчезает диссипативный процесс α -релаксации. Одновременно резко снижается интенсивность диссипативного С-процесса.

Дана структурно-кинетическая трактовка С-процесса и α - и β -процессов релаксации, определены их физико-химические характеристики.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Бартенев Г.М., Сандитов Д.С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. – Новосибирск: Наука, 1986. 235 с.
2. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. – М.: Металлургия, 1969. 330 с.
3. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. – М.: Мир, 1986. 556 с.
4. Бартенев Г.М. Релаксационные процессы в полимерах. – М.: Химия, 1991. 362 с.
5. Бондарев М.М., Буйвис С.Б., Ломовской В.А. Горизонтальный крутильный маятник : а.с. № 1387634 (СССР). – Бюл. 1987.
6. Кабанская А.Н., Киселев М.Р., Варгуни А.И., Козюхин С.А., Ломовской В.А. Релаксационные явления в стеклообразном селене // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 3. С. 367–371.
7. Андрианов А.А., Витт А.А., Хайкин С.Э. Теория колебаний. – М.: Физматгиз, 1959. 596 с.
8. Постников В.С. Релаксационные свойства металлов. – М.: Металлургия, 1968. 246 с.
9. Ломовской В.А. Спектры внутреннего трения и диссипативная подвижность элементов агрегатной и модифицирующей подсистем // Материаловедение. 2004. Т. 3. С. 3–11.
10. Duguesne I.Y., Belessa G. Low energy activation processes in amorphous polymers – the case of selenium // Phys. Lett. A. 1985. V. 107. № 5. P. 221–224.

11. Бартенов Г.М. Релаксационные процессы в полимерном селене // Высокомолек. соединения. Сер. Б. 1995. Т. 37. № 8. С. 1409–1414.
12. Бартенов Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. – М.: Химия, 1992. 384 с.

THE SPECTRUM OF INTERNAL FRICTION IN THE Se

**A.N. Kabanskaya, V.A. Lomovskoy, A.A. Gorshkov, Z.I. Fomkina,
E.V. Kopylova[@]**

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

@Corresponding author e-mail: kopylova76@yandex.ru

Dissipation in selenium was investigated using internal friction spectrum for the temperature range -150–250°C and the frequency domain 0.1–10 Hz. It was found that only the use of a combined specimen with isinglass stone undercoat allows the tests of selenium in the mentioned temperature range. For unannealed selenium four local dissipation peaks of the internal friction spectrum were observed in the temperature range -130÷+225°C. Two peaks (α and ϑ) are relaxation peaks, and two others (γ_c and C) are nonrelaxation peaks. All observed dissipation peaks of the internal friction spectrum were interpreted on the basis of calorimetric tests results. It was also found that the thermal treatment of selenium results in the annihilation of the α -relaxation peak and strong decrease of the dissipative process C.

Key words: *internal friction, activation energy, relaxation time.*

ТЕХНОЛОГИЯ ПОДГОТОВКИ ГЕРМАНИЕВЫХ ПОДЛОЖЕК ДЛЯ ГЕТЕРОЭПИТАКСИИ КРТ

А.Л. Сизов, инженер-технолог 2 кат., **И.Д. Бурлаков**, заместитель
генерального директора по инновациям и науке, **Н.И. Яковлева**, заместитель
начальника научно-исследовательского центра, **Е.Д. Коротаев**, инженер-
электроник 1 кат., **А.Е. Мирофьянченко**, инженер-технолог 2 кат.

ОАО «НПО «Орион», Москва, 111123 Россия

e-mail: rinsarz@gmail.com

Разработана технология подготовки германиевых подложек с ориентацией (211) для гетероэпитаксии твердых растворов теллуридов кадмия–ртути (КРТ) на основе комбинации различных методов обработки, включая полировку, травление и отмычку. Результаты исследования полученных образцов свидетельствуют о высоком качестве подготовки поверхности, обеспечивающем в дальнейшем получение гетероэпитаксиальных слоев КРТ с необходимыми структурными характеристиками.

Ключевые слова: КРТ, германий, подложка, молекулярно-лучевая эпитаксия, гетероэпитаксиальные структуры, морфология поверхности, структурные свойства.

Введение

Наиболее перспективным исходным материалом для промышленного производства матричных фотоприемных устройств в инфракрасной области спектра являются гетероэпитаксиальные структуры твердого раствора кадмий–ртуть–теллур (ГЭС КРТ), выращиваемые методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на оптически прозрачных подложках [1]. Основными требованиями, предъявляемыми к подложкам и обеспечивающими пригодность подложки для выращивания структурно-совершенных эпитаксиальных слоев КРТ, являются: высокое структурное совершенство, атомарная гладкость поверхности с шероховатостью на уровне десятых долей нанометра (наноповерхность), заданные геометрические параметры, хорошая морфология и плоскостность рабочей поверхности, высокое оптическое пропускание в определенном спектральном диапазоне, электрофизические параметры. Основной подложкой для выращивания гетероструктур КРТ является твердый раствор теллуридов кадмия–цинка (КЦТ), так как он химически и кристаллически совместим с КРТ [2]. Однако из-за ряда недостатков, таких, как неоднородность состава, слабая воспроизводимость в распределении примесей, хрупкость и высокая стоимость, взамен КЦТ используют альтернативные подложки, в частности, Si, GaAs, Ge и InSb [3, 4]. Среди перечисленных материалов подложки для ГЭС КРТ следует выделить германий, так как он позволяет использовать подложки большого диаметра, обладает механической прочностью и гомогенностью. Предэпитаксиальная подготовка поверхности германия гораздо проще, чем у кремния, в связи с меньшей стабильностью оксидов.

Целью настоящей работы явилась отработка технологии получения пригодных для гетеро-

эпитаксии КРТ полированных германиевых подложек.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала использовали монокристаллический германий высокого структурного совершенства, выращенный по методу Чохральского в ОАО «Германий». Слиток изготавливали в соответствии с требованиями ГОСТ 16153–80. После выращивания проводили предварительную обточку слитка для придания ему цилиндрической формы.

Ориентацию поверхности германиевых пластин, предназначенных для эпитаксиального выращивания, задавали, исходя из качества получаемых методом МЛЭ слоев КРТ. В настоящее время установлено, что наиболее подходящей является плоскость ориентации (211) [5]. Преимущество именно этой плоскости мотивируется достигнутым качеством структур [6] и характеристиками приборов [7]. В соответствии с заданной кристаллографической плоскостью (211) проводили и ориентирование слитка, и резку, и выполнение фаски, а также базового и дополнительного срезов с помощью процесса проволоочной резки, обеспечивающей минимальный нарушенный слой, не превышающий 100 мкм. Изготовленные пластины Ge диаметром 76 мм, толщиной 600 ± 20 мкм и ориентацией поверхности $(211) \pm 0,5^\circ$ имеют прогиб менее 6 мкм на длине 76 мм.

При отработке технологии получения пригодных для гетероэпитаксии КРТ полированных германиевых подложек, а также непосредственно перед эпитаксиальным выращиванием свойства поверхности и приповерхностных слоев исследовали и контролировали методами визуального контроля, лазерного анализа поверхности, дифрактометрии высокого разрешения, ИК-Фурье-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии.

Исследования структурных свойств полученного германия выполняли на дифрактометре «Discover D8» (фирма «Bruker-AXS») в высоком разрешении на длине волны $\text{CuK}_{\alpha 1}$ в диапазоне сканирования $\pm 0.1^\circ$ от брегговского положения для отражения (311) с шагом сканирования 0.0005° . Для монохроматизации пучка использовали четырехкратный монохроматор Бартеля (два двукратных отражения $\text{Ge}(220)$), полностью убирающий $K_{\alpha 2}$ -линию. Величина дисперсии длины волны $\text{CuK}_{\alpha 1}$ составила $\Delta\lambda/\lambda = 5.5 \cdot 10^{-5}$. Оценку финишной подготовки поверхности проводили на оптическом анализаторе поверхности «Candela CS10R» фирмы «KLA-Tenkon» и атомно-силовом микроскопе «Ntegra Maximus» фирмы «NT-MDT».

Результаты и их обсуждение

Одно из основных требований к германиевым подложкам для гетероэпитаксии – атомарная гладкость поверхности с шероховатостью на уровне десятых долей нанометра (наноповерхность). Для получения полированной пластины проводили операции шлифовки и полировки, отмывки и травления. Ключевой операцией технологического передела стала химико-механическая полировка (ХМП). Полированная поверхность после ХМП должна быть высокосовершенной в геометрическом, структурном и химическом отношении, то есть она должна иметь молекулярно-гладкий рельеф, зеркально гладкой без вуали, остатков твердых частиц, ямок травления, должны отсутствовать микроцарапины (риски, ласины). Нарушенный механической обработкой слой должен отсутствовать.

Чтобы поверхность подложки отвечала всем необходимым требованиям, перед процессом эпитаксии ее подвергали очистке, химической

обработке и стабилизации в органических растворителях с последующей промывкой в особо чистой деионизированной воде. Эта операция позволяет избавиться от продуктов завершённых последовательных технологических операций.

Химической обработке подвергали поверхности пластин Ge (111) и (211) диаметром 76 мм. Химическая обработка состояла из трех этапов: химико-механическая полировка, обработка снятых пластин на специальных установках с применением обезжиривающих, травящих растворов, ультразвуковой отмывки и сушки.

Химико-механическое полирование выполняли суспензией на основе нанодетонационных алмазов (НДА) с последующей отмывкой и химической обработкой. По данным атомно-силовой микроскопии (АСМ) после финишной ХМП с применением НДА микротрещины, микро- и нанопарапины не образуются, а шероховатость R_q в зависимости от технологических режимов составляет 0.3–0.6 нм, что хорошо согласуется с данными рентгеновской рефлектометрии в схеме $2\theta - \theta$ низкого разрешения, дающими значение среднеквадратичной шероховатости 0.6 ± 0.2 нм. Данные ПЭМ свидетельствуют об отсутствии дислокаций обработки.

Первую стадию химической очистки германиевой подложки проводили в изопропиловом спирте при температуре 82°C ; вторую стадию – обработкой в растворе фтороводородной и серной кислот, взятых в определенном соотношении [5, 8]. Процесс вели при комнатной температуре при непрерывном перемешивании. На рис.1 показано изменение качества поверхности после проведения процесса отмывки в органических растворителях.

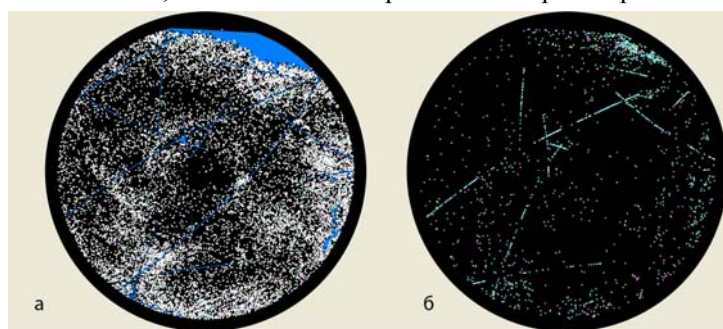


Рис. 1. Изображение поверхности германиевой пластины, полученное с помощью сканирующего лазерного анализатора, до очистки (а) и после очистки (б).

Травление подложек из Ge осуществляли при комнатной температуре в двух растворах:

- смеси фтороводородной кислоты и пероксида водорода (травитель № 1),
- смеси азотной, фтороводородной и уксусной кислот (травитель № 2).

Длительность травления зависит от используемых компонентов и их концентрации. После травления пластину промывали водой и высу-

шивали. Следует отметить, что скорость травления не одинакова во времени – в начале процесса она высока, так как нарушенный поверхностный слой материала травится быстрее, а затем она замедляется и становится постоянной величиной.

Исследование с помощью дифференциально-интерференционной микроскопии Номарского на оптическом микроскопе «Nikon

AZ-100» позволило определить качество поверхности, визуально оценивая количество дефектов и ямок травления [8]. На рис. 2 приведены результаты травления германиевых подложек в полирующем травителе № 1. Оче-

видно существенное улучшение состояния поверхности (рис. 2б) по отношению к первоначальному состоянию (рис. 2а), что свидетельствует о правильном выборе травителя, времени и условий травления.

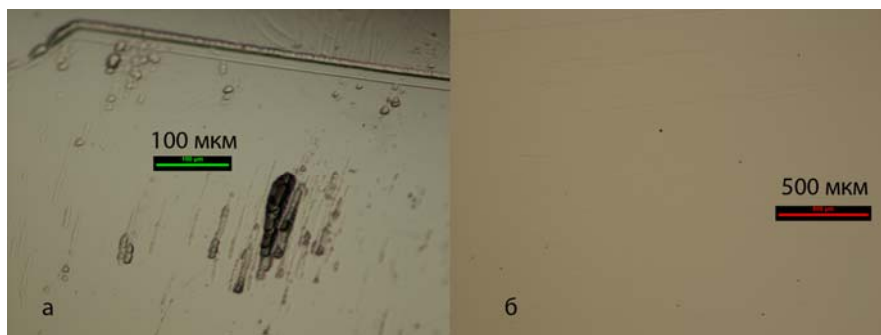


Рис. 2. Результаты травления германиевых подложек в полирующем травителе: а – образец до обработки; б – образец после обработки.

Проведена отработка процесса селективного травления пластин Ge. Установлено, что характер селективного травления определяется не только свойствами поверхности, но и температурой: с ростом температуры селективность травителя оказывает меньшее влияние на качество образца. Поэтому для выявления картины дефектов поверхности желательно работать в холодных растворах. Если на поверхности пластины имеются дефекты, например,

выходы дислокаций, то в этих местах за счет повышения энергии решетки барьер реакции снижен по сравнению с ненарушенной поверхностью, и происходит локальное увеличение скорости травления. На рис. 3 приведены результаты травления германиевых подложек в селективном травителе № 2: после обработки пластины в месте выхода дислокации наблюдается возникновение ямок травления (рис. 3б).

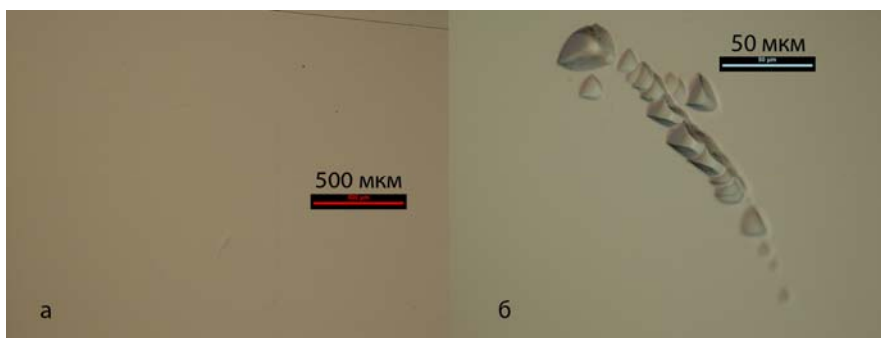


Рис. 3. Результаты травления германиевых подложек в селективном травителе: а – образец до обработки № б – образец после обработки.

При предэпитаксиальной подготовке германиевых подложек особое внимание мы обращали на наиболее важную операцию – удаление оксидов германия GeO_x . Сразу после контакта пластины с атмосферой на ее поверхности образуется оксидный слой, состоящий из стабильного монооксида GeO и растворимого в воде GeO_2 , который принципиально можно удалить травлением в растворах хлороводородной или фтороводородной кислот различной концентрации. По сравнению с подготовкой пластин из Si удаление оксидов с поверхности германия проводится гораздо легче в связи с их меньшей стабильностью [1, 9]. Однако эксперименты с данными растворами не подтвердили полное отсутствие оксидов германия на поверхности подложек. Заметим, что изучение процессов дезоксидирования проводили с

помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на установке «Microlab MK II» фирмы «VG Scientific».

Для снятия пленки оксида применяли метод ионного травления полупроводниковой германиевой подложки, сопровождаемый последовательным поэтапным удалением оксидов с поверхности в смеси фтористоводородной кислоты и перекиси водорода (2:1), смеси азотной и уксусной кислот (1:1) и последующим хранением в атмосфере газообразного N_2 для защиты поверхности от повторного окислирования. На спектрограмме подложки после обработки пики, отвечающие GeO_x , отсутствуют.

Карту распределения полуширины кривой дифракционного отражения (КДО) измеряли на дифрактометре «Discover D8» в точках с координатами, формирующими сетку на площади пластины (рис.4).

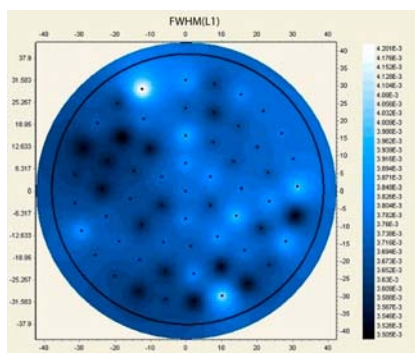


Рис. 4. Распределение КДО по поверхности германиевой пластины с ориентацией (211).

Отражение (311) выбрано с целью уменьшения вклада дисперсионного уширения. Оно слабо асимметрично (угол между направлениями (211) и (311) составляет 10°) и не дает значимого увеличения площади засветки поверхности исследуемой пластины. Кривые качания содержат только один пик, что свидетельствует об отсутствии разориентированных областей (блоков). Усредненное значение полуширины КДО по измеренным точкам на поверхности пластины составило (0.00371 ± 0.00043) , при этом разброс значений меньше шага измерений, что свидетельствует об однородности кристаллической структуры слитка.

Разориентация поверхности от кристаллографического направления (211) составила $(0.598 \pm 0.001)^\circ$. Экспериментально отработанное селективное дислокационное травление для ориентации поверхности германия (211) позволило определить плотность дислокаций, равную менее 50 см^{-2} . Оценка финишной подготовки поверхности после ХМП и соответствующих отмывок показала высокое качество наноповерхности пластин (рис. 5, 6).

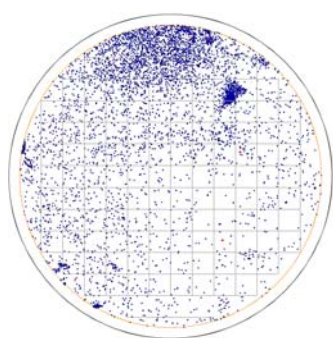


Рис. 5. Карта дефектов на поверхности пластины Ge.

На рис. 5 представлена карта дефектов поверхности пластины Ge: количество дефектов в центре пластины – менее 20 шт/см^2 , полученная с помощью сканирующего анализатора «Candela CS10R».

Рельеф поверхности определяли с помощью метода атомно-силовой микроскопии на приборе «Ntegra Maximus». Трехмерное изображение поверхности Ge размером $800 \times 800 \text{ нм}$ и профиль поверхности на участке шириной 20 мкм показаны на рис. 6. Шероховатость поверхности оценивали по среднеквадратичному отклонению: она составила $0.3\text{--}0.6 \text{ мкм}$.

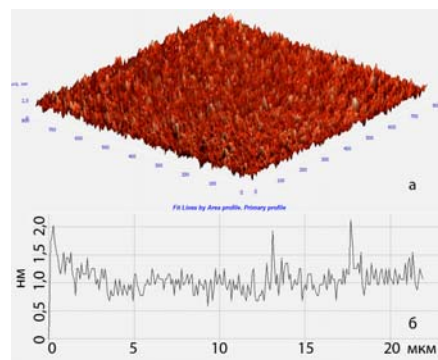


Рис. 6. Трехмерное изображение (а) и профилограмма (б) поверхности германиевой подложки, полученные методом АСМ.

Для обеспечения высокой квантовой эффективности подложка, на которой выращивается эпитаксиальный слой КРТ, должна иметь высокое пропускание в рабочих спектральных диапазонах $3\text{--}5$ и $8\text{--}12 \text{ мкм}$ ИК-области спектра. В соответствии с существующими требованиями коэффициент пропускания в этих диапазонах должен быть не менее 40%. Измерения оптического пропускания германиевой подложки проводили на ИК-Фурье-спектрометре «Vertex 70» фирмы «Bruker» с использованием приставки для измерения абсолютного значения коэффициента пропускания в диапазоне волновых чисел $500\text{--}7000 \text{ см}^{-1}$.

Длина волны пересчитывали из значений волновых чисел по формуле $\lambda = 10^4/\nu$, где λ – длина волны в мкм , а ν – волновое число в см^{-1} . Коэффициент пропускания в спектральной области $8\text{--}12 \text{ мкм}$ превысил 45%.

Выводы

Отработаны процессы получения слабо-дислокационных монокристаллических полированных пластин германия с ориентацией (211). После обработки пластины обладают наноповерхностью и характеризуются высокими геометрическими и структурными характеристиками. Комплексное исследование оптических и морфологических свойств полированных пластин германия показывает их пригодность для гетероэпитаксии структур КРТ, используемых в современной фотэлектронике.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Henini M., Razeghi M. Ed. Handbook of Infrared Detection Technologies. – Oxford: Elsevier Science, 2002. P. 318–320.
2. Dhanaraj G., Byrappa K., Prasad V., Dudley M. Handbook of Crystal Growth. – NY: Springer, 2010. 1102 p.
3. Варавин В.С., Гутаковский А.К., Дворецкий С.А., Карташев В.А., Латышев А.В., Михайлов Н.Н., Придачин Д.Н., Ремесник В.Г., Рыхлицкий С.В., Сабина И.В., Сидоров Ю.Г., Титов В.П., Швец В.А., Якушев М.В., Асеев А.Л. Состояние и перспективы молекулярно-лучевой эпитаксии $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ // Прикладная физика. 2002. № 6. С. 25–41.
4. Vilela M.F., Buell A.A., Newton M.D., Venzor G.M., Childs A.C., Peterson J.M., Franklin J.J., Bornfreund R.E., Radford W.A., Johnson S.M. Control and growth of middle wave infrared (MWIR) $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ on Si by molecular beam epitaxy // J. Electron. Mater. 2005. V. 34. № 6. P. 898–904.
5. Zanatta J.P., Ferret P., Theret G., Million A., Wolny M., Chamonal J.P., Destefanis G. Heteroepitaxy of HgCdTe (211)B on Ge substrates by molecular beam epitaxy for infrared detectors // J. Electron. Mater. 1998. V. 27. № 6. P. 542–545.
6. Tribolet P., Blondel S., Costa P., Combette A., Vial L., Destefanis G., Ballet P., Zanatta J.P., Gravrand O., Largeron C., Chamonal J.P., Million A. MWIR focal planes arrays made with HgCdTe grown by MBE on germanium substrates // Proc. SPIE. 2006. V. 6206. [6206-82]. doi:10.1117/12.669120.
7. Zanatta J.P., Badano G., Ballet P., Largeron C., Baylet J., Gravrand O., Rothman J., Castelein P., Chamonal J.P., Million A., Destefanis G., Mibord S., Brochier E., Costa P. Molecular beam epitaxy growth of HgCdTe on Ge for third-generation infrared detectors // J. Electron. Mater. 2006. V. 35. № 6. P. 1231–1236.
8. Zanatta J.P., Duvaut P., Ferret P., Million A., Destefanis G., Rambaud P., Vannuffel C. Growth of HgCdTe and CdTe (311)B on germanium substrate by molecular beam epitaxy // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. P. 2984–2996.
9. Якушев М.В., Брунев Д.В., Варавин В.С., Васильев В.В., Дворецкий С.А., Марчишин И.В., Предеин А.В., Сабина И.В., Сидоров Ю.Г., Сорочкин А.В. Гетероструктуры HgCdTe на подложках $\text{Si}(310)$ для инфракрасных фотоприемников средневолнового спектрального диапазона // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45. Вып. 3. С. 396–402.

INVESTIGATION OF Ge SUBSTRATES FOR MCT GROWN BY MOLECULAR-BEAM EPITAXY

A.L. Sizov[@], I.D. Burlakov, N.I. Yakovleva, E.D. Korotaev,
A.E. Mirofyanchenko

[@]Corresponding author e-mail: rinsarz@gmail.com

«RD&P Center «Orion», Moscow, 111123 Russia

Methods of chem-mech polishing and chemical etching were described, and characteristics of Ge wafers were investigated corresponding to technical requirements of MBE growth. Investigation methods included optical microscopy, X-ray diffraction analysis, high-resolution diffraction analysis, AFM and IR-Fourier microscopy.

Key words: MCT, germanium, substrate, molecular beam epitaxy, heteroepitaxial structures, surface, structural properties.

СКОРОСТЬ КОНЦЕРТНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Е.С. Брагина, студент, Е.С. Савин, доцент

кафедра Высшей и прикладной математики МИТХТ им. М.В. Ломоносова,

Москва, 119571 Россия

e-mail: sneb66@rambler.ru

В адиабатическом приближении сделана оценка скорости прямых и синхронных переходов атомных ядер между различными положениями равновесия при низких температурах. Получены условия эффективности концертных переходов по сравнению с прямыми переходами.

Ключевые слова: химическая кинетика, низкая температура, квантовая статистика, матрица плотности.

Изучение химических реакций при низких температурах представляет интерес по многим причинам, как с практической, так и с научной точки зрения. Практический интерес заключается, в частности, в получении новых веществ с заранее заданными свойствами. Одной из сторон научного интереса является изучение возможности протекания химических реакций в межзвездном пространстве, температура которого чрезвычайно низка ($T \rightarrow 0$). Если экстраполировать на низкие температуры закон Аррениуса, то согласно ему химические реакции протекали бы крайне медленно и достаточное количество сложных молекул (имеются сведения, что в космическом пространстве возможно образование полимеров формальдегида – полиоксиметилена, полисахаридов и др.) накопились бы за времена, превосходящие время существования Земли.

Рассмотрим химические реакции, происходящие в твердой фазе. В адиабатическом приближении общепринятое описание элементарного акта химической реакции заключается в исследовании движения системы атомов по поверхности потенциальной энергии. Обычно считают, что путь реакции проходит через седловидную точку потенциального барьера, высота которой, называемая энергией активации, определяет скорость реакции. Одной из целей расчетов констант скоростей химических реакций является установление корреляции между динамическими особенностями реакции и спецификой поверхности потенциальной энергии.

Предположим, что ядра движутся классически (область высоких температур), и вплоть до барьера их потенциал соответствует гармоническому:

$$U_r(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{2} \sum_{j,i} \Phi_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

Φ_{ij} – силовые постоянные, x_j – колебательная координата с номером j . То есть мы считаем, что точная потенциальная функция $U(x_1, \dots, x_n)$ близка к (1) в n -мерном объеме,

ограниченном гиперповерхностью S , определяющей геометрию потенциального барьера; значения $U(S)$ представляют высоту барьера для различных путей перехода, минимальное значение $U(S)$ определяет энергию активации. Если поверхность S есть гиперплоскость, уравнение которой $x_1 = a_1$, то аргументы, изложенные в книге Слейтера [1], приводят к закону Аррениуса. В данном случае химическая реакция происходит, если только одна колебательная координата достигает критического изменения (прямой переход).

Однако можно ожидать, что в определенных случаях наименьшему значению энергии активации химической реакции может отвечать поверхность S , существенно отличающаяся от гиперплоскости. Такая ситуация может возникать в тех случаях, когда осуществление реакции требует определенного «растяжения» (или «сжатия») нескольких колебательных координат (концертный переход):

$$x_1 \geq a_1, x_2 \geq a_2, \dots, x_n \geq a_n \quad (2)$$

Разумеется, меньшее значение энергии активации, отвечающее концертному механизму, не обязательно приводит к ускорению химической реакции, поскольку вероятность синхронного изменения нескольких колебательных координат падает с их ростом.

В рамках классической статистики в работе [2] решена задача сравнения скоростей химических реакций при концертном и прямом переходе, происходящих с различными (заданными) энергиями активации. Согласно [2] для числа переходов в единицу времени через потенциальный барьер, определяемый видом гиперповерхности S , получено выражение:

$$\nu = \int_S W(\vec{x}) d\vec{S} \int_{\vec{x} \cdot \vec{e}_s > 0} \dot{\vec{x}} W(\dot{\vec{x}}) d\dot{\vec{x}} \quad (3)$$

где $\vec{e}_s$ – единичный вектор, нормальный к поверхности S , $\vec{x}$ и $\dot{\vec{x}}$ – полный набор колебательных координат и скоростей, $W(\vec{x})$ и

$W(\dot{\vec{x}})$ – функции распределения координат и скоростей, причем $W(\vec{x}, \dot{\vec{x}}) = W(\vec{x})W(\dot{\vec{x}})$.

В настоящей работе рассматривается обобщение метода, развитого в [2], на область низких температур. Однако применить непосредственно формулу (3) к низким температурам неправомерно, поскольку необходимо учитывать квантовую статистику и возможность подбарьерного осуществления химической реакции в результате квантового туннелирования [3]. Оценка характеристик потенциальных барьеров по экспериментальным данным позволяет прийти к выводу о том, что в большинстве случаев имеем дело с высокими и широкими барьерами. Из-за этого, а также вследствие в ряде случаев большой массы туннелирующих частиц, для коэффициентов прозрачности получаются пренебрежимо малые значения. Поэтому рассматриваем такой класс химических реакций, в которых эффект квантового туннелирования можно не учитывать.

Трудность в обобщении подхода, предложенного в работе [2], состоит в следующем. В классическом случае тепловое равновесие описывается функцией распределения вероятностей $W(\vec{x}, \dot{\vec{x}})$, аргументами которой являются

колебательные координаты $\vec{x}$ и скорости $\dot{\vec{x}}$ системы. Эта функция позволяет вычислить среднюю (по ансамблю) скорость, с которой члены ансамбля переходят через потенциальный барьер (3).

В случае квантовой статистики тепловое равновесие обычно описывается матрицей плотности $M(x, x')$, в которой оба аргумента представляют координаты. Трудность при обобщении классического равновесного статистического подхода непосредственно выражается в потери аргументов импульса при описании ансамбля.

Преодолеть эту трудность можно, учитывая принятый в нашей модели гармонический вид потенциальной энергии взаимодействия ядер. В этом случае для нахождения квантовой функции распределения величин x и $\dot{x}$, равновесную в области исходных продуктов, можно использовать функцию Вигнера [4,5]:

$$W_B(x, p) = C \int \rho\left(x + \frac{\eta}{2}, x - \frac{\eta}{2}\right) e^{i\frac{p}{\hbar}\eta} d\eta \quad (4)$$

ρ – координатная матрица плотности осциллятора, отвечающая статистическому равновесию, определяется формулой [6]:

$$\rho(x_1, x_2) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \tanh \frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{m\omega(x_1+x_2)^2}{4\hbar} \tanh \frac{\hbar\omega}{2kT} - \frac{m\omega(x_1-x_2)^2}{4\hbar} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}} \quad (5)$$

Введем в этом выражении новые переменные $x = (x_1 + x_2)/2$ и $\eta = x_2 - x_1$, получим функцию $\rho\left(x + \frac{\eta}{2}, x - \frac{\eta}{2}\right)$, которую используем при интегрировании в (4). Получим:

$$W_B(x, p) = 2C \tanh \frac{\hbar\omega}{2kT} e^{-\tanh \frac{\hbar\omega}{2kT} \left(\frac{m\omega}{\hbar} x^2 + \frac{p^2}{\hbar m}\right)} \quad (6)$$

Постоянную C определим из условия нормировки

$$\iint W_B(x, p) dx dp = 1$$

и для функции распределения (6) получаем:

$$W_B(x, p) = \frac{1}{2\pi\sigma_x\sigma_p} e^{-\frac{x^2}{2\sigma_x^2} - \frac{p^2}{2\sigma_p^2}} \quad (7)$$

где

$$\sigma_x^2 = \frac{\hbar}{2m\omega} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT}, \sigma_p^2 = \frac{m\hbar\omega}{2} \tanh \frac{\hbar\omega}{2kT} \quad (8)$$

Из (8) вытекает, что параметры распределения должны быть связаны соотношением:

$$\sigma_x^2 \sigma_p^2 = \frac{\hbar^2}{4} \coth^2 \frac{\hbar\omega}{2kT}, \quad (9)$$

так как $0 \leq T \leq \infty$, то отсюда следует, что $\sigma_x \sigma_p \geq \hbar/2$.

Согласно (7) функция $W_B(x, p)$ представляет совместное гауссовское распределение, в котором координата и импульс статистически независимы. Функция распределения $W_B(x, p)$ является положительной, с ее помощью можно вычислять средние значения от любых функций координаты и импульса. В частности, для среднего значения энергии осциллятора получим:

$$\langle E \rangle = \iint \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right) W_B(x, p) dx dp = \frac{\hbar\omega}{2} \coth \frac{\hbar\omega}{2kT},$$

что соответствует известному результату.

Пусть потенциальная энергия, связанная с рассматриваемыми колебательными координатами, в гармоническом приближении аддитивна:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \psi_j x_j^2 \quad (10)$$

(это не означает, что x_j – нормальные координаты, т.к. кинетическая энергия такой системы не имеет диагональной квадратичной формы импульсов $m_j \dot{x}_j$). Согласно (10) значения координат x_j статистически независимы.

Учитывая (7) и (10), для совместной функции распределения колебательных координат и импульсов получим

$$W_B(\vec{x}, \vec{p}) = W_{Bx}(\vec{x})W_{Bp}(\vec{p}), \quad (11)$$

где

$$W_{Bx}(x_1, x_2, \dots, x_n) = \prod_{j=1}^n \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{xj}} e^{-\frac{x_j^2}{2\sigma_{xj}^2}} \quad (12)$$

$$W_{Bp}(p_1, p_2, \dots, p_n) = \prod_{j=1}^n \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{pj}} e^{-\frac{p_j^2}{2\sigma_{pj}^2}}$$

Согласно формулам (10)–(12) колебательное движение всех ядер $\vec{x}(t)$ представляет многомерный случайный нормальный процесс [1, 2, 7]. Поток через элемент $d\vec{S}$ поверхности S равен

$$d\nu = W_{Bx}(\vec{x})\vec{p}d\vec{S}$$

Средний поток через $d\vec{S}$ в положительном направлении получим, усреднив эту величину по импульсам, при условии $\vec{p}\vec{n} > 0$, $\vec{n} = \vec{n}(\vec{x})$ – нормаль к поверхности S:

$$\overline{d\nu} = W_B(\vec{x})d\vec{S} \int_{\vec{p}\vec{n} > 0} \vec{p}W_B(\vec{p})d\vec{p}$$

Поэтому для потока через всю поверхность S (т.е. для интересующего нас числа переходов в единицу времени ν) находим:

$$\nu = \int_S W_B(\vec{x})d\vec{S} \int_{\vec{p}\vec{e}_S > 0} \vec{p}W_B(\vec{p})d\vec{p} \quad (13)$$

Пусть S – гиперплоскость, уравнение которой есть $x_1 = a_1$. Условие $\vec{p}\vec{e}_S > 0$ в этом случае означает $p_1 > 0$, а интеграл по S означает интегрирование по всем x_j , $j \neq 1$ при $x_1 = a_1$. После интегрирования в (13) по всем x_j , p_j , $j \neq 1$, получим

$$\nu = W_B(a_1) \int_0^\infty p_1 W_B(p_1) dp_1 = \nu_{01} e^{-\frac{a_1^2}{2\sigma_{x1}^2}} \quad (14)$$

где ν_{01} – характерная частота колебательной координаты x_1 , не зависящая от температуры и

равная

$$\nu_{01} = \frac{\sigma_{p1}}{2\pi\sigma_{x1}}$$

Критическое изменение координаты a_1 можно выразить через величину потенциального барьера, который, согласно (10), равен $U_1 = \psi_1 a_1^2 / 2$. Для числа переходов получим

$$\nu = \nu_{01} e^{-\frac{U_1}{\psi_1 \sigma_{x1}^2}} \quad (15)$$

В случае высоких температур $kT \gg \hbar\omega$, функция $\text{th}z \approx z$, величина $\sigma_{x1}^2 = kT / \psi_1$, и мы получаем выражение

$$\nu = \nu_{01} e^{-\frac{U_1}{kT}}, \quad (16)$$

совпадающее с формулами, полученными в [1, 2].

В случае низких температур $\hbar\omega \gg kT$ функция $\text{th}z \approx 1 - 2e^{-2z}$, и из (15) находим

$$\ln \frac{\nu}{\nu_{01}} \approx -\frac{2U_1}{\hbar\omega} \left(1 - 2e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right)$$

При $T \rightarrow 0$ отсюда имеем

$$\nu = \nu_{01} e^{-\frac{2U_1}{\hbar\omega}} \quad (17)$$

Начиная с некоторой температуры скорость химической реакции практически перестает зависеть от температуры.

Определим соответствующую экспериментально наблюдаемую энергию активации E посредством соотношения

$$E = kT^2 \frac{d \ln \nu}{dT} = \frac{U_1}{ch^2 \frac{\hbar\omega}{2kT}} \quad (18)$$

При низких температурах ($T \rightarrow 0$)

$$E = 4U_1 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \quad (19)$$

При высоких температурах ($kT \gg \hbar\omega$)

$$E = U_1 \left[1 - \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right)^2 \right] \quad (20)$$

Выражение (18) можно рассматривать как определяющее критическое изменение колебательной координаты $x_1 = a_1$. Согласно (18)–(20) энергия активации изменяется с температурой.

Сравним скорости $\nu_{\kappa\kappa}$ и $\nu_{\kappa\lambda}$ прямых переходов, полученных с применением квантовой и классической статистик. Пусть потенциальный барьер прямого перехода $U_1 \approx 5$ ккал/моль, частота колебаний связи $\omega = 10^{14} \text{ c}^{-1}$. На основании выражений (16) и (17) при $T = 50 \text{ K}$

$$\frac{V_{\kappa\theta}}{V_{\kappa l}} = e^{\frac{U_1}{kT} \left(1 - \frac{2kT}{\hbar\omega}\right)} \approx 10^{18} \quad (21)$$

Используя (16) и (17), можно определить температуру, ниже которой необходимо использовать квантовую статистику:

$$T_* \approx \frac{\hbar\omega}{2k} \approx 300K \quad (22)$$

$$\nu = \sum_{k=1}^n \int_{a_1}^{\infty} dx_1 \dots \int_{a_{k-1}}^{\infty} dx_{k-1} \int_{a_{k+1}}^{\infty} dx_{k+1} \dots \int_{a_n}^{\infty} dx_n \int_{-\infty}^{\infty} dx_{n+1} \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_S \cdot W_{Bx}(x_1, \dots, x_{k-1}, a_k, \dots, x_{k+1}, \dots, x_S) \int_{p_k > 0}^{\infty} p_k W_B dp_1 \dots dp_S \quad (23)$$

При $a_k = a$ все слагаемые в сумме (23) одинаковы, а интегрирование по p дает

$$\int_{p_k=0}^{\infty} p_k W_B(p_1, \dots, p_S) d\vec{p} = \frac{\sigma_{p_k}}{\sqrt{2\pi}} \quad (24)$$

Учитывая статистическую независимость каждой из колебательных координат x_k , получим

$$\nu = \frac{1}{2^{n-1}} \sum_k \frac{\sigma_{p_k}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{x_k}} e^{-\frac{a_k^2}{2\sigma_{x_k}^2}} \prod_{j \neq k} \left[1 - \Phi\left(\frac{a_j}{\sqrt{2}\sigma_{x_j}}\right) \right]. \quad (25)$$

Выражение (25) аналогично полученному в [2], однако в нашем случае величины σ_{x_k} , согласно (8), определены во всем температурном интервале. При $a_k = a$

$$\nu = \frac{n\nu_0}{2^{n-1}} e^{-\frac{a^2}{2\sigma_x^2}} \left[1 - \Phi\left(\frac{a}{\sqrt{2}\sigma_x}\right) \right]^{n-1}. \quad (26)$$

где $\Phi(z)$ – интеграл ошибок.

Определим высоту энергетического передела для концертного механизма, при условии что участвующие в переходе колебательные координаты обладают одинаковыми свойствами, в виде

$$U_k = n \frac{\psi a^2}{2} = nU', \quad (27)$$

U' – энергия активации одной связи.

Концертный переход эффективнее прямого перехода лишь в том случае, если он обладает меньшей энергией активации, т.е. $U_k < U_1$, или

$$n \frac{\psi a^2}{2} < \frac{\psi a_1^2}{2}.$$

Из этого условия следует, что должно быть $a < a_1 / \sqrt{n}$. При $a \geq a_1 / \sqrt{n}$ энергия активации $U_k \geq U_1$.

Пусть $a \gg \sigma_x$. Это означает, что

Таким образом, если S – гиперплоскость, то осуществление химической реакции требует растяжения лишь одной связи на величину, большую a_1 .

Применим теперь формулу (13) для решения сформулированной задачи, относящейся к синхронному механизму химических реакций. Согласно условиям (2), получим:

$$U_k > \frac{n\hbar\omega}{4} \text{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT}$$

В этом случае для интеграла вероятности имеем $\Phi(z) \approx 1 - (\exp(-z^2)) / \sqrt{\pi} z$. Подставив это асимптотическое выражение в (26) получим

$$\nu = \frac{n\nu_0}{2^{n-1}} \left(\frac{\sigma_x^2 n \psi}{\pi U_k} \right)^{\frac{n-1}{2}} e^{-\frac{U_k}{\psi \sigma_x^2}}. \quad (28)$$

Предположение $a \gg \sigma_x$ означает, что критическое изменение каждой связи значительно больше, чем среднее квадратичное.

Энергия активации концертного перехода при $a \gg \sigma_x$

$$E = \frac{U_k}{ch^2 \frac{\hbar\omega}{2kT}} \left[1 + \frac{(n-1)\hbar\omega}{4U_k \text{th} \frac{\hbar\omega}{2kT}} \right].$$

В случае высоких температур ($kT \gg \hbar\omega$) из (28) находим

$$\nu = \frac{n\nu_0}{2^{n-1}} \left(\frac{n\hbar kT}{\pi U_k} \right)^{\frac{n-1}{2}} e^{-\frac{U_k}{kT}} \quad (U' \gg kT) \quad (29)$$

При низких температурах ($kT \ll \hbar\omega$) скорость реакции практически перестает зависеть от T :

$$\nu \approx \frac{n\nu_0}{2^{n-1}} \left(\frac{n\hbar\omega}{2\pi U_k} \right)^{\frac{n-1}{2}} e^{-\frac{2U_k}{\hbar\omega}} \quad \left(U' \gg \frac{\hbar\omega}{2} \right) \quad (30)$$

В противоположном случае, когда $a \ll \sigma_x$, функцию $\Phi(z)$ можно разложить в ряд:

$$\Phi(z) \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} z + \dots, \text{ и из (26) находим (принимая } n \gg 1):$$

$$\nu = \frac{n\nu_0}{2^{n-1}} e^{-\sqrt{\frac{4nU_k}{\pi\psi\sigma_x^2}}} \quad (31)$$

Энергия активации концертного перехода при $a \ll \sigma_x$

$$E = \left(\frac{n\hbar\omega U_k}{4\pi\hbar \frac{\hbar\omega}{2kT}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{ch^2 \frac{\hbar\omega}{2kT}}$$

В случае высоких температур ($kT \gg \hbar\omega$) из (31) получим

$$\nu = \frac{n\nu_0}{2^{n-1}} e^{-\sqrt{\frac{4nU_k}{\pi kT}}} \quad (U' \ll kT) \quad (32)$$

При низких температурах ($kT \ll \hbar\omega$)

$$\nu = \frac{n\nu_0}{2^{n-1}} e^{-\sqrt{\frac{8nU_k}{\pi\hbar\omega}}} \quad \left(U' \ll \frac{\hbar\omega}{2} \right) \quad (33)$$

Если связи независимы, но различны, потенциальный барьер концертного механизма

$$U_k = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \psi_j a_j^2 = \sum_{j=1}^n U'_j, \quad (34)$$

где $U'_j = \frac{1}{2} \psi_j a_j^2$ – энергия активации каждой из n связей, синхронно участвующих в переходе. Используя (34), частоту концертных переходов можно представить через энергию активации отдельных связей

$$\nu = \frac{1}{2^{n-1}} \sum_{k=1}^n \nu_{0k} e^{-\frac{U'_k}{\psi_k \sigma_{x_k}^2}} \prod_{j \neq k} \left[1 - \Phi \left(\sqrt{\frac{U'_j}{\psi_j \sigma_{x_j}^2}} \right) \right] \quad (35)$$

здесь ν_{0k} – характерная колебательная частота k -ой связи. Пользуясь асимптотикой функции

$\Phi(z)$ и ее разложением в ряд, а также представлением величин σ_{x_j} в различных температурных интервалах, легко получить выражения, аналогичные (29)–(33), через энергии активации отдельных независимых, но различных связей.

Сравнение скоростей прямых и концертных переходов при высоких температурах было сделано в [2]. В нашем случае при низких температурах сравнение формул (30), (33) с выражением (17) показывает что, при конкретном значении энергии активации концертного перехода U_k частота перехода ν падает с ростом n (как $n/2^{n-1}$) и при равных энергиях активации прямой переход происходит с большей вероятностью, чем любой концертный. Если для концертного перехода энергия активации каждой из связей $U' \gg \hbar\omega/2$, то из сопоставления формул (30) и (17) следует, что частота концертного перехода ν_k больше частоты прямого ν_1 , если снижение энергии активации $\Delta U = U_1 - U_k$ удовлетворяет условию

$$\frac{\Delta U}{\hbar\omega} > \frac{n-1}{4} \ln \frac{8\pi U_k}{\hbar\omega} - \frac{n+1}{4} \ln n \quad (36)$$

Если энергия активации каждой координаты концертного перехода значительно меньше энергии нулевых колебаний ($U' \ll \hbar\omega/2$), учитывая (33) получим условие эффективности концертного перехода

$$\frac{2\Delta U}{\hbar\omega} > \sqrt{\frac{8nU_k}{\pi\hbar\omega}} + (n-1) \ln 2 - \ln n - \frac{2U_k}{\hbar\omega} \quad (37)$$

Концертный переход, происходящий без энергии активации, т.е. при $U_k = 0$, эффективнее прямых переходов, активационный барьер которых выше, чем

$$U_1 > \frac{\hbar\omega}{2} [(n-1) \ln 2 - \ln n] \quad (38)$$

Сделаем численную оценку. Пусть энергия активации прямого перехода $U_1 \approx 30$ ккал/моль, а энергия активации концертного перехода $U_k \approx 10$ ккал/моль. Если в концертном переходе участвует 5 связей и $\omega \approx 10^{14} \text{ с}^{-1}$, то при $T \rightarrow 0$

$$\frac{\nu_k}{\nu_1} \approx 5 \left(\frac{5\hbar\omega}{8\pi U_k} \right)^2 e^{\frac{2}{\hbar\omega}(U_1 - U_k)} \approx 10^9 \quad (39)$$

По сравнению с прямым переходом, скорость концертной химической реакции выше на 9 порядков. Концертный механизм будет эффективнее прямого, согласно формулам (36),

(37), при заданном снижении энергии активации, до значений $n \approx 60$. Из условия (36) следует, что концертный переход с $n = 5$ и $U_k \approx 10$ ккал/моль эффективнее прямого перехода, если энергия активации прямого U_1 пре-

вышает значение U_k на величину, большую, чем $\Delta U \approx 4$ ккал/моль.

Полученные результаты дают возможность оценить степень реальности концертных химических реакций.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Slater N. Theory of Unimolecular Reactioner. – NY: Cornell University Press, 1959. 225 p.
2. Александров И.В. Зависимость скорости концертной химической реакции от числа степеней свободы, принимающих участие в переходе // Теор. и эксперимент. химия. 1976. Т. 12. № 3. С. 299–306.
3. Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н. Туннельные явления в химической физике. – М.: Наука, 1986. 294 с.
4. Татарский В.И. Вигнеровское представление квантовой механики // Успехи физич. наук. 1983. Т. 139. Вып. 4. С. 587–619.
5. Фейнман Р. Статистическая механика. – М.: Мир, 1975. 407 с.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – М.: Наука, 1976. Ч. 1. 583 с.
7. Бартлетт М. Введение в теорию случайных процессов. – М.: ИЛ, 1965. 367 с.

RATE OF CONCERT CHEMICAL REACTION AT LOW TEMPERATURES

E.S. Bragina[@], E.S. Savin

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: sneb66@rambler.ru

In adiabatic approach the assessment of rate of direct and synchronous transitions of nuclear kernels between various provisions of balance is made at low temperatures. Conditions of efficiency of concert transitions in comparison with direct transitions are received.

Key words: *chemical kinetics, low temperatures, quantum statistic, density matrix.*

УПРУГОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ДЕФЕКТОВ ПРИ КВАЗИХРУПКОМ РАЗРУШЕНИИ ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

А.В. Валишин, профессор, Т.С. Миронова, соискатель

кафедра Высшей и прикладной математики МИТХТ им. М.В. Ломоносова,

Москва, 119571 Россия

e-mail: enf@mail.ru, st.m@list.ru

Статья посвящена описанию механизма упругого взаимодействия локальных микродефектов, названных дырками, которые образуются и накапливаются в зоне вынужденной эластичности перед фронтом трещины разрушения в полимерах. Рассматриваются аморфные стеклообразные полимеры типа полиметилметакрилата. Рассчитаны упругие поля дырок, их собственная упругая энергия, энергия взаимодействия дырок и сила их парного взаимодействия. Взаимодействие дырок приводит к тому, что каждая дырка окружена «атмосферой» более мелких дырок. Показано, что фронт трещины является источником собственного упругого поля. Показано, что дырки диффундируют навстречу фронту трещины. Рассчитан диффузионный поток дырок.

Ключевые слова: локальные микродефекты – дырки, упругие поля дырок, диффузия дырок.

Эта работа является продолжением работ [1, 2].

1. Разрушение твердых тел и, в частности, полимеров и композитов на их основе – это процесс накопления внутренних микроповреждений до некоторого критического состояния. Этот процесс локализован преимущественно в слабых местах структуры материала, где возникают очаги перенапряжений, в которых механическое напряжение значительно больше, чем вдали от них. Такими очагами являются, в первую очередь, микро и макротрещины. В температурном диапазоне между температурой хрупкости и температурой квази-хрупкости в линейных полимерах перед фронтом трещины под влиянием высоких напряжений развивается вынужденная эластическая деформация, и образуется зона вынужденной эластичности. Локальные микроповреждения накапливаются, в первую очередь, в этой зоне.

Как было показано в работе [1], при элементарном акте разрыва в месте происшествия возникает локальная элементарная деформация типа расширения, а при элементарном акте рекомбинации – элементарная деформация типа сжатия. Эта деформация локализована в малом объеме v_0 около точки происшествия.

По порядку величины объем v_0 равен объему, занимаемому кинетической единицей, участвовавшей в элементарном акте, т. е. объему одной или нескольких химических связей, если флуктуационный элементарный акт был групповой. Определим упругое состояние, возникающее вследствие происшествия одного элементарного акта. Поместим начало координат в точку происшествия и сделаем простейшее естественное предположение, что упругое поле смещений, порождаемое элементарным актом, сферически симметрично. Это означает, что вектор смещения $\vec{u}$ равен:

$$\vec{u}(r) = u_r(r) \frac{\vec{r}}{r} \quad (1)$$

т.е. он зависит только от расстояния r до центра и направлен вдоль радиус-вектора. При этом для элементарного акта разрыва функция $u_r(r) > 0$, а для акта рекомбинации $u_r(r) < 0$. Для определения поля смещений воспользуемся уравнением равновесия упругой среды, записанным в перемещениях:

$$\left(K + \frac{1}{3} G \right) \text{grad div } \vec{u} + G \Delta \vec{u} = 0 \quad (2)$$

где K – модуль объемного сжатия, G – модуль сдвига, Δ – оператор Лапласа. Подставляя сюда (1), после преобразований получим:

$$r^2 \frac{d^2 u_r}{dr^2} + 2r \frac{du_r}{dr} - 2u_r = 0 \quad (3)$$

Это известное уравнение Эйлера. Его общее решение равно:

$$u_r(r) = \frac{C_1}{r^2} + C_2 r \quad (4)$$

Из условия, что при $r \rightarrow \infty$ $u_r(r) \rightarrow 0$, следует, что константа $C_2 = 0$. Имеем после этого:

$$u_r(r) = \frac{C}{r^2} \quad (5)$$

и значит, вектор смещения будет:

$$\begin{aligned} \vec{u}_r(r) &= \frac{C}{r^3} \vec{r} \quad \text{а)} \\ \text{или} \quad \vec{u}(r) &= -C \text{grad } \frac{1}{r} \quad \text{б)} \end{aligned} \quad (6)$$

Элементарные акты разрушения (и разрыва, и рекомбинации) вызывают дополнительные силы, действующие со стороны возникшего дефекта на ближайшее окружение. С макроскопической точки зрения, это эквивалентно наличию некоторой объемной силы, приложенной в месте расположения дефекта. Чтобы найти объемную плотность $\vec{f}$ этих сил, воспользуемся уравнением равновесия в виде:

$$\left(K + \frac{1}{3}G\right) \text{grad div } \vec{u} + G\Delta \vec{u} + \vec{f} = 0 \quad (7)$$

Подставляя сюда (6), после преобразований получим выражение (8):

$$\nu_0 = \int \text{div } \vec{u} dV = -C \int \text{div grad } \frac{1}{r} dV = -C \int \Delta \left(\frac{1}{r}\right) dV = C \int 4\pi \delta(\vec{r}) dV = 4\pi C \quad (10)$$

Интегрирование здесь производится по всему объему среды, в данном случае по объему эластической зоны. Но так как поле смещений (5) быстро убывает с расстоянием от центра, то фактически интегрирование распространяется только на ближайшую окрестность центра. Таким образом, объем ν_0 – это объем сферы действия элементарного акта, можно сказать, что ν_0 – это объем одного элементарного акта (разрыва или рекомбинации). Из формулы (10) тогда следует, что константа C с точностью до множителя равна объему элементарного акта, т.е.

$$C = \frac{1}{4\pi} \nu_0 \quad (11)$$

Таким образом, элементарные акты разрыва и рекомбинации локально изменяют объем окрестности места происшествя. Подставив теперь значение константы C , получим:

$$\begin{aligned} \vec{u}(\vec{r}) &= \frac{1}{4\pi} \frac{\nu_0}{r^3} \vec{r} \text{ а)} \\ \vec{u}(\vec{r}) &= \frac{1}{4\pi} \nu_0 \text{grad } \frac{1}{r} \text{ б)} \\ \vec{f}(\vec{r}) &= -\nu_0 \left(K + \frac{4}{3}G\right) \text{grad } \delta(\vec{r}) \text{ в)} \end{aligned} \quad (12)$$

При элементарном акте рекомбинации созданная им деформация связана со смещением ближайших атомов навстречу друг другу, стремясь как бы «залечить» образовавшийся дефект. При элементарном акте разрыва, наоборот, смещение ближайших атомов направленно от центра из-за декомпенсации сил межатомного притяжения. Иными словами, для элементарного акта разрыва константу C и элементарный объем ν_0 нужно считать положительными, а при акте рекомбинации – отрицательными.

$$\vec{f} = -4\pi C \left(K + \frac{4}{3}G\right) \text{grad } \delta(\vec{r}) \quad (8)$$

Здесь использовано соотношение:

$$\Delta \left(\frac{1}{r}\right) = -4\pi \delta(\vec{r}) \quad (9)$$

где $\delta(\vec{r})$ – трехмерная дельта-функция.

Константа C в (8) является мерой «мощности» сингулярности, которую порождает элементарный акт, она полностью определяется величиной объема ν_0 . Действительно, изменение объема среды, вызванное полем смещения (6), равно:

Локальное поле упругого смещения, возникающее при элементарных актах, порождает такие же локальные поля деформаций и перемещений. Локальная деформация, возникающая при элементарных актах, определяется через поле смещений обычным образом:

$$\eta_{ik} = \frac{1}{2} (\nabla_i u_k + \nabla_k u_i) \quad (13)$$

где символом ∇ обозначен оператор дифференцирования по пространственным координатам: $\nabla_i = \frac{\partial}{\partial x_i}$. Подставляя сюда (12), получаем:

$$\eta_{ik} = \frac{\nu_0}{4\pi} \left(\frac{\delta_{ik}}{r^3} - 3 \frac{x_i x_k}{r^5} \right) \quad (14)$$

Здесь δ_{ik} – известный символ Кронекера (единичный тензор второго ранга), а x_i – координаты радиус-вектора $\vec{r}$, исходящего из места происшествя элементарного акта в точку наблюдения. Из этой формулы, в частности, видно, что след тензора элементарной деформации $\eta_{kk} = 0$, что означает, что эта деформация представляет собой чистый сдвиг. Для того, чтобы получить элементарный тензор напряжений, воспользуемся законом Гука:

$$T_{ik} = K \eta_{ii} \delta_{ik} + 2G \left(\eta_{ik} - \frac{1}{3} \eta_{ii} \delta_{ik} \right) \quad (15)$$

Подставим предыдущую формулу, получаем тензор напряжений:

$$T_{ik} = \frac{\nu_0}{2\pi} G \left(\frac{\delta_{ik}}{r^3} - 3 \frac{x_i x_k}{r^5} \right) \quad (16)$$

Отсюда также видно, что поле напряжений чисто сдвиговое.

Необходимо сделать два важных замечания. Во-первых, упругое состояние элементарного акта (т. е. поля смещений, деформаций и напряжений) локально, т.е. сосредоточено в малой окрестности точки его происхождения. Во-вторых, локальные акты разрыва и рекомбинации происходят флуктуационно, т.е. случайно. Из этого следует, что возникающее при этом упругое поле смещений, деформаций и напряжений тоже случайно флуктуирует во времени и пространстве.

В теории упругости источник упругого состояния, описываемый приведенными выше формулами (плотность объемных сил, смещения, деформации и напряжения) называется центром дилатации [3, 4]. Таким образом, каждый элементарный акт разрушения создает случайный временный центр дилатации, имеющий некоторое конечное время существования.

2. Дырки в эластической зоне возникают в результате флуктуационного распада слабых узлов несущего каркаса и являются стабильными дефектами, создавая собственное упругое поле. Слабый узел, расположенный в некоторой точке M , т.е. потенциальная дырка в этой точке содержит $\delta n_0(M) = \Omega \rho_0(M) \delta V(M)$ несущих элементов, каждый из которых при элементарном акте разрыва создает центр дилатации. Поэтому дырка эквивалентна скоплению δn_0 точечных центров дилатации. Их упругие поля, т.е. смещения, деформации и напряжения, аддитивно складываются. При этом дырка может иметь неправильную форму, не обязательно сферическую. Если поместить начало координат

нат в какую-либо геометрическую точку дырки – «центр» дырки, то упругое поле смещений, создаваемое дыркой, будет:

$$u_i(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi} \nu_0 \delta n_0 \Omega_{ik} \nabla_k \left(\frac{1}{r} \right) \quad (17)$$

Здесь симметричный тензор $\Omega_{ik} = \Omega_{ki}$ – форм-фактор дырки, характеризует геометрическую форму дырки. Как и всякий симметричный тензор второго ранга, он может быть приведен к главным осям. Направление главных осей и величины главных значений тензора Ω_{ik} характеризуют отличие формы дырки от сферической. Для симметричной сферической дырки все три главных значения равны и форм-тензор Ω_{ik} в любой системе координат пропорционален единичному тензору. Можно просто положить $\Omega_{ik} = \delta_{ik}$. Различные случаи неравенства главных значений определяют разную степень отличия дырки от сферической формы. В принципе дырка может иметь сколь угодно сложную форму, вплоть до чечевицеобразной внутренней субмикротрещины.

Собственное поле деформаций дырки получается подстановкой формулы (17) в выражение типа (13):

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{4\pi} \nu_0 \delta n_0 \left(\frac{\Omega_{ik}}{r^3} - 3\Omega_{ij} \frac{x_j x_k}{r^5} \right) \quad (18)$$

Собственное поле напряжений получаем, используя закон Гука:

$$\sigma_{ik} = \frac{1}{4\pi} \nu_0 \delta n_0 \left(\left(\left(K - \frac{2}{3} G \right) \Omega_{nn} \delta_{ik} + 2G \Omega_{ik} \right) \frac{1}{r^3} - 3 \left(\left(K - \frac{2}{3} G \right) \Omega_{lj} \delta_{ik} + 2G \Omega_{ik} \delta_{lj} \right) \frac{x_j x_k}{r^5} \right) \quad (19)$$

След тензоров деформации и напряжения дырки равны:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{kk} &= \frac{1}{4\pi} \nu_0 \delta n_0 \left(\frac{\Omega_{kk}}{r^3} - 3\Omega_{kj} \frac{x_j x_k}{r^5} \right) \text{ а)} \\ \sigma_{kk} &= \frac{3K}{4\pi} \nu_0 \delta n_0 \left(\frac{\Omega_{kk}}{r^3} - 3\Omega_{jk} \frac{x_j x_k}{r^5} \right) \text{ б)} \end{aligned} \quad (20)$$

Неравенство нулю следа тензора деформаций говорит о том, что, в отличие от упругого поля одиночного центра дилатации, собственное упругое поле не симметричной (не сферической) дырки не является чисто сдвиговым – в каждой точке области своего действия это поле вызывает изменение объема упругой среды. След тензора напряжений определяет в каждой точке среднее гидростатическое давление:

$$p_0 = -\frac{1}{3} \sigma_{kk} = -\frac{K}{4\pi} \nu_0 \delta n_0 \left(\frac{\Omega_{kk}}{r^3} - 3\Omega_{jk} \frac{x_j x_k}{r^5} \right) \quad (21)$$

Отличие тензора напряжений (19) от этого выражения свидетельствует о наличии в среде сдвиговых напряжений, создаваемых дыркой.

Если дырка симметричная (сферическая) то $\Omega_{ij} = \delta_{ij}$ и

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ik} &= \frac{1}{4\pi} \nu_0 \delta n_0 \left(\frac{\delta_{ik}}{r^3} - 3 \frac{x_i x_k}{r^5} \right) \text{ а)} \\ \sigma_{ik} &= \frac{1}{2\pi} G \nu_0 \delta n_0 \left(\frac{\delta_{ik}}{r^3} - 3 \frac{x_i x_k}{r^5} \right) \text{ б)} \end{aligned} \quad (22)$$

В этом случае собственное упругое поле дырки чисто сдвиговое $\varepsilon_{kk} = \sigma_{kk} = 0$ и вызывает в каждой точке только изменение формы, но не объема. Таким образом, сферическая дырка эквивалентна центру дилатации, только увеличенной мощности.

Мы установили, что дырка является источником собственного упругого поля, которое описывается вышеприведенными формулами для смещений, деформаций и напряжений.

Упругое поле дырки формируется по мере распада соответствующего слабого узла несущего каркаса. Дырка является стабильным дефектом, ее упругое поле стабильно и не подвержено случайным флуктуациям.

Вычислим энергию собственного упругого поля дырки. Ограничимся сферической, симметричной дыркой. Рассмотрение общего случая несимметричной дырки резко усложняет промежуточные алгебраические преобразования, не внося ничего нового в окончательные выводы. Как известно, плотность упругой энергии деформированного тела равна:

$$\Phi = \int \phi(\vec{r}) dV = \frac{3}{8\pi^2} \nu_0^2 (\delta n_0)^2 G \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_a^\infty \frac{dr}{r^4} = \frac{1}{2\pi} (\nu_0 \delta n_0)^2 \frac{G}{a^3} \quad (25)$$

Здесь интегрирование ведется по сферическим координатам и a – диаметр дырки. Из этих формул видно, что 90% энергии собственного поля дырки сосредоточено в ее окрестности радиусом, равным удвоенному диаметру дырки $2a$. Это означает, что сфера влияния дырки простирается не больше чем на два ее диаметра. Этот вывод остается в силе и для дырки произвольной формы.

Итак, мы установили, что дырка является источником внутренних напряжений. С макроскопической точки зрения она эквивалентна распределению объемных сил с плотностью:

$$f_i = - \left(K + \frac{4}{3} G \right) \nu_0 \delta n_0 \Omega_{ik} \nabla_k \delta(\vec{r}) \quad \text{а)} \quad (26)$$

для сферической дырки:

$$f = - \left(K + \frac{4}{3} G \right) \nu_0 \delta n_0 \text{grad} \delta(\vec{r}) \quad \text{б)}$$

Здесь $\vec{r}$ – радиус-вектор в точку наблюдения, исходящий из некоторого центра дырки, куда помещено начало координат.

Свойство дырки играть роль источника упругого поля является основным при описании в дальнейшем взаимодействия дырок. Для этого необходимо переписать формулу (26), перейдя в ту систему координат, в которой мы рассматриваем эластическую зону. В этой системе начало координат находится в вершине трещины, а ось абсцисс направлена перпендикулярно фронту трещины. Если дырка находится в некоторой точке M , то ее положение определяется радиус-вектором $\vec{r}_0$. Точка наблюдения определяется радиус-вектором $\vec{r}$. Тогда плотность объемных сил, создаваемых дыркой в точке $M(\vec{r}_0)$, запишется так:

$$\vec{f}(\vec{r}/M) = - \left(K + \frac{4}{3} G \right) \nu_0 \delta n_0(M) \text{grad} \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \quad (27)$$

$$\phi = \frac{1}{2} \varepsilon_{ik} \sigma_{ik} \quad (23)$$

Подставив сюда выражение (22), после преобразований получим:

$$\phi(\vec{r}) = \frac{3}{8\pi^2} \nu_0^2 (\delta n_0)^2 \frac{G}{r^6} \quad (24)$$

Видно, что плотность упругой энергии поля дырки быстро убывает с расстоянием от нее. Кроме того, она сильно зависит от мощности слабого узла, на месте которого возникла. Проинтегрировав теперь по всему окружающему дырку объему, получим полную энергию собственного упругого поля дырки:

Образование дырки, т.е. микрополости в среде эластической зоны вызывает локальное изменение силовых связей между соседними атомами в ближайшей окрестности дырки. Силовые межатомные связи определяют, в конечном итоге, модули упругости среды. Поэтому при макроскопическом описании дырки изменение силовых связей можно смоделировать локальным изменением упругих модулей. Для изотропной среды тензор модулей упругости C_{ijkl} равен [5]

$$C_{ijkl} = \left(K - \frac{2}{3} G \right) \delta_{ij} \delta_{kl} + G (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \quad (28)$$

т.е. в этом случае упругое состояние характеризуется двумя константами – модулем объемного сжатия K и модулем сдвига G . Возмущенный тензор упругости запишем в виде:

$$C'_{ijkl} = C_{ijkl} + \mathcal{G} \Delta C_{ijkl} \delta(\vec{r} - \vec{r}_0), \quad (29)$$

где возмущение C_{ijkl} равно:

$$\Delta C_{ijkl} = \left(\Delta K - \frac{2}{3} \Delta G \right) \delta_{ij} \delta_{kl} + \Delta G (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \quad (30)$$

В этих формулах ΔK и ΔG – возмущения объемного модуля и модуля сдвига; $\mathcal{G}$ – множитель размерности объема, по порядку величины он равен объему дырки, $\mathcal{G} \approx \delta V$; дельта-функция показывает, что возмущение упругих модулей локализовано в точке $M(\vec{r}_0)$, т.е. в месте нахождения дырки.

Таким образом, дырка выступает в двух качествах: как сосредоточенный источник объемной силы и как локальная неоднородность.

Рассчитаем энергию взаимодействия дырки с внешним упругим полем, используя методику, изложенную в [4]. Для этого найдем работу,

производимую силами внутренних напряжений в эластической зоне при изменении вектора деформации $\vec{u}$ на величину $\delta\vec{u}$. Она по определению равна:

$$\delta A = \int_S \sigma_{ik} \delta u_k dS_i = \int_V \nabla_i (\sigma_{ik} \delta u_k) dV \quad (31)$$

Интегрирование в левой части производится по границе эластичной зоны S , а преобразование в интеграл по объему этой зоны V осуществляется с помощью теоремы Остроградского-Гаусса. Выполним в правой части преоб-

разование, используя тождество:

$$\nabla_i (\sigma_{ik} \delta u_k) = (\nabla_i \sigma_{ik}) \delta u_k + \sigma_{ik} \nabla_i \delta u_k \quad (32)$$

Получаем

$$\delta A = \int_V (\nabla_i \sigma_{ik}) \delta u_k dV + \int_V \sigma_{ik} \nabla_i \delta u_k dV \quad (33)$$

Для вычисления первого интеграла используем уравнение равновесия упругой среды эластической зоны в виде:

$$\nabla_i \sigma_{ik} + f_k = 0 \quad (34)$$

и выражение для плотности объемной силы (26a). Получаем:

$$\int_V (\nabla_i \sigma_{ik}) \delta u_k dV = - \int_V f_k \delta u_k dV = \left(K + \frac{4}{3} G \right) \nu_0 \rho_0(M) \delta V(M) \Omega_{kl}(M) \cdot \int_V (\nabla_l \delta(\vec{r} - \vec{r}_0)) \delta u_k dV \quad (35)$$

Для вычисления этого интеграла используем тождество

$$(\nabla_l \delta(\vec{r} - \vec{r}_0)) \delta u_k = \nabla_l (\delta u_k \delta(\vec{r} - \vec{r}_0)) - (\nabla_l \delta u_k) \delta(\vec{r} - \vec{r}_0), \quad (36)$$

затем интеграл разбиваем на два, первый из них преобразуем в интеграл по границе эластической зоны, и он оказывается равным нулю, т.к. дельта-функция в точках граничной поверхности равна нулю, используем также тождество:

$$\Omega_{kl} \nabla_l \delta u_k = \Omega_{lk} \delta \varepsilon_{lk} \quad (37)$$

В результате интеграл (35) оказывается равным

$$\int_V (\nabla_i \sigma_{ik}) \delta u_k dV = - \left(K + \frac{3}{4} G \right) \nu_0 \delta n_0 \Omega_{ik}(M) \delta \varepsilon_{ik}(M) \quad (38)$$

В этой формуле деформация ε_{ik} и вариация $\delta \varepsilon_{ik}$ берутся в точке нахождения дырки и относятся к внешнему полю, созданному внешними силами, не причастными к дырке.

Для вычисления второго интеграла в (33) воспользуемся равенством:

$$\sigma_{ik} \varepsilon_{ik} = \sigma_{ik} \nabla_i u_k \quad (39)$$

и перепишем его в виде:

$$\int_V \sigma_{ik} \nabla_i \delta u_k dV = \int_V \sigma_{ik} \delta \varepsilon_{ik} dV \quad (40)$$

Используем закон Гука:

$$\sigma_{ik} = C'_{ijklm} \varepsilon_{lm}, \quad (41)$$

где тензор модулей упругости C'_{ijklm} определен в формуле (29). Если упругая среда однородная, модули K и G не зависят от координат. Дырка создает локальную неоднородность упругих модулей, в результате чего модули K и G , а с ними и тензор упругости C_{ijklm} становятся зависящими от координат в соответствии с формулами (29), (30). Подставляя их в (41), а затем в интеграл (40), получаем:

$$\begin{aligned} \int_V \sigma_{ik} \delta \varepsilon_{ik} dV &= \int_V C_{iklm} \varepsilon_{lm} \delta \varepsilon_{ik} dV + \mathcal{A} \Delta C_{iklm} \int_V \varepsilon_{lm} \delta \varepsilon_{ik} \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) dV = \\ &= \int_V C_{iklm} \varepsilon_{lm} \delta \varepsilon_{ik} dV + \mathcal{A} \Delta C_{iklm} \varepsilon_{lm}(\vec{r}_0) \delta \varepsilon_{ik}(\vec{r}_0) \end{aligned} \quad (42)$$

Подставив теперь интегралы (38) и (42) в формулу (33), получим

$$\delta A = - \left(K + \frac{4}{3} G \right) \nu_0 \delta n_0(M) \Omega_{ik}(M) \delta \varepsilon_{ik}(M) + \mathcal{A} \Delta C_{iklm} \varepsilon_{lm}(M) \delta \varepsilon_{ik}(M) + \int_V C_{iklm} \varepsilon_{lm} \delta \varepsilon_{ik} dV \quad (43)$$

или, используя соотношение

$$C_{iklm} \varepsilon_{lm} \delta \varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \Delta C_{iklm} \delta(\varepsilon_{lm} \varepsilon_{ik}) \quad (44)$$

окончательно имеем

$$\begin{aligned} \delta A = & \delta \left(\frac{1}{2} \int_V C_{iklm} \varepsilon_{lm} \varepsilon_{ik} dV - \left(K + \frac{4}{3} G \right) \nu_0 \delta n_0(M) \Omega_{ik}(M) \varepsilon_{ik}(M) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \vartheta(M) \Delta C_{iklm} \varepsilon_{lm}(M) \varepsilon_{ik}(M) \right) \end{aligned} \quad (45)$$

Если деформация происходит при постоянной температуре, то работа δA равна изменению свободной энергии эластической зоны

$\delta A = -dF$. Поэтому свободная энергия эластической зоны с дыркой будет равна:

$$\begin{aligned} F = & F_0(T) - \frac{1}{2} \int_V C_{iklm} \varepsilon_{lm} \varepsilon_{ik} dV + \left(K + \frac{4}{3} G \right) \nu_0 \delta n_0(M) \Omega_{ik}(M) \varepsilon_{ik}(M) - \\ & - \frac{1}{2} \vartheta(M) \Delta C_{iklm} \varepsilon_{lm}(M) \varepsilon_{ik}(M) \end{aligned} \quad (46)$$

Здесь $F_0(T)$ – свободная энергия эластической зоны с дыркой в отсутствие внешнего поля. Второе слагаемое (объемный интеграл) равно энергии упругого поля эластической зоны

без дырки. Следовательно, два последних слагаемых определяют энергию взаимодействия дырки с внешним упругим полем:

$$u_{\text{вз}} = \left(K + \frac{4}{3} G \right) \nu_0 \delta n_0(M) \Omega_{ik}(M) \varepsilon_{ik}(M) - \frac{1}{2} \vartheta(M) \Delta C_{iklm} \varepsilon_{lm}(M) \varepsilon_{ik}(M) \quad (47)$$

Подставим сюда ΔC_{iklm} из формулы (30) и получим:

$$u_{\text{вз}} = \left(K + \frac{4}{3} G \right) \nu_0 \delta n_0(M) \Omega_{ik}(M) \varepsilon_{ik}(M) - \frac{1}{2} \vartheta(M) \left(\Delta K - \frac{2}{3} \Delta G \right) \varepsilon_{kk}^2(M) - \vartheta(M) \Delta G \varepsilon_{ij}^2(M) \quad (48)$$

Эта формула определяет энергию взаимодействия несимметричной дырки, находящейся в точке $M(\vec{r}_0)$ с внешним упругим полем. Воздействие упругого поля эластической зоны на дырку проявляется в том, что на нее действует

сила, которая определяется как:

$$F = -\nabla u_{\text{вз}} \quad (49)$$

Дифференцируя (49), получаем:

$$\begin{aligned} F_j = & - \left(K + \frac{4}{3} G \right) \nu_0 \delta n_0(M) \Omega_{ik}(M) \nabla_j \varepsilon_{ik}(M) + \vartheta(M) \left(\Delta K - \frac{2}{3} \Delta G \right) \varepsilon_{kk}(M) \nabla_j \varepsilon_{kk}(M) + \\ & + 2\vartheta(M) \Delta G \varepsilon_{ik}(M) \nabla_j \varepsilon_{ik}(M) \end{aligned} \quad (50)$$

Для симметричной сферической дырки, когда $\Omega_{ik} = \delta_{ik}$, получаем:

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{вз}} = & \left(K + \frac{4}{3} G \right) \nu_0 \delta n_0(M) \varepsilon_{kk}(M) - \frac{1}{2} \vartheta(M) \left(\Delta K - \frac{2}{3} \Delta G \right) \varepsilon_{kk}^2(M) - \vartheta(M) \Delta G \varepsilon_{ij}^2(M) \text{ а) } \\ F_j = & - \left(K + \frac{4}{3} G \right) \nu_0 \delta n_0(M) \nabla_j \varepsilon_{kk}(M) + \vartheta(M) \left(\Delta K - \frac{2}{3} \Delta G \right) \varepsilon_{kk}(M) \nabla_j \varepsilon_{kk}(M) + \\ & + 2\vartheta(M) \Delta G \varepsilon_{ik}(M) \nabla_j \varepsilon_{ik}(M) \text{ б) } \end{aligned} \quad (51)$$

Из этих формул видно, что сила, действующая на дырку, определяется пространственной неоднородностью внешнего деформационного поля. В [1] было показано, что в эластической зоне перед фронтом трещины устанавливается однородное напряженно-деформационное состояние сдвига. В таком поле

сила, действующая на дырку, равна нулю. Следовательно, среда эластической зоны после установления в ней однородной равновесной вынужденной эластической деформации не воздействует на дырку. Дырка испытывает действие только со стороны окружающих ее дырок.

Определим теперь энергию и силу парного

взаимодействия дырок. Это можно сделать, рассмотрев дырку в упругом поле другой дырки. Энергия взаимодействия первой дырки с полем второй и будет энергией взаимодействия дырок. Рассмотрим две дырки в точках M_1 и M_2 . Ограничим рассмотрение случаем симметричных дырок, тогда все формулы сильно упрощаются. Энергия взаимодействия инвариантна относительно выбора системы координат. Поэтому для упрощения промежуточных преобразований поместим начало координат в дырку M_2 , а ось абсцисс направим вдоль прямой, соединяющей дырки от точки M_2 к точке M_1 . Две другие оси выбираем в плоскости, перпендикулярной этой оси. Расстояние между дырками обозначим, как R , тогда радиус вектор $\vec{R}$ будет иметь координаты $\vec{R} = (R, 0, 0)$ или $R_i = R\delta_{i1}$. Поле деформаций, созданное дыркой M_2 в точке M_1 , найдем из формулы (22а)

$$u_{\epsilon 3}(M_1, M_2) = -\frac{3\nu_0^2}{16\pi^2} \left(\mathcal{G}(M_1)\Delta G(M_1)(\delta n_0(M_2))^2 + \mathcal{G}(M_2)\Delta G(M_2)(\delta n_0(M_1))^2 \right) \frac{1}{R^6} \quad (54)$$

Здесь обе дырки представлены равноправно. Видно, что энергия взаимодействия дырок в эластической зоне обратно пропорционально шестой степени расстояния между ними.

Силу, действующую на дырку M_1 со

$$F_{M_1} = -\frac{9\nu_0^2}{8\pi^2} \left(\mathcal{G}(M_1)\Delta G(M_1)(\delta n_0(M_2))^2 + \mathcal{G}(M_2)\Delta G(M_2)(\delta n_0(M_1))^2 \right) \frac{\vec{R}}{R^8} \quad (56)$$

Сила, действующая на дырку M_2 со стороны дырки M_1 , равна

$$\vec{F}_{M_2} = -\vec{F}_{M_1} \quad (57)$$

Видно, что между дырками действует сила притяжения, которая тем больше, чем меньше расстояние между ними. Тепловое движение, придавая дыркам подвижность, может «помочь» силе притяжения сблизить дырки, в принципе, вплоть до их слияния.

Выше в этом параграфе мы установили, что собственное упругое поле дырки простирается на расстояние, не превышающее двух диаметров дырки. Это означает, что дырки начинают взаимодействовать (притягиваться друг к другу), когда расстояние между ними $R \leq 2(a_1 + a_2)$, где a_1 и a_2 – диаметры дырок. На больших расстояниях их можно считать невзаимодействующими. Размер дырки определяется мощностью слабого узла несущего каркаса, на месте которого она образовалась, т.е. величиной δn_0 . При расстояниях между дырками, меньших вышеуказанного,

$$\epsilon_{ik}(M_1/M_2) = \frac{1}{4\pi} \nu_0 \delta n_0(M_2) (\delta_{ik} - \delta_{i1}\delta_{1k}) \frac{1}{R^3} \quad (52)$$

Подставим это в формулу (51а) и после преобразований получим:

$$u_{\epsilon 3}(M_1, M_2) = -\frac{3\nu_0^2}{8\pi^2} \mathcal{G}(M_1)\Delta G(M_1)(\delta n_0(M_2))^2 \frac{1}{R^6} \quad (53)$$

Эта формула получена, исходя из того, что дырка M_1 находится в поле дырки M_2 . Но обе дырки равноправны, поэтому можно рассмотреть дырку M_2 в поле дырки M_1 . Тогда получим формулу, аналогичную вышеописанной, если только в ней переставить буквы M_1 и M_2 . В этих двух формулах дырки представлены несимметрично – одна из них выступает как источник поля, а вторая как локальная неоднородность. Симметричная формула получится как их полусумма:

стороны дырки M_2 , найдем как:

$$\vec{F}_{M_1} = -\text{grad}_{M_1} u_{\epsilon 3} \quad (55)$$

или

упругие поля дырок начинают перекрываться, и чем больше степень перекрытия, тем больше сила притяжения дырок.

Если дырки имеют разные размеры, то упругое поле более мощной дырки имеет больший радиус действия. Маленькая дырка может оказаться целиком в поле большой. В то время как упругое поле маленькой дырки «не достает» до большой. Поэтому большая дырка может захватить маленькую или инициировать ее возникновение и удерживать силой притяжения. Поэтому около большой дырки образуется скопление («атмосфера») из маленьких дырок.

Определим напряжения в пространстве между дырками. Рассмотрим систему из двух дырок, схематически показанную на и рассчитаем напряжения на линии их соединения. Каждая из дырок создает собственное поле напряжений, определяемое формулой (25б). В выбранной системе координат тензор напряжений, создаваемых дыркой M_2 , равен:

$$\sigma_{ik}^{M_2} = \frac{1}{2\pi} G \nu_0 \delta n_0(M_2) (\delta_{ik} - 3\delta_{i1}\delta_{1k}) r^{-3} \quad (58)$$

Аналогично, тензор напряжений, создаваемых дыркой M_1 , равен:

$$\sigma_{ik}^{M_1} = \frac{1}{2\pi} G \nu_0 \delta n_0 (M_1) (\delta_{ik} - 3\delta_{li}\delta_{lk}) (R-r)^{-3} \quad (59)$$

$$\sigma_{ik} = \frac{1}{2\pi} G \nu_0 (\delta n_0 (M_1) (R-r)^{-3} + \delta n_0 (M_2) r^{-3}) (\delta_{ik} - 3\delta_{li}\delta_{lk}) \quad (60)$$

Распишем этот тензор покомпонентно:

$$\sigma_{11} = -\frac{1}{\pi} G \nu_0 (\delta n_0 (M_1) (R-r)^{-3} + \delta n_0 (M_2) r^{-3}) \quad \text{а)}$$

$$\sigma_{22} = \sigma_{33} = \frac{1}{2\pi} G \nu_0 (\delta n_0 (M_1) (R-r)^{-3} + \delta n_0 (M_2) r^{-3}) \quad \text{б)}$$

$$\sigma_{12} = \sigma_{13} = \sigma_{23} = 0 \quad \text{в)}$$

Кстати, тот факт, что на линии, соединяющей дырки, тензор напряжений оказался диагональным, свидетельствует о том, что он приведен к главным осям, и выбранные направления координатных осей являются главными направлениями тензора. Как видно из первой из этих формул, нормальные напряжения σ_{11} , действующие вдоль линии, соединяющей дырки, отрицательны, т.е. являются напряжениями сжатия. Это понятно, т.к. между дырками действует сила притяжения и поэтому среда эластической зоны между ними испытывает в этом направлении сжатие. В поперечных направлениях, наоборот, действуют растягивающие напряжения. При уменьшении расстояния R между дырками все компоненты напряжения возрастают. Наоборот, при увеличении R напряжения быстро убывают, и когда дырки перестают взаимодействовать, напряжения между ними равны нулю.

Анализ формул (61) показывает, что поперечные растягивающие напряжения $\sigma_{22} = \sigma_{33}$ достигают наибольших значений на поверхности дырок, точнее на их экваторах и являются здесь касательными к поверхности дырок. Если дырки расположены на расстоянии, меньшем удвоенной суммы их диаметров, то их упругие поля перекрываются и, напряжение в пространстве между ними равно сумме парциальных напряжений. При этом, касательные напряжения на экваторах дырок возрастают, причем тем больше, чем ближе дырки друг к другу. Напряжения на линии, соединяющей дырки, также больше парциальных напряжений, но между дырками есть «ямка» напряжений. В разные стороны от «ямки» напряжения повышаются. Положение «ямки» сдвинуто в сторону меньшей дырки тем больше, чем больше разница между дырками. Если одна дырка сильно превосходит другую по размерам и мощности, то хотя парциальные напряжения убывают с

В пространстве между дырками упругие напряжения, создаваемые ими, аддитивно складываются. Поэтому напряжения на линии, соединяющей дырки, в некоторой точке r этой линии равны

расстоянием по одинаковому закону $\approx r^{-3}$, но из-за превосходства одной дырки ее напряжения на одном и том же расстоянии r больше, чем напряжения малой дырки. Это приводит к тому, что касательные к экватору напряжения $\sigma_{22} = \sigma_{33}$ на поверхности маленькой дырки значительно возрастают, и тем больше, чем меньше расстояние между дырками и чем больше разнятся дырки. В частности, при достаточном сближении дырок, напряжение на поверхности малой дырки может превысить критическое (предел прочности на разрыв). Тогда возможно возникновение локального разрыва на поверхности малой дырки навстречу большой дырке. У маленькой дырки возникает острый «клювик», который становится концентратором напряжения (локальным усилителем напряжения) и стимулирует продвижение клюва-надрыва дальше. Если этот микроразрыв перейдет «ямку» напряжений, то попадет в область увеличивающихся поперечных растягивающих напряжений, которые стимулируют дальнейшее ускоряющееся продвижение микроразрыва с превращением его в микротрещину; все это заканчивается быстрым «проскакиванием» зародившегося микроразрыва в трещинку-канал, связывающий дырки. Происходит как бы пробой прослойки между дырками. Дырки почти в буквальном смысле оказываются «связанными одной веревочкой». Возможны и другие ситуации. Образовавшийся микроразрыв не развивается в трещинку-канал, или останавливается на полпути, не достигая второй дырки. Возможно образование микроразрыва между дырками с последующим развитием в канал или стабилизацией в виде чечевицеобразной субмикротрещины. Вся эта сложная картина регулируется соотношением между размерами и мощностью дырок и расстоянием между ними.

Таким образом, существует некоторое критическое сближение дырок, при котором между

ними проскакивает трещинка-канал. Это критическое расстояние определяется соотношением размеров и мощностей дырок. В следующем параграфе мы постараемся ответить на вопрос, при каких условиях в ансамбле дырок некоторые из них оказываются связанными.

3. Фронт трещины, т.е. край ее клюва, как и изолированная дырка, является источником собственного упругого поля. Это поле нетрудно рассчитать, если представить себе фронт трещины как линию, вдоль которой непрерывно распределены элементарные источники поля – центры дилатации. Тогда тензор деформаций упругого поля фронта трещины запишется в виде:

$$\varepsilon_{ik} = \frac{\nu_0}{4\pi} \int_{-H}^H \left(\frac{\delta_{ik}}{r'^3} - 3 \frac{x'_i x'_k}{r'^5} \right) h(z_0) dz_0 \quad (62)$$

Здесь радиус-вектор $\vec{r}' = (x'_i)$ отнесен к локальной системе координат, связанной с каждой точкой фронта трещины. Для того, чтобы можно было произвести интегрирование, необходимо все записать в единой системе, привязанной к фронту. В этой формуле $h(z_0)$ – функция распределения центров дилатации на фронте трещины, так что $h(z_0)\Delta z_0$ – число таких центров на малом участке фронта Δz_0 , а H – полудлина фронта. Расписывая покомпонентно тензор деформации, получаем:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11} &= \frac{\nu_0}{4\pi} \int_{-H}^H \left(\frac{1}{r^3} - 3 \frac{x^2}{r^5} \right) h(z_0) dz_0 \\ \varepsilon_{12} &= -\frac{3\nu_0}{4\pi} \int_{-H}^H \frac{xy}{r^5} h(z_0) dz_0 \\ \varepsilon_{13} &= -\frac{3\nu_0}{4\pi} \int_{-H}^H \frac{x(z-z_0)}{r^5} h(z_0) dz_0 \\ \varepsilon_{22} &= \frac{\nu_0}{4\pi} \int_{-H}^H \left(\frac{1}{r^3} - 3 \frac{y^2}{r^5} \right) h(z_0) dz_0 \\ \varepsilon_{23} &= -\frac{3\nu_0}{4\pi} \int_{-H}^H \frac{y(z-z_0)}{r^5} h(z_0) dz_0 \\ \varepsilon_{33} &= \frac{\nu_0}{4\pi} \int_{-H}^H \left(\frac{1}{r^3} - \frac{3(z-z_0)^2}{r^5} \right) h(z_0) dz_0 \end{aligned} \quad (63)$$

Примем для простоты равномерное распределение центров дилатации по фронту трещины: $h(z_0) = 1/2H$. Тогда вычисляя интегралы, получим:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11} &= -\varepsilon_{22} = -\frac{\nu_0}{4\pi H} \frac{x^2 - y^2}{\rho^4} \\ \varepsilon_{12} &= -\frac{\nu_0}{4\pi H} \frac{xy}{\rho^4} \\ \varepsilon_{12} &= \varepsilon_{23} = \varepsilon_{33} = 0 \end{aligned} \quad (64)$$

Здесь $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ – расстояние точки наблюдения до фронта трещины. Из этих формул видно, что полученный тензор деформаций не зависит от координаты z вдоль фронта, т.е. собственное упругое поле фронта трещины обладает трансляционной симметрией вдоль фронта. Удобнее формулы (14) записать в полярных координатах в пл. (x, y) . Получаем:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11} &= -\varepsilon_{22} = -\frac{\nu_0}{4\pi H} \frac{\cos 2\varphi}{\rho^2} \\ \varepsilon_{12} &= -\frac{\nu_0}{8\pi H} \frac{\sin 2\varphi}{\rho^2} \\ \varepsilon_{13} &= \varepsilon_{23} = \varepsilon_{33} = 0 \end{aligned} \quad (65)$$

Легко видеть, что след этого тензора деформаций равен нулю, т.е. упругое поле фронта трещины чисто сдвиговое. Это поле обратно пропорционально квадрату расстояния от фронта, в то время как поле изолированной дырки убывает $\approx r^{-3}$, т.е. поле фронта трещины простирается на значительно большие расстояния.

Теперь нетрудно найти энергию взаимодействия дырки, попавшей в поле фронта трещины с этим полем, а также силу, действующую на дырку в этом поле. Для этого воспользуемся формулами (51), подставив туда тензор деформаций (65)

$$\begin{aligned} u_{\text{вз}} &= -\frac{9\Delta G\nu_0^2}{32\pi^2 H^2} \frac{1}{\rho^4} (4\cos^2 2\phi + \sin^2 2\phi) \text{ а)} \\ F_x &= -\frac{9\Delta G\nu_0^2}{8\pi^2 H^2} \frac{\cos \phi}{\rho^5} \\ F_y &= -\frac{9\Delta G\nu_0^2}{8\pi^2 H^2} \frac{\sin \phi}{\rho^5}; \quad F_z = 0 \quad \text{б)} \end{aligned} \quad (66)$$

Из этих формул следует, что в упругом поле фронта трещины на дырку действует сила притяжения, т.е. дырка, зародившееся в этом поле или попавшая в него в процессе своего перемещения не покидает этого поля. Таким образом, упругое взаимодействие дырки с фронтом трещины приводит к образованию «облака» дырок вблизи фронта.

4. От рассмотрения отдельных дырок перейдем к рассмотрению их коллективного поведения. В реальной эластической зоне число дырок может быть значительным, поэтому оправданно их усредненное описание. Дырки – это результат флуктуаций теплового движения на слабых местах эластической зоны (в слабых узлах несущего каркаса). Дырка – стабильное, долгоживущее образование, время ее существования определяется ее размерами. Мелкие дырки могут залечиваться, в то время, как крупные, раз возникнув, не исчезают. С течением времени количество дырок увеличивается

до некоторого критического уровня, когда наступает коллапс эластической зоны и она теряет устойчивость. В объеме эластической зоны дырки распределяются очень неравномерно, а именно, как мы показали выше, они группируются в скопления около крупных дырок и около фронта трещины. Дырки, будучи порождением теплового движения, сами участвуют в этом движении, обладая некоторой подвижностью. Тепловое движение дырок в отсутствие внешнего поля состоит в чередовании беспорядочных колебаний около временного положения равновесия и редких перескоков из одного подобного положения в соседнее. Поступательное перемещение дырки подобно движению тяжелой броуновской частицы под влиянием случайных воздействий окружающих ее атомов эластической зоны. Подвижность дырок невелика и их поступательное броуновское движение медленное и тем медленнее, чем больше размеры дырки. Во внешнем поле тепловое движение приобретает систематическую составляющую, и возникают диффузионные потоки дырок. А именно, как мы уже видели, мелкие дырки, попавшие в сферу влияния большой дырки, под действием силы притяжения сближаются с ней, в некоторых случаях вплоть до связывания или даже полного слияния. Аналогичная картина и вблизи фронта трещины. Таким образом, на развитой стадии дыркообразования в эластической зоне возникает множество разнонаправленных диффузионных потоков дырок.

В [1] установлено, что по окончании формирования эластической зоны, т. е. по завершении вынужденной высокоэластической ползучести, в ней устанавливается однородное напряженно-деформированное состояние с напряжением, равным пределу вынужденной эластичности, и с постоянной деформацией. На фоне этого однородного состояния возникают местные, локальные возмущения, создаваемые появившимися дырками. Как было показано, сфера влияния дырки имеет радиус не более двух ее диаметров, т. е. возмущение локализуется вблизи дырки. Пока дырок мало, возмущенные участки разбросаны беспорядочными «пятнами» в объеме эластической зоны, не перекрываясь друг с другом. По мере накопления дырок и их объединения в скопления, число и размеры таких «пятен» увеличиваются, и перед коллапсом эластическая зона вся покрывается «пятнами» упругого возмущения, и напряженно-деформированное состояние зоны становится очень сложным.

В системах с переменным числом частиц появляется специфический термодинамический параметр – химический потенциал. По своему смыслу химический потенциал – это свободная энергия Гиббса в расчете на одну частицу.

Систему дырок в эластической зоне можно рассматривать как твердый раствор, в котором дырки являются «частицами» растворенного вещества. Состояние такого раствора определяется концентрацией растворенного вещества, т. е. в данном случае числом дырок в единице объема. В работе [2] была введена функция $\Phi(t)$, определяющая относительное число дырок в объеме эластической зоны по отношению к полному числу слабых узлов $p(V_0)$ в произвольный момент t , а произведение $p(V_0)\Phi(t)$ определяет текущее количество дырок в зоне. Функция $\Phi(t)$ – это интегральная характеристика, она не учитывает неоднородность распределения дырок в объеме эластической зоны. Поэтому введем концентрацию дырок $n(M, t)$. Величина $n(M, t)\Delta V$ определяет количество дырок в малом объеме ΔV эластической зоны в произвольный момент. Концентрация $n(M, t)$ меняется в пространстве и во времени. Интеграл по объему эластической зоны определяет полное число дырок в зоне:

$$\int n(M, t)dV = p(V_0)\Phi(t) \quad (67)$$

Эта формула связывает локальную концентрацию дырок с их интегральной концентрацией. Тот факт, что вокруг больших дырок скапливаются меньшие, свидетельствует, что дырки распределены в объеме эластической зоны очень неравномерно. Их локальная концентрация $n(M, t)$ сильно меняется в пространстве и во времени, образуя сгустки и разрежения.

На раннем этапе дыркообразования, когда их мало, и они не взаимодействуют друг с другом, для химического потенциала можно использовать приближение слабого раствора. В этом приближении химический потенциал системы дырок записывается следующим образом

$$\mu_0(n, T) = KT \ln n + \psi(T) \quad (68)$$

где $\psi(T)$ – функция только температуры. Через концентрацию n он зависит от пространственных координат и времени. Но в деформированной эластической зоне появляется дополнительная энергия дырки, играющая роль потенциальной энергии частицы во внешнем поле. Энергию взаимодействия дырки с полем эластической зоны получим, если в формулу (51) подставим тензор деформаций зоны $\varepsilon_{ik} = \varepsilon_{12} = const$. В результате химический потенциал системы дырок будет:

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_0 + u_{63} & \text{а)} \\ \mu &= KT \ln n + \psi(T) - \partial \Delta G \varepsilon_{12}^2 & \text{б)} \end{aligned} \quad (69)$$

Применим к обеим частям этой формулы операцию пространственного градиента ∇ :

$$\nabla \mu = \nabla \mu_0 + \nabla u_{\text{вз}} \quad (70)$$

Второе слагаемое здесь с точностью до знака – это сила, действующая на дырку со стороны поля эластической зоны. Поскольку деформационное состояние зоны однородно, то $\nabla u_{\text{вз}} = 0$. Это означает, что однородное поле эластической зоны никак не воздействует на дырки. Первое слагаемое $\nabla \mu_0$ – это тоже сила (с точностью до знака). Это специфическая сила, которая действует на частицы растворенного вещества со стороны частиц растворителя в процессе их теплового движения, и называется диффузионной силой. В нашем случае – это сила, действующая на дырки со стороны теплового движения атомов среды, их окружающей, т.е. это некоторая средняя сила, определяемая «толчками» атомов «растворителя» и определяющая броуновское движение дырки. Диффузионная сила проявляется в растворе как осмотическое давление, которое пропорционально температуре и описывается законом Вант-Гоффа [6].

Равновесие дырок по отношению к их диффузионному перемещению определяется условием независимости химического потенциала μ от пространственных координат (однородность химического потенциала). В этом случае $\nabla \mu = 0$, тогда из формулы (70) следует, что наряду со вторым слагаемым $\nabla u_{\text{вз}}$, равно нулю и первое слагаемое $\nabla \mu_0$, т.е. диффузионная сила тоже отсутствует. Из этого следует, что $\nabla \mu = 0$, т.е. как это видно из формулы (70) химический потенциал дырок не зависит от пространственных координат. Это означает, что дырки распределены в объеме эластической зоны в среднем равномерно. В тоже время число дырок растет со временем. Из всего этого следует, что начальный этап дыркообразования происходит равномерно по отношению к пространственному распределению дырок с сохранением пространственной однородности.

Рассмотрим теперь поведение мелких дырок в поле большой дырки. Большая дырка создает вокруг себя упругое поле, которое описывается формулами (22). Энергия взаимодействия дырки с этим полем опять получается из формулы (51), но только в нее нужно подставить теперь тензор деформаций из формулы (22).

Имеем

$$u_{\text{вз}} = -\frac{3}{8\pi^2} \mathcal{G} \Delta G v_0^2 (\delta n_0)^2 \frac{1}{r^6} \quad (71)$$

Здесь r – расстояние от центра большой

дырки, куда помещено начало координат, до точки нахождения мелкой дырки. Сила, действующая на малую дырку в этом поле, равна:

$$\vec{F} = -\nabla u_{\text{вз}} = -\frac{3}{8\pi^2} \mathcal{G} \Delta G v_0^2 (\delta n_0)^2 \frac{\vec{r}}{r^8} \quad (72)$$

Видно, что это сила притяжения. Таким образом, около большой дырки будет скапливаться «облако» мелких дырок.

Мелкие дырки имеют очень незначительный радиус влияния и потому их можно считать невзаимодействующими, даже если их достаточно много. Тогда такую систему дырок можно опять рассматривать в приближении слабого твердого раствора. Химический потенциал облака малых дырок будет равным:

$$\mu(n, T, r) = KT \ln n + \frac{\alpha}{r^6} + \psi(T) \quad (73)$$

где для краткости обозначено:

$$\alpha = \frac{3}{8\pi^2} \mathcal{G} \Delta G v_0^2 (\delta n_0) \quad (74)$$

Равновесие «облака» мелких дырок определяется условием $\mu(r) = \text{const}$. Тогда из (73) получаем равновесную плотность дырок в «облаке»

$$n(r) = n_0(T) e^{\frac{\alpha}{KT} r^{-6}} \quad (75)$$

Следовательно, большая дырка, вовлекая в сферу своего влияния мелкие дырки, а, также иницируя их дополнительное зарождение, создает вокруг себя некую «атмосферу», в которой с течением времени устанавливается равновесное распределение плотности, и которая по мере удаления от центра притяжения становится все более «разреженной» в соответствии с формулой (6.6.75). Аналогичная «атмосфера» устанавливается и вблизи фронта трещины, только ее плотность убывает с расстоянием медленнее.

Общий вывод можно сделать такой. Каждая дырка окружена своей «атмосферой» из более мелких дырок. Плотность такой «атмосферы» и ее протяженность определяются мощностью притягивающего центра, т.е. в первую очередь его размерами.

Если равновесие в «атмосфере» мелких дырок еще не установилось, то отличие от него характеризуется градиентом химического потенциала $\nabla \mu = \nabla \mu_0 + \nabla u_{\text{вз}}$. Этот градиент вызывает диффузионный поток мелких дырок к большим, он пропорционален величине градиента $\nabla \mu$, т.е. средней силе, действующей на дырку – сумме диффузионной и внешней сил и направлен противоположно $\nabla \mu$, т.е. в сторону

результатирующей силы. В равновесии, когда $\nabla\mu = 0$, эти силы, будучи направлены в разные стороны, уравнивают друг друга.

Диффузионный поток определяется формулой:

$$\vec{J} = n\vec{V} = -\gamma\nabla(\mu_0 + u_{\text{вз}}) \quad (76)$$

Здесь $\vec{V}$ – скорость поступательного перемещения мелких дырок. Видно, что поток состоит из двух частей: диффузионного броуновского потока:

$$\vec{J}_1 = -\gamma\nabla\mu_0 \quad \text{а)} \quad (77)$$

и вынужденного:

$$\vec{J}_2 = -\gamma\nabla u_{\text{вз}} \quad \text{б)}$$

Поэтому и скорость дырок $\vec{V}$ разбивается на две скорости $\vec{V}_1$ и $\vec{V}_2$. Диффузионный поток равен:

$$\vec{J}_1 = n\vec{V}_1 = -\gamma\nabla\mu_0 = -\gamma\frac{\partial\mu_0}{\partial n}\nabla n = -D\nabla n \quad (78)$$

где коэффициент диффузии D определяется соотношением:

$$D = \gamma\frac{\partial\mu_0}{\partial n} = \gamma\frac{KT}{n} \quad (79)$$

Здесь использована формула (68).

Вынужденный поток будет:

$$\vec{J}_2 = n\vec{V}_2 = -\gamma\nabla u_{\text{вз}} = \gamma\vec{F} = -2a\gamma\frac{\vec{r}}{r^8} \quad (80)$$

Здесь использована формула (72) для силы, действующей на мелкую дырку в поле большой. Отсюда получается, что вынужденная скорость $\vec{V}_2$ равна:

$$\vec{V}_2 = \frac{\gamma}{n}\vec{F} = -\frac{\gamma}{n}\nabla u_{\text{вз}} = -\epsilon u_{\text{вз}} \quad (81)$$

где константа:

$$\epsilon = \frac{\gamma}{n} \quad (82)$$

называется вынужденной подвижностью дырки. Результирующий поток дырок равен

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2 = -D\nabla n - 2a\gamma\frac{\vec{r}}{r^8} = -D\nabla n + \gamma\vec{F} \quad (83)$$

Как видно из формул (78, 80), потоки $\vec{J}$ и $\vec{J}_2$, а также скорости $\vec{V}_1$ и $\vec{V}_2$ направлены в противоположные стороны. Диффузионный поток $\vec{J}_1$ направлен противоположно градиенту химического потенциала, т.е. в сторону убывания концентрации дырок от притягивающего

центра, а вынужденный поток $\vec{J}_2$ направлен, наоборот, к этому центру. Поскольку около большой дырки идет накапливание мелких дырок, то до достижения равновесия переживает вынужденный поток, и результирующая скорость дырок направлена к притягивающему центру. По достижении равновесия эти два потока уравнивают друг друга, поступательное перемещение дырок прекращается и в создавшейся «атмосфере» мелкие дырки совершают только колебания около положений равновесия и редкие беспорядочные перескоки.

Сравнив выражения для коэффициента диффузии и подвижности, получим

$$D = \epsilon KT \quad (84)$$

Это аналог известной в теории броуновского движения формулы Эйнштейна, связывающей два кинетических коэффициента – коэффициент диффузии и подвижность дырок.

Величина, обратная подвижности называется коэффициентом внутреннего трения

$$k = \frac{1}{\epsilon} = \frac{KT}{D} \quad (85)$$

Пространственное и временное распределение дырок в неравновесной «атмосфере» описывается уравнением неразрывности

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}\vec{J} = g(\vec{r}, t) \quad (86)$$

где $g(\vec{r}, t)$ – функция источника дырок. Смысл ее состоит в том, что величина $g(\vec{r}, t)\Delta V\Delta t$ определяет количество дырок, зародившихся в малом объеме ΔV за малое время Δt . Интегрируя ее по объему эластической зоны, получим число дырок, зародившихся в зоне за время Δt :

$$\int g(\vec{r}, t)dV = p(V_0)\phi(t)\Delta t \quad (87)$$

где функция $\phi(t)$ определена в работе [2]. Интегрируя еще раз, теперь по времени, получим полное число дырок во всей эластической зоне в момент t :

$$\int_0^t \int g(\vec{r}, t)dV dt = p(V_0)\Phi(t) \quad (88)$$

Подставляя в уравнение (86) поток $\vec{J}$ из формулы (83), получаем после преобразований:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n - n\frac{10aD}{KT}r^{-8} + g(\vec{r}, t) \quad (89)$$

Это обычное уравнение конвективной диффузии с источниками. Оно описывает процесс установления равновесия в «атмосфере» круп-

ной дырки, т.е. процесс формирования этой «атмосферы».

Итак, около каждой дырки имеется своя «атмосфера» из более мелких дырок различной плотности и протяженности. В целом, в эластической зоне устанавливается некая иерархия: дырка со своей «атмосферой» входит в состав «атмосферы» еще более крупной дырки, эта система является частью еще большей системы и т.д.

Подведем итог. Мы описали зарождение

дырок в эластической зоне, их упругие поля, их взаимодействие, связывание и слияние дырок, описали кинетику начального периода дыркообразования и кинетику этого процесса на развитой стадии и процесс образования скоплений дырок. Осталось рассмотреть заключительный этап эволюции зоны, заканчивающийся ее коллапсом. Ключевым здесь является вопрос о том, какова критическая концентрация дырок, т.е. в какой момент наступает коллапс. Но для этого нам потребуется другой подход.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Валишин А.А., Мищенко Д.В. Особенности квазихрупкого разрушения полимеров и композитов на их основе // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 6. С. 99–104.
2. Валишин А.А., Степанова Т.С. Накопление локальных повреждений в зоне вынужденной эластичности перед фронтом трещины разрушения в полимерах // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 6. С. 92–103.
3. Теодосиу К. Упругие модели дефектов в кристаллах. – М.: Мир, 1985. 302 с.
4. Косевич А.М. Основы механики кристаллической решетки. – М.: Наука, 1972. 203 с.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц И.М. Теория упругости. – М.: Наука, 1978. 358 с.
6. Гуревич Л.Э. Основы физической кинетики. – Л.-М.: ГИТТЛ, 1940. С. 14.

THE ELASTIC INTERACTION OF LOCAL DEFECTS AT QUASIBRITTLE FRACTURE OF POLYMERS AND COMPOSITES BASED ON THEM

A.A. Valishin[@], T.S. Mironova

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: nas.webwork@gmail.com

The article describes the mechanism of the elastic interaction of local micro-defects called holes, which are formed and accumulate in the forced elasticity area in front of the fracture crack in polymers. Amorphous glassy polymers such as PMMA are considered. The elastic field of the holes, their own elastic energy, the interaction energy of the holes and the strength of their two-body interaction are calculated. The interaction of holes leads to the fact that each hole is surrounded by an "atmosphere" of smaller holes. It is shown that the fracture crack is the source of its own elastic field. It is shown that the holes diffuse toward the front of the crack. The diffusive flux of the holes was calculated.

Key words: *micro-defects called holes, elastic holes fields, holes diffusion.*

ТЕПЛОВАЯ РЕАКЦИЯ БЕСКОНЕЧНОЙ ПЛАСТИНЫ С ТЕПЛООБМЕНОМ НА ОДНОЙ ИЗ ГРАНИЦ

И.А. Джемесюк, доцент, Ф.В. Пономарев, студент

кафедра Высшей и прикладной математики МИТХТ им. М.В.Ломоносова,

Москва, 119571 Россия

e-mail: filpon@mail.ru

В работе дается решение краевой задачи нестационарной теплопроводности для бесконечной пластины с заданным теплообменом на одной из ее границ. Задача решена методом интегральных преобразований. Получено аналитическое решение; построены графики, характеризующие данный процесс для различных сред.

Ключевые слова: теплообмен, математическое моделирование, интегральное преобразование Фурье, таблицы Карташова, критерий Био, критерий Фурье.

Метод интегральных преобразований нашел широкое распространение при решении уравнения теплопроводности в конечных и бесконечных областях классического типа: бесконечные пластины, длинный тонкий однородный стержень и т.д. Он позволяет получать аналитические решения тепловых задач по стандартной схеме. Применим его для решения следующей задачи, представляющей интерес в технических приложениях.

Пусть в начальный момент времени распределение температуры по толщине пластины равно $T(x, t)|_{t=0} = T_0 + \Delta T \frac{x}{l}$. Левая граница под-

держивается при постоянной температуре T_0 , а на правой границе $x=l$ задан теплообмен со средой по закону Ньютона-Рихмана $\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=l} = \alpha(T_0 - T|_{x=l})$. Найдем закон распре-

деления температуры по толщине пластины и ее зависимость от скорости теплообмена со средой.

Запишем математическую постановку данной задачи [1]

$$\begin{cases} \frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}; & 0 < x < l; \quad t > 0; \\ T|_{t=0} = T_0 + \Delta T \frac{x}{l}; & 0 \leq x \leq l; \\ T|_{x=0} = T_0; & t > 0; \\ \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=l} = \alpha(T_0 - T|_{x=l}); & t > 0; \end{cases} \quad (1)$$

которая в безразмерных переменных $z = \frac{x}{l}$, $Fo = \frac{at}{l^2}$ (критерий Фурье), $W(z, Fo) = \frac{T - T_0}{\Delta T}$,

$Bi = \frac{\alpha}{\lambda} l = hl$ (критерий Био) имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial W}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 W}{\partial z^2}; & 0 < z < 1; \quad Fo > 0; \\ W|_{Fo=0} = z; & 0 \leq z \leq 1; \\ W|_{z=0} = 0; & Fo > 0; \\ \left(\frac{\partial W}{\partial z} + Bi W \right) \Big|_{z=1} = 0; & Fo > 0; \end{cases} \quad (2)$$

Для решения этой краевой задачи типа 1.3 воспользуемся интегральным преобразованием Фурье. Необходимые формулы выпишем из таблиц Э.М. Карташова [2]:

$$\bar{f}(\mu_n) = \int_0^l f(x) \sin\left(\frac{\mu_n x}{l}\right) dx, \quad (3)$$

$$\frac{d^2 f}{dx^2} \rightarrow (f'(l) + hf(l)) \sin \mu_n + \frac{\mu_n}{l} f(0) - \left(\frac{\mu_n}{l}\right)^2 \bar{f}(\mu_n), \quad (4)$$

$$f(x) = \frac{2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mu_n^2 + h^2 l^2) \sin \frac{\mu_n x}{l} \bar{f}(\mu_n)}{\mu_n^2 + h^2 l^2 + hl}, \quad (5)$$

где $\mu_n > 0$ – корни уравнения $\text{ctg} \mu = -\frac{hl}{\mu}$. В

нашем случае, с учетом граничных условий, формулы (3), (5) преобразуются следующим образом:

$$\bar{W}_n(Fo) = \int_0^1 W(z, Fo) \sin(z \mu_n) dz, \quad (6)$$

$$W(z, Fo) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mu_n^2 + Bi^2) \sin(\mu_n z) \bar{W}_n(Fo)}{\mu_n^2 + Bi^2 + Bi}, \quad (7)$$

где $\mu_n > 0$ – корни уравнения

$$\text{ctg} \mu = -\frac{Bi}{\mu}. \quad (8)$$

Согласно методу интегральных преобразований, задача (2), с учетом (4), перейдет в

обыкновенное дифференциальное уравнение первого порядка с заданным начальным условием (задача Коши):

$$\begin{cases} \frac{\partial \bar{W}_n}{\partial Fo} = -\mu_n^2 \cdot \bar{W}_n(Fo) \\ \bar{W}_n(Fo)|_{Fo=0} = \int_0^1 z \cdot \sin(\mu_n z) dz \end{cases} \quad (9)$$

решением которой, как легко показать, является функция

$$\bar{W}_n(Fo) = \bar{W}_n|_{Fo=0} \cdot e^{-\mu_n^2 Fo}. \quad (10)$$

Проинтегрировав по частям интеграл в (9), найдем интегральное преобразование начального условия:

$$\begin{aligned} \bar{W}_n|_{Fo=0} &= \int_0^1 z \cdot \sin(\mu_n z) dz = -\frac{1}{\mu_n} \int_0^1 z \cdot d \cos(\mu_n z) = -\frac{1}{\mu_n} \left(z \cdot \cos(\mu_n z) \Big|_0^1 - \int_0^1 \cos(\mu_n z) dz \right) = \\ &= -\frac{1}{\mu_n} \left(\cos \mu_n - \frac{1}{\mu_n} \sin(\mu_n z) \Big|_0^1 \right) = -\frac{1}{\mu_n} \left(\cos \mu_n - \frac{1}{\mu_n} \sin \mu_n \right). \end{aligned}$$

так как $\cos \alpha = \frac{\operatorname{ctg} \alpha}{\sqrt{1 + \operatorname{ctg}^2 \alpha}}$, а $\sin \alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + \operatorname{ctg}^2 \alpha}}$, то, с учетом (8), получим что $\cos \mu_n = -\frac{Bi}{\sqrt{\mu_n^2 + Bi^2}}$,

а $\sin \mu_n = \frac{\mu_n}{\sqrt{\mu_n^2 + Bi^2}}$, тогда $\bar{W}_n|_{Fo=0} = -\frac{1}{\mu_n} \left(\cos \mu_n - \frac{1}{\mu_n} \sin \mu_n \right) = \frac{Bi+1}{\mu_n \sqrt{\mu_n^2 + Bi^2}}$ и, согласно (10),

имеем:

$$\bar{W}_n(Fo) = \frac{Bi+1}{\mu_n \sqrt{\mu_n^2 + Bi^2}} \cdot e^{-\mu_n^2 Fo} \quad (11)$$

Мы решили задачу в пространстве изображений; подставляем это решение в формулу обращения (7) и получаем искомое решение задачи:

$$W(z, Fo) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\mu_n^2 + Bi^2)}{\mu_n^2 + Bi^2 + Bi} \cdot \frac{Bi+1}{\mu_n \sqrt{\mu_n^2 + Bi^2}} \cdot e^{-\mu_n^2 Fo} \cdot \sin(\mu_n z) \quad (12)$$

Так как ряд (12) с ростом n быстро убывает, то для анализа полученного решения и построения графиков достаточно взять два члена ряда

$$\begin{aligned} W(z, Fo) \approx & 2 \frac{(\mu_1^2 + Bi^2)}{\mu_1^2 + Bi^2 + Bi} \cdot \frac{Bi+1}{\mu_1 \sqrt{\mu_1^2 + Bi^2}} \cdot e^{-\mu_1^2 Fo} \cdot \sin(\mu_1 z) + \\ & + \frac{(\mu_2^2 + Bi^2)}{\mu_2^2 + Bi^2 + Bi} \cdot \frac{Bi+1}{\mu_2 \sqrt{\mu_2^2 + Bi^2}} \cdot e^{-\mu_2^2 Fo} \cdot \sin(\mu_2 z) \end{aligned} \quad (13)$$

В вычислительной среде Mathcad было построено 70 графиков зависимости $W(z; Fo)$ при различных Bi , различных Fo и безразмерной длине z ($z \in [0; 1]$). Вид некоторых из них представлен на рис. 1.

Общие выводы

1) С ростом критерия Фурье (с увеличением времени) температура в пластине выравнивается.

2) При малых критерия Би безразмерная температура возрастает по толщине пластины, достигая наибольшего значения на правой границе.

3) По мере увеличения критерия Би (уже при $Bi = 2$) задача теплообмена со средой приближается к первой краевой задаче – температурному нагреву правой границы.

Замечание

Интересно сравнить решение полученной задачи 1.3 — теплообмена со средой, с решением задачи 1.1. — температурным нагревом правой границы.

В безразмерных переменных задача 1.1 имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial W}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 W}{\partial z^2}; & 0 < z < 1; Fo > 0; \\ W|_{Fo=0} = z; & 0 \leq z \leq 1; \\ W|_{z=0} = 0; & Fo > 0; \\ W|_{z=1} = 0; & Fo > 0; \end{cases} \quad (14)$$

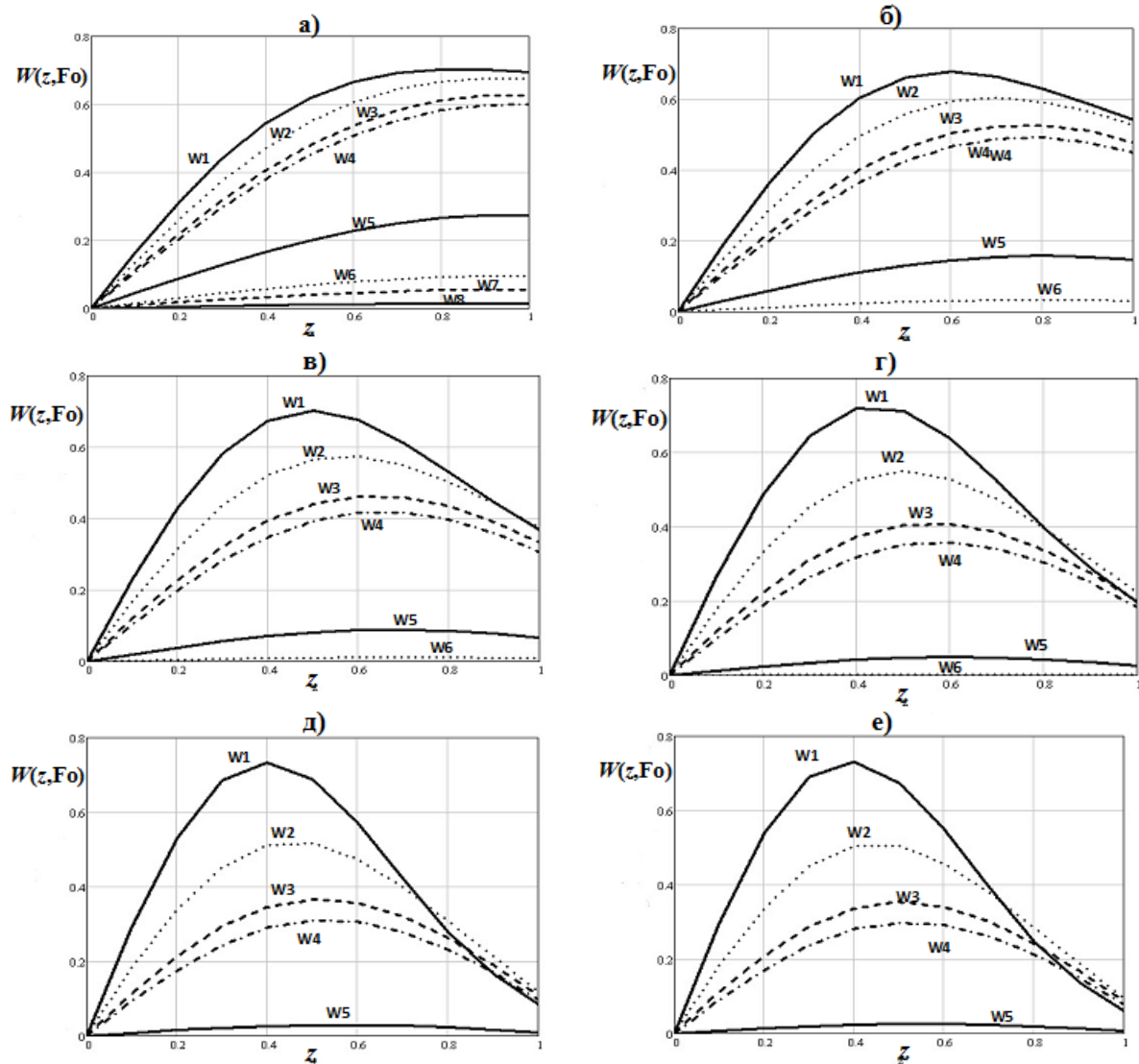


Рис. 1. График зависимости безразмерной температуры $W(z, Fo)$ от z при фиксированных значениях Fo ($W1 = W(z, 0.01)$; $W2 = W(z, 0.04)$; $W3 = W(z, 0.08)$; $W4 = W(z, 0.1)$; $W5 = W(z, 0.4)$; $W6 = W(z, 0.8)$; $W7 = W(z, 1)$; $W8 = W(z, 1.5)$) для различных значений критерия Био: а) $Bi = 0.1$; б) $Bi = 0.8$; в) $Bi = 2$; г) $Bi = 4$; д) $Bi = 8$; е) $Bi = 10$.

Ее решение можно также найти при помощи интегрального преобразования Фурье. Для решения задачи используем формулы из таблиц Карташова, соответствующие задаче 1.1. В частности, интегральное преобразование и формула обращения имеют вид:

$$\bar{W}_n(Fo) = \int_0^1 W(z, Fo) \sin(n\pi z) dz, \quad (15)$$

$$W(z, Fo) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \sin(n\pi z) \bar{W}_n(Fo),$$

Процесс решения данной задачи аналогичен вышеприведенному решению задачи 1.3. Решив задачу в пространстве изображений, необходимо подставить в решение формулу обращения (15). Тогда получаем искомое решение задачи 1.1:

$$W(z, Fo) = -2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n\pi} e^{-n^2 \pi^2 Fo} \sin(n\pi z) \quad (16)$$

Так как ряд (16) с ростом n быстро убывает, то для анализа полученного решения и построения графиков также достаточно взять два члена ряда

$$W(z, Fo) \approx \frac{2}{\pi} e^{-\pi^2 Fo} \sin(\pi z) - \frac{1}{\pi} e^{-4\pi^2 Fo} \sin(2\pi z). \quad (17)$$

В данном случае в вычислительной среде Mathcad было построено 8 графиков зависимости $W(z, Fo)$ при различных Фурье и безразмерной длине z ($z \in [0, 1]$). Вид некоторых из этих графиков представлен на рис. 2.

Стоит отметить, что графики наглядно иллюстрируют приведенное выше утверждение о том, что по мере увеличения критерия Био задача теплообмена со средой приближается к первой краевой задаче.

Данные задачи могут иметь прикладное значение для подробного изучения температурных функций и оптимизации технологических процессов на производстве.

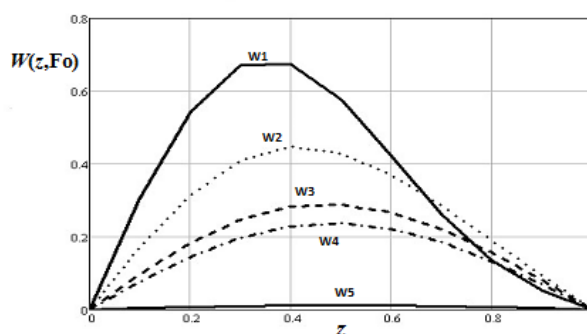


Рис. 2. График зависимости безразмерной температуры $W(z, Fo)$ от z при фиксированных значениях Fo ($W1 = W(z, 0.01)$; $W2 = W(z, 0.04)$; $W3 = W(z, 0.08)$; $W4 = W(z, 0.1)$; $W5 = W(z, 0.4)$) для температурного нагрева правой границы (задача 1.1).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Джемесюк И.А., Рубин А.Г., Карташов Э.М. Краткий курс математического моделирования физико-химических процессов. – М.: МИТХТ, 2012. 56 с.
2. Джемесюк И.А., Карташов Э.М., Ожерелкова Л.М. Математическое моделирование физико-химических процессов. Часть 2. – М.: МИТХТ, 2008. 56 с.

THERMAL REACTION OF AN INFINITE PLATE WITH HEAT EXCHANGE ON ONE OF THE BOUNDARIES

I.A. Dzhemesyuk, F.V. Ponomarev[@]

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 117571 Russia

[@]*Corresponding author e-mail: filpon@mail.ru*

Boundary value problem of transient heat conduction for unlimited bar with given heat exchange at one of its boundaries is considered. The problem is solved with the method of integral transformations. Analytical solution is obtained; graphs characterising the process for different media are constructed.

Key words: *heat transfer, mathematical model, Fourier integral transform, Kartashov's tables, Fourier criterion, Biot criterion.*

ЧИСЛЕННОЕ И АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЯ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ПАРАБОЛИЧЕСКОГО ТИПА В НЕЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

Г.С. Кротов, аспирант, О.И. Ремизова, старший преподаватель

кафедра Высшей и прикладной математики МИТХТ им. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: olgaremizova69@yandex.ru

В настоящей статье проведен сравнительный анализ решений задачи нестационарной теплопроводности в области с границей, движущейся по закону $\beta\sqrt{t}$, в условиях температурного нагрева. Решения получены с помощью метода разностных схем и аналитически.

Ключевые слова: термодинамика, тепловой удар, уравнение параболического типа, интегральное преобразование Фурье-Ханкеля-Лапласа, краевая задача, метод функций Грина, метод конечных разностей.

Введение

Изучение тепловой реакции областей, границы которых перемещаются во времени, относятся к числу труднейших разделов аналитической теории теплопроводности твердых тел [1]. Подобные задачи возникают в проблемах атомной энергетики и безопасности атомных реакторов; при изучении процесса горения в твердотопливных ракетных двигателях; при использовании электрических разрядов, в явлениях электрического взрыва проводников и других процессах, характеризующихся высокой температурой (плавящиеся электрические контакты, воздействие электрической дуги в контактах, эрозия электрических контактов); в ряде проблем экологии и медицины; при лазерном воздействии на твердые тела; при фазовых превращениях (задача Стефана и задача Веригина (в гидромеханике) с более сложными граничными условиями, а также более общая краевая задача для уравнения параболического типа со свободной границей), в том числе при замораживании грунта и твердении бетона, при промерзании растворов и пористых тел; в процессах сублимации при замораживании, плавлении; в кинетической теории роста кристаллов; в ряде проблем термомеханики (при тепловом ударе, термическом разложении, тепловой защите космических аппаратов; в теории оптимизации и вычислительном эксперименте; в плазмодинамике и при плазменном покрытии; в ряде вопросов гидромеханики, фильтрации, абляции прочности твердых тел, электродинамики, упругости и т.д. (ссылки в [1]).

С математической точки зрения краевые задачи для уравнения параболического типа в области с движущейся границей принципиально отличны от классических (для областей цилинд-

рического вида). Вследствие зависимости границы области от времени к этому классу задач в общем случае не применимы методы разделения переменных и интегральных преобразований Фурье-Ханкеля-Лапласа [2], поскольку, оставаясь в рамках классических методов математической физики, не удастся согласовать решение уравнения теплопроводности с движением границы области теплопереноса.

Что касается математических моделей краевых задач нестационарной теплопроводности в области с движущейся границей, то они принципиально не отличаются от соответствующих моделей для областей канонического типа и имеют следующий вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \Delta T(M, t) + f(M, t), M \in D_t, t > 0; \quad (1)$$

$$T(M, t)|_{t=0} = \Phi_0(M), M \in \bar{D}_{t=0}; \quad (2)$$

$$\beta_1 \frac{\partial T(M, t)}{\partial n} + \beta_2 T(M, t) = \varphi(M, t), M \in S_t, t \geq 0 \quad (3)$$

Здесь: Ω_t — нецилиндрическая область в фазовом пространстве $(n+1)$ измерений, сечение которой плоскостью-характеристикой $t = \text{const} \geq t_0 > 0$ есть выпуклая область $D_t (D_t \in R^n)$ изменения $M(x_1, x_2, \dots, x_n)$, S_t — кусочно-гладкая поверхность, зависящая от времени $t \geq 0$ и ограничивающая область D_t , $\mathbf{n}$ — внешняя нормаль к S_t , так что $\bar{\Omega}_t = \{M \in \bar{D}_t = D_t + S_t, t \geq 0\}$, $T(M, t)$ — температурная функция.

Краевые функции в (1)–(3) принадлежат классу решений:

$$f(M, t) \in C^0(\bar{\Omega}_t); \Phi_0(M) \in C^1(\bar{\Omega}_t); \varphi(M, t) \in C^0(S_t \times t \geq 0); \beta_1^2 + \beta_2^2 > 0.$$

Искомое решение

$$T(M, t) \in C^2(\Omega_t) \cap C^0(\bar{\Omega}_t), \text{grad}_M T(M, t) \in C^0(\bar{\Omega}_t).$$

В областях с движущимися границами, как и в случае цилиндрических областей, также можно говорить о первой ($\beta_1 = 0$), второй ($\beta_2 = 0$) или третьей ($\beta_i > 0, i = 1, 2$) краевых задачах. Однако указанная эквивалентность в записи граничных условий сохраняется не всегда. Специфические особенности области с движущейся границей проявляются и в постановке краевых задач для соответствующих функций Грина. Здесь следует проявить особое внимание при нахождении функций Грина для второй и третьей краевых задач (см. ниже).

1. Метод функций Грина является предпочтительным перед другими подходами ввиду своей универсальности. Его можно применять для решения задач (1)–(3) в одно-, двух- и трехмерных случаях, в ограниченных и частично ограниченных областях $\bar{\Omega}_t$ при достаточно общих краевых функциях в (1)–(3) и функциях источника. Всякий случай нахождения функций Грина краевых задач (1)–(3) весьма важен, поскольку содержит в себе обширную информацию, позволяя выписать интегральную форму большого числа аналитических решений в зависимости от неоднородностей в (1)–(3).

Постановки задачи для отыскания функции Грина в областях с движущимися границами и неподвижными во времени границами принципиально отличаются друг от друга, как показано в [2]. Так, в случае одномерной области в [2] установлено, что для задачи

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + f(x, t), \quad y_1(t) < x < y_2(t), \quad t > 0; \quad (4)$$

$$T(x, 0) = \Phi_0(x), \quad y_1(0) < x < y_2(0); \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x'} + (-1)^i \left[h_i + (-1)^{i-1} \frac{1}{a} \frac{dy_i(\tau)}{d\tau} \right] G \right) \Big|_{x'=y_i(\tau)} = 0, \quad \tau < t \quad (i = 1, 2). \quad (14)$$

Здесь $\delta(z)$ – дельта-функция Дирака.

Таким образом, функция $G(x, t, x', \tau)$ может быть найдена как решение эквивалентных задач для уравнений (6) и (9) с краевыми условиями, приведенными выше. Главный вывод состоит в том, что для областей с движущимися границами не сохраняется эквивалентность в записи граничных условий в постановке задач по (x, t) и (x', τ) в отличие от

$$\left(\beta_{i1} \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} + \beta_{i2} T(x, t) \right) \Big|_{x=y_i(t)} = \beta_{i3} \varphi(x, t), \quad t \geq 0, \quad (6)$$

соответствующая функция Грина $G(x, t, x', \tau)$ как функция (x, t) находится из условий

$$\frac{\partial G}{\partial t} = a \frac{\partial^2 G}{\partial x^2}, \quad y_1(t) < x < y_2(t), \quad t > \tau; \quad (7)$$

$$G(x, t, x', \tau) \Big|_{t=\tau} = \delta(x - x'), \quad y_1(\tau) < (x, x') < y_2(\tau); \quad (8)$$

$$\left(\beta_{i1} \frac{\partial G}{\partial x} + \beta_{i2} G \right) \Big|_{x=y_i(t)} = 0, \quad t > \tau \quad (i = 1, 2), \quad (9)$$

а как функция (x', τ) удовлетворяет условиям

$$\frac{\partial G}{\partial \tau} + a \frac{\partial^2 G}{\partial x'^2} = 0, \quad y_1(\tau) < x' < y_2(\tau), \quad \tau < t; \quad (10)$$

$$G(x, t, x', \tau) \Big|_{\tau=t} = \delta(x' - x), \quad y_1(t) < (x', x) < y_2(t), \quad (11)$$

и далее в случае первой краевой задачи в (17) ($\beta_{i1} = 0; \beta_{i2} = \beta_{i3} = 1$)

$$G(x, t, x', \tau) \Big|_{x'=y_i(\tau)} = 0, \quad \tau < t \quad (i = 1, 2), \quad (12)$$

в случае второй краевой задачи в (17) ($\beta_{i2} = 0; \beta_{i1} = \beta_{i3} = 1$)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x'} + \frac{1}{a} \frac{dy_i(\tau)}{d\tau} G \right) \Big|_{x'=y_i(\tau)} = 0, \quad \tau < t \quad (i = 1, 2), \quad (13)$$

в случае третьей краевой задачи в (17) ($\beta_{i1} = 1; \beta_{i2} = \beta_{i3} = (-1)^i h_i$)

цилиндрических областей. Так, в случае второй и третьей краевых задач в (8)–(12) построение функций Грина по (x', τ) связано с переменным во времени «относительным коэффициентом теплообмена» в граничных условиях (12)–(13). Это достаточно громоздкий класс задач, описанный в [1, 2]. Интегральное представление аналитического решения задачи (3)–(5) имеет вид:

$$\begin{aligned} T(x, t) = & \int_{y_1(0)}^{y_2(0)} T(x', 0) G(x, t, x', 0) dx' + \int_0^t \int_{y_1(\tau)}^{y_2(\tau)} f(x', \tau) G(x, t, x', \tau) dx' d\tau + \\ & + \sum_{i=0}^2 \int_0^t \left\{ \left[\alpha_{i1} \frac{\partial T(x', \tau)}{\partial x'} + \alpha_{i2} T(x', \tau) \right] \times \left[\gamma_{i1} \frac{\partial G(x, t, x', \tau)}{\partial x'} + \gamma_{i2} G(x, t, x', \tau) \right] \right\} \Big|_{x'=y_i(\tau)} d\tau, \end{aligned} \quad (15)$$

где

$\alpha_{i1} = \gamma_{i2} = 0; \alpha_{i2} = (-1)^{i-1}, \gamma_{i1} = 1$ в случае первой краевой задачи;

$\alpha_{i2} = \gamma_{i1} = 0; \alpha_{i1} = (-1)^i, \gamma_{i2} = 1$ в случае второй краевой задачи;

$\alpha_{i1} = (-1)^i, \alpha_{i2} = h_i, \gamma_{i1} = 0, \gamma_{i2} = 1$ в случае третьей краевой задачи.

Из (14) нетрудно получить аналогичное представление и для области $[y(t), \infty), t \geq 0$, устремляя $x' = y_2(\tau) \rightarrow \infty$ и учитывая, что при этом функции T и G и их производные по x' стремятся к нулю. Далее рассмотрим эту область при $y(t) = \beta\sqrt{t}$. Выбор такой области обусловлен большим интересом с точки зрения приложений [2]. Итак, найдем температурную функцию $T(x, t)$ удовлетворяющую условиям:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + f(x, t), \quad \beta\sqrt{t} < x < \infty, t > 0; \quad (16)$$

$$T(x, 0) = \Phi_0(x), \quad x \geq 0; \quad (17)$$

$$\left(\beta_1 \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} + \beta_2 T(x, t) \right) \Big|_{x=\beta\sqrt{t}} = \beta_3 \varphi(x, t), \quad t > 0; \quad (18)$$

$$|T(x, t)| < +\infty, \quad x \geq 0, t \geq 0. \quad (19)$$

Как видно из (14), для того, чтобы получить интегральное представление задачи (15)–(18), необходимо знать ее функцию Грина. Этому вопросу посвящен следующий раздел.

2. Функции Грина первой и второй краевой задачи в области $x \in [\beta\sqrt{t}, \infty), t \geq 0$.

В [3] и [6] было показано, что функция Грина имеет следующий вид в случае **первой краевой задачи** в интегральной форме

$$G(x, t, x', \tau) = \frac{e^{\frac{1}{8a} \left(\frac{x'^2}{\tau} - \frac{x^2}{t} \right)}}{4\pi i \sqrt{a\pi\tau}} \int_{-i\infty}^{i\infty} \Gamma(p+1) D_{-p-1} \left(\frac{x'}{\sqrt{2a\tau}} \right) \left\{ D_{-p-1} \left(-\frac{x}{\sqrt{2at}} \right) - \frac{D_{-p-1} \left(-\frac{\beta}{\sqrt{2a}} \right)}{D_{-p-1} \left(\frac{\beta}{\sqrt{2a}} \right)} D_{-p-1} \left(\frac{x}{\sqrt{2at}} \right) \right\} e^{p \ln \sqrt{\frac{t}{\tau}}} dp, \quad (20)$$

либо в виде действительного ряда

$$G(x, t, x', \tau) = -\frac{e^{\frac{1}{8a} \left(\frac{x'^2}{\tau} - \frac{x^2}{t} \right)}}{2\sqrt{a\pi\tau}} \sum_{n=1}^{\infty} \Gamma(p_n+1) \frac{D_{-p_n-1} \left(-\frac{\beta}{\sqrt{2a}} \right)}{\frac{\partial}{\partial p} \left[D_{-p-1} \left(\frac{\beta}{\sqrt{2a}} \right) \right]_{p=p_n}} D_{-p_n-1} \left(\frac{x'}{\sqrt{2a\tau}} \right) D_{-p_n-1} \left(\frac{x}{\sqrt{2at}} \right) \left(\frac{t}{\tau} \right)^{\frac{p_n}{2}}, \quad (21)$$

где p_n — нецелые корни уравнения (21)

$$D_{-p-1}(\beta_0) = 0, \quad (22)$$

в случае **второй краевой задачи** в интегральной форме

$$G(x, t, x', \tau) = \frac{e^{\frac{1}{8a} \left(\frac{x'^2}{\tau} - \frac{x^2}{t} \right)}}{4\pi i \sqrt{a\pi\tau}} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \Gamma(p+1) \left[D_{-p-1} \left(-\frac{x}{\sqrt{2at}} \right) + \frac{D_{-p}(-\beta_0)}{D_{-p}(\beta_0)} D_{-p-1} \left(\frac{x}{\sqrt{2at}} \right) \right] D_{-p-1} \left(\frac{x'}{\sqrt{2a\tau}} \right) \left(\frac{t}{\tau} \right)^{\frac{p}{2}} dp. \quad (23)$$

либо в виде действительного ряда

$$G(x, t, x', \tau) = \frac{e^{\frac{1}{8a} \left(\frac{x'^2}{\tau} - \frac{x^2}{t} \right)}}{2\sqrt{a\pi\tau}} \sum_{n=1}^{\infty} \Gamma(p_n+1) \frac{D_{-p_n} \left(-\frac{\beta}{\sqrt{2a}} \right)}{\frac{\partial}{\partial p} \left[D_{-p} \left(\frac{\beta}{\sqrt{2a}} \right) \right]_{p=p_n}} D_{-p_n-1} \left(\frac{x}{\sqrt{2at}} \right) D_{-p_n-1} \left(\frac{x'}{\sqrt{2a\tau}} \right) \left(\frac{t}{\tau} \right)^{\frac{p_n}{2}}, \quad (24)$$

где p_n — нецелые корни уравнения (24).

$$D_{-p}(\beta_0) = 0, \quad (25)$$

Здесь $\beta_0 = \frac{\beta}{\sqrt{2a}}$, $D_p(z)$ — функция параболы цилиндра [4], [5].

в случае первой краевой задачи при $\alpha_{i1} = \gamma_{i2} = 0; \alpha_{i2} = (-1)^{i-1}, \gamma_{i1} = 1$ в (14)

$$T(x, t) = \int_0^\infty T(x', 0) \cdot G(x, t, x', 0) dx' + a \int_0^t \left[T(x', \tau) \cdot \frac{\partial G(x, t, x', \tau)}{\partial x'} \right]_{x'=\beta\sqrt{\tau}} d\tau + \int_0^t \int_{\beta\sqrt{\tau}}^\infty G(x, t, x', \tau) \cdot f(x', \tau) dx' d\tau; \quad (26)$$

в случае второй краевой задачи при $\alpha_{i2} = \gamma_{i1} = 0; \alpha_{i1} = (-1)^i, \gamma_{i2} = 1$ в (14)

$$T(x, t) = \int_0^\infty T(x', 0) \cdot G(x, t, x', 0) dx' - a \int_0^t \left[\frac{\partial T(x', \tau)}{\partial x'} \cdot G(x, t, x', \tau) \right]_{x'=\beta\sqrt{\tau}} d\tau + \int_0^t \int_{\beta\sqrt{\tau}}^\infty G(x, t, x', \tau) \cdot f(x', \tau) dx' d\tau. \quad (27)$$

Нахождение корней в (21) и (24) представляет собой самостоятельную задачу, рассмотренную в [7]. В этой работе также приведена таблица этих корней при различных значениях аргумента β_0 .

3. Тепловая реакция области при различных режимах теплового воздействия в области $x \in [\beta\sqrt{t}, \infty), t \geq 0$.

Интегральное представление аналитического решения тепловой задачи (15)—(16) в области $x \in [\beta\sqrt{t}, \infty), t \geq 0$ принимает вид:

1. $f(x, t) \equiv 0, \Phi_0(x) = Ax^\nu, \beta_2 = \beta_3 = 0$. Как показано в [3] и [6], в безразмерных переменных

$$z = \frac{x}{l}, Fo = \frac{at}{l^2}, W(z, Fo) = \frac{T(x, t)}{A} \quad (28)$$

решение задачи примет вид

$$W(z, Fo) = \frac{e^{-\frac{z^2}{8Fo}}}{\sqrt{2\pi}} \Gamma(\nu+1) (\sqrt{2Fo})^\nu \left[D_{-\nu-1} \left(-\frac{z}{\sqrt{2Fo}} \right) + \frac{D_{-\nu} \left(-\frac{\gamma}{\sqrt{2}} \right)}{D_{-\nu} \left(\frac{\gamma}{\sqrt{2}} \right)} D_{-\nu-1} \left(\frac{z}{\sqrt{2Fo}} \right) \right]. \quad (29)$$

2. $f(x, t) \equiv 0, \Phi_0(x) = 0, \beta_2 = 0, \left(\frac{\beta_3}{\beta_1} \right) \varphi(x, t) = t^\nu (\nu > 0)$. Как показано в [3] и [6], в безразмерных переменных (27) решение задачи примет вид

$$W(z, Fo) = -\sqrt{\frac{Fo}{\pi}} Fo^\nu e^{\frac{1}{8} \left(\gamma^2 - \frac{z^2}{Fo} \right)} \Gamma(2\nu+2) \left[D_{-2\nu-2} \left(-\frac{z}{\sqrt{2Fo}} \right) + \frac{D_{-2\nu-1} \left(-\frac{\gamma}{\sqrt{2}} \right)}{D_{-2\nu-1} \left(\frac{\gamma}{\sqrt{2}} \right)} D_{-2\nu-2} \left(\frac{z}{\sqrt{2Fo}} \right) \right] D_{-2\nu-2} \left(\frac{\gamma}{\sqrt{2}} \right). \quad (30)$$

3. Рассмотрим частный случай

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \beta\sqrt{t} < x < \infty, t > 0; \quad (31)$$

$$T(x, 0) = 0, x \geq 0; \quad (32)$$

$$T(x, t) \Big|_{x=\beta\sqrt{t}} = \begin{cases} t, 0 < t < \frac{l^2}{a}; \\ 0, t > \frac{l^2}{a} \end{cases}; \quad (33)$$

$$|T(x, t)| < +\infty, x \geq 0, t \geq 0, \quad (34)$$

где l — масштабная единица длины.

Перейдем к безразмерным переменным

$$z = \frac{x}{l}, Fo = \frac{at}{l^2}, \gamma = \frac{\beta}{\sqrt{a}}, W(z, Fo) \equiv T(x, t).$$

Тогда задача (30)—(33), как было показано в [3] и [6], примет вид

$$\frac{\partial W}{\partial Fo} = \frac{\partial^2 W}{\partial z^2}, \gamma\sqrt{Fo} < z < \infty, Fo > 0; \quad (35)$$

$$W(z, Fo) \Big|_{Fo=0} = 0, z > 0; \quad (36)$$

$$W(z, Fo) \Big|_{z=\gamma\sqrt{Fo}} = \begin{cases} Fo, 0 < Fo < 1; \\ 0, Fo > 1 \end{cases}; \quad (37)$$

$$|W(z, Fo)| < +\infty, \quad (38)$$

а ее решение

$$W(z, Fo) = \begin{cases} Fo \cdot e^{\frac{1}{8}\left(\gamma^2 - \frac{z^2}{Fo}\right)} \frac{D_{-3}\left(\frac{z}{\sqrt{2Fo}}\right)}{D_{-3}\left(\frac{\gamma}{\sqrt{2}}\right)}, 0 < Fo < 1 \\ e^{\frac{1}{8}\left(\gamma^2 - \frac{z^2}{Fo}\right)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{D_{-p_n-1}\left(\frac{z}{\sqrt{2Fo}}\right)}{\frac{\partial}{\partial p} \left[D_{-p_n-1}\left(\frac{\gamma}{\sqrt{2}}\right) \right]_{p=p_n}} \frac{1}{2-p_n} Fo^{\frac{p_n}{2}}, Fo > 1 \end{cases} \quad (39)$$

4. Метод конечных разностей для математического моделирования процессов нестационарной теплопроводности. При построении численного моделирования физических процессов часто используется метод конечных разностей. Для этого область, в которой решается задача, представляется в виде совокупности узлов. Как хорошо известно (см. [8]), частные производные в уравнении (30) заменяются на их конечноразностные аппроксимации:

$$\frac{\partial T}{\partial t} \Big|_j^k = \frac{T_j^{k+1} - T_j^k}{\tau} + O(\tau), \quad (40)$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Big|_j^k = \frac{T_{j+1}^k - 2T_j^k + T_{j-1}^k}{h^2} + O(h^2), \quad (41)$$

где $T_j^k = T(x_j, t_k)$ — значение температурной функции $T = T(x, t)$ в узле (j, k) , h — шаг по пространственной переменной x , τ — шаг по времени. Собственно говоря, такой подход и дает название методу. При решении задач часто используют явную, неявную схемы или схему Кранка-Николсона. При моделировании процесса нестационарной теплопроводности в области $x \in [\beta\sqrt{t}, \infty)$, $t \geq 0$ мы выбрали неявную схему в силу ее абсолютной сходимости. Тогда уравнение (30) аппроксимируется, как известно [8], следующим образом:

$$\frac{T_j^{k+1} - T_j^k}{\tau} = a \frac{T_{j+1}^{k+1} - 2T_j^{k+1} + T_{j-1}^{k+1}}{h^2} + O(\tau + h^2). \quad (42)$$

Полученную схему (41) можно свести к виду:

$$A_j T_{j+1}^{k+1} - B_j T_j^{k+1} + C_j T_{j-1}^{k+1} = F_j. \quad (43)$$

Такая схема приводит к необходимости решать систему линейных алгебраических уравнений с трехдиагональной матрицей. Далее, предполагая, что существует такой набор чисел α_j и β_j , при которых

$$T_j^{k+1} = \alpha_j T_{j+1}^{k+1} + \beta_j, \quad (44)$$

приведем (43) к виду

$$T_j^{k+1} = \frac{A_j}{B_j - C_j \cdot \alpha_{j-1}} T_{j+1}^{k+1} + \frac{C_j \cdot \beta_{j-1} - F_j}{B_j - C_j \cdot \alpha_{j-1}}. \quad (45)$$

Из (43) и (44) следует, что

$$\alpha_j = \frac{A_j}{B_j - C_j \cdot \alpha_{j-1}}, \beta_j = \frac{C_j \cdot \beta_{j-1} - F_j}{B_j - C_j \cdot \alpha_{j-1}}. \quad (46)$$

Коэффициенты α_j и β_j в (45) называются прогоночными, а сам вышеописанный метод — методом прогонок. Особенность применения этого метода в случае областей с подвижными границами заключается в изменяющемся временном шаге.

5. Сравнительный анализ полученных решений на примере температурного нагрева. Сравним решения, полученные аналитически и с помощью математического моделирования на основе метода разностных схем для задачи (30)—(33). Как было сказано выше, аналитическое решение этой задачи имеет вид (38).

На рисунках 1 и 2 приведены графики решений задачи (30)—(33), полученных с помощью метода разностных схем и аналитически.

Выводы

Проведен сравнительный анализ решений задачи нестационарной теплопроводности для областей с движущейся границей и для цилиндрических областей. Приведены различные формы записи граничных условий для вышеуказанных задач при решении их методом функций Грина. Получены расчетные формулы в случае различных режимов теплового воздействия в области $x \in [\beta\sqrt{t}, \infty)$, $t \geq 0$. Проведен сравнительный анализ решений, полученных аналитически и численными методами с применением неявных разностных схем на примере температурного нагрева. Анализ показал, что несмотря на полное совпадение характеров поведения решений, значения максимумов различны. Исследованию полученных расхождений будут посвящены последующие работы.

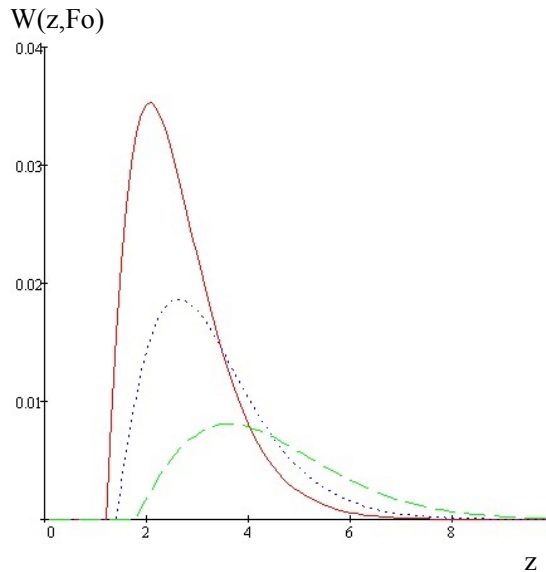


Рис. 1. График решения задачи (30)–(33), полученного сеточным методом при $\gamma = 1$ и значениях Фурье: $Fo = 1,65$ — ; $Fo = 2,21$ - - - ; $Fo = 3,57$.

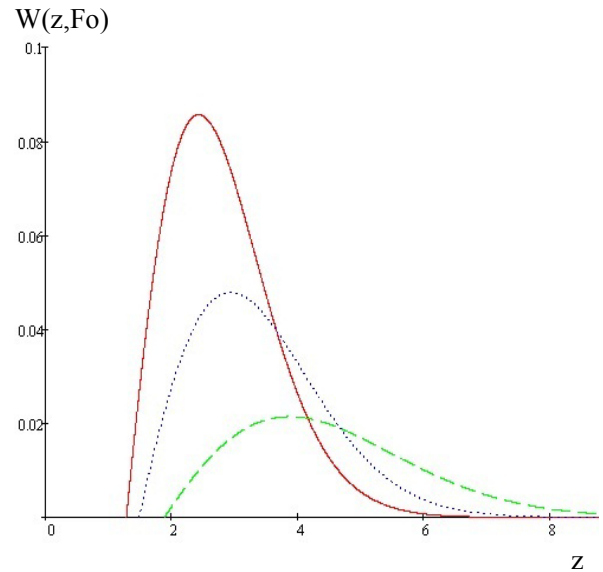


Рис. 2. График решения (38) при $\gamma = 1$ и значениях Фурье: $Fo = 1,65$ — ; $Fo = 2,21$ - - - ; $Fo = 3,57$.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Карташов Э.М. Аналитические методы решения краевых задач нестационарной теплопроводности в областях с движущимися границами // Инж.-физ. журн. 2001. Т. 74. № 2. С. 171–195.
2. Карташов Э.М. Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. – М.: Высшая школа, 2001. 550 с.
3. Антимиров М.Я. Функции Грина одномерного уравнения параболического типа при движении границы по закону $\beta\sqrt{t}$ // Латвийский математический ежегодник. – Рига: Зинатне, 1973. С. 70–97.
4. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. – М.: Физматгиз, 1962. 1100 с.
5. Бейтман Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции. – М.: Наука, 1966. Т. II. 330 с.
6. Карташов Э.М., Кротов Г.С. Функции Грина в задачах нестационарной теплопроводности в области с границей, движущейся по корневой зависимости // Известия РАН. Энергетика. 2006. № 4. С. 134–149.
7. Кротов Г.С. Корни функции параболического цилиндра при фиксированном значении аргумента // Ученые записки МИТХТ. 2005. Вып. 14. С. 41–48.
8. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. – М.: Изд-во Московского Университета, 1999. 799 с.

NUMERICAL AND ANALYTICAL SOLUTIONS OF BOUNDARY VALUE PROBLEM FOR PARABOLIC EQUATIONS IN NON-CYLINDRICAL AREA

G.S. Krotov, O.I. Remizova[@]

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@] *Corresponding author e-mail: olgaremizova69@yandex.ru*

The article presents comparative analysis of the non-steady heat transfer problem solutions in the area of the border moving according to the law $\beta\sqrt{t}$ under the conditions of temperature heating. The solutions were obtained using the method of difference schemes and analytically.

Key words: *thermodynamics, heat stroke, equation of parabolic type, integral Fourier-Laplace-Hankelâ transformation, boundary value problem, method of Green's functions, finite difference method.*

ОЦЕНКА СПОСОБНОСТИ К ПРОТОНИРОВАНИЮ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ ПО ИХ СТРУКТУРНЫМ ФОРМУЛАМ

Р.А. Осипов, аспирант, *Н.С. Рукк, доцент, М.И. Скворцова, профессор,

*В.В. Замалютин, студент, *А.Ю. Скрыбина, аспирант

кафедра Высшей и прикладной математики

*кафедра Неорганической химии им. А.Н. Реформатского

МИТХТ им. М.В. Ломоносова Москва, 119571 Россия

e-mail: skvorivan@mail.ru

В рамках статистического подхода к моделированию связи «структура–свойство» построено около 980 тысяч линейных уравнений для параметра $\lg K_a$ (K_a – константа кислотности) ряда органических оснований. Для построения этих уравнений использовались различные обучающие выборки соединений и различные наборы молекулярных топологических дескрипторов. Из полученного множества моделей по определенному критерию отобрано около 90 наилучших моделей, используемых в дальнейшем для: а) прогнозирования величин pK_a некоторых соединений, не входящих в обучающие выборки; б) выявления структурных особенностей, наиболее существенно влияющих на pK_a .

Ключевые слова: способность к протонированию, константы кислотности, органические основания, модели связи «структура–свойство», молекулярные графы.

Введение

Проблема моделирования связи между структурой и свойствами органических соединений является одной из важнейших математических задач современной теоретической химии. Найденные закономерности позволяют прогнозировать свойства химических соединений непосредственно по их структуре, минуя эксперимент, и могут быть использованы для планирования целенаправленного поиска соединений с заданным набором свойств. Согласно Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг., одним из направлений научных исследований в области химических наук и наук о материалах является «...обнаружение и изучение зависимостей «структура–свойство» в целях получения новых фундаментальных знаний о химической структуре и свойствах веществ» [1].

Наиболее распространенным подходом к моделированию связи «структура–свойство» является так называемый статистический подход, суть которого заключается в следующем. Имеется выборка соединений с известными численными значениями некоторого свойства y этих соединений. Структура соединений описывается при помощи набора молекулярных параметров $x_1, x_2, \dots, x_n$, в качестве которых могут быть использованы топологические, электронные, геометрические характеристики молекул или значения каких-либо их физико-химических свойств. Как правило, математическая модель связи «структура–свойство» в рамках этого подхода имеет вид уравнения $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$, связывающего свойство y и параметры $x_1, x_2, \dots, x_n$ при помощи некоторой функции f . Тип функции f предполагается

известным, однако f зависит от ряда подгоночных параметров. Эти параметры подбираются по известным данным для заданной выборки соединений так, чтобы вышеуказанное соотношение выполнялось бы как можно более точно на этой выборке. В качестве количественной характеристики точности такой аппроксимации может служить, например, средняя (или максимальная) относительная ошибка расчета свойств соединений исходной выборки. Для этой цели могут быть также использованы коэффициент корреляции и среднее квадратичное отклонение для линейной регрессии, построенной по наборам экспериментальных и расчетных значений свойств рассматриваемых соединений выборки. Критерии, согласно которым достигнутая точность аппроксимации считается удовлетворительной, зависят от класса соединений, рассматриваемого свойства и поставленной химической задачи. В ряде случаев оценивается также и прогнозирующая способность построенной модели. Для этого составляется некоторая «тестовая» выборка соединений с известными значениями рассматриваемого свойства, не использованная для построения модели. Для соединений тестовой выборки рассчитываются значения свойств, строится корреляция между экспериментальными и расчетными значениями, и затем оцениваются ее статистические характеристики. Если модель признана удовлетворительной (по каким-либо критериям), то она используется в дальнейшем для прогноза свойств соединений, для которых отсутствуют экспериментальные данные.

Важное место в исследованиях связи «структура–свойство» занимают способы количественного описания структуры молекул, т. е. выбор параметров $x_1, x_2, \dots, x_n$. Для вычисления

топологических параметров $x_1, x_2, \dots, x_n$ структурные формулы органических соединений представляют в виде меченых или взвешенных графов, вершины и ребра которых соответствуют атомам и связям молекулы, а метки (веса) вершин и ребер кодируют атомы и связи различной химической природы. В качестве $x_1, x_2, \dots, x_n$ используются инварианты этих графов.

В процессе построения моделей в рамках статистического подхода возникают проблемы выбора: 1) способа представления химических структур в виде меченых (взвешенных) графов; 2) инвариантов графов $x_1, x_2, \dots, x_n$; 3) функции f . Эти проблемы связаны с тем, что в задачах такого типа заранее неизвестно, от каких именно структурных особенностей и каким образом зависит данное свойство.

Постановка задачи

Способность органических соединений к протонированию (количественно характеризуемая величиной $pK_p = -pK_a = \lg K_p$, где K_p – константа протонирования, K_a – константа кислотности), является их важным физико-химическим свойством. Однако экспериментальное определение этих констант связано со значительными техническими трудностями. Поэтому разработка любых методов теоретической оценки параметра pK_a непосредственно по структурной формуле молекулы весьма актуальна.

В настоящей работе поставлены следующие задачи:

1) в рамках описанного выше статистического подхода к моделированию связи

«структура–свойство», используя литературные данные, получить ряд уравнений, описывающих зависимость параметра pK_a от различных структурных характеристик молекул;

2) на основе анализа всей совокупности этих моделей выявить наиболее существенные структурные характеристики, влияющие на значение pK_a ;

3) оценить величины pK_a для двух конкретных соединений, являющихся производными пиразолона – (а) 5-метил-2-фенил-4Н-пиразолона-3 и (б) 2-(4-хлорофенил)-5-метил-4Н-пиразолона-3, для которых они не известны, для объяснения их относительно низкой склонности к комплексообразованию (по сравнению с 1-фенил-2,3-диметилпиразолоном-5 (антипирином), способным входить в состав различных комплексов d - и f -элементов).

Отметим, что производные пиразолона обладают противораковой и противовирусной активностью, а также являются атиоксидантами. Кроме того, известно, что в ряде случаев биологическая активность соединений может быть усилена за счет синергетического эффекта при образовании их комплексов с d - и f -элементами. Поэтому исследование различных физико-химических свойств соединений этого класса, связанных определенным образом с их биологической активностью, представляет несомненный интерес.

В качестве исходных данных для решения вышеуказанных задач использовалась выборка из 26 соединений, заданных своими структурными формулами, с известными значениями величин pK_a (рис. 1, 2, табл. 1.).

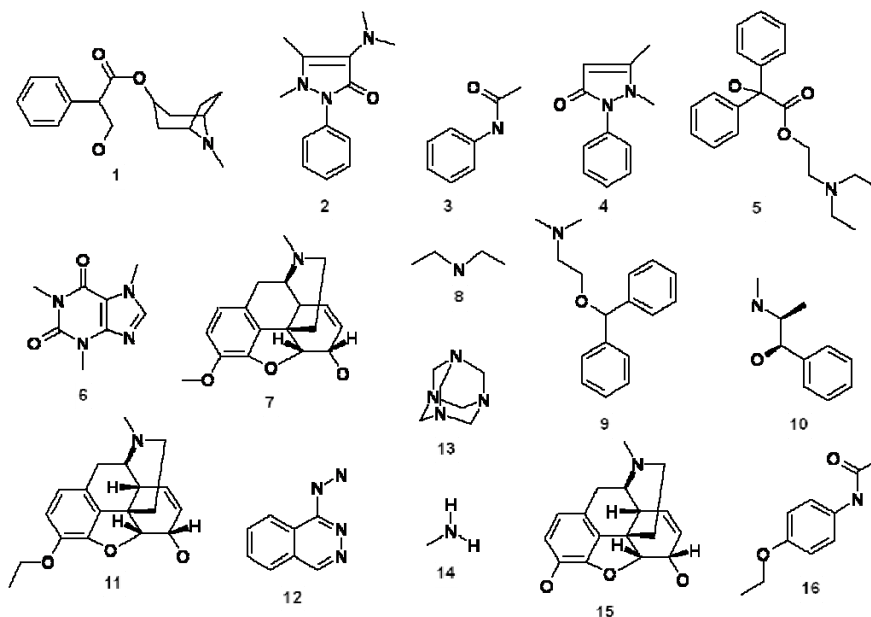


Рис. 1. Структура молекул 1–16 из таблицы 1.

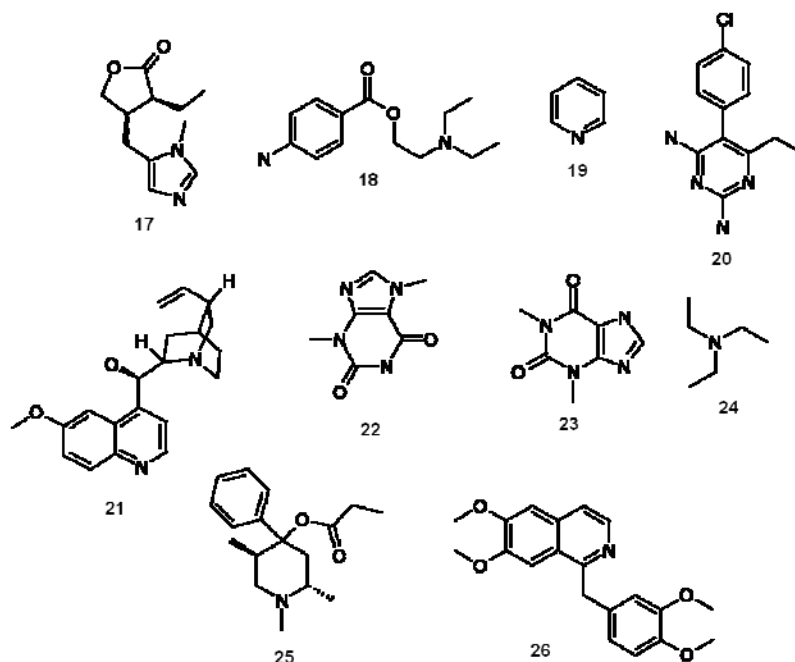


Рис. 2. Структура молекул 17–26 из таблицы 1.

Таблица 1. Соединения, использованные для построения моделей [2, 3]

№	Брутто-формула	Название	pK _a
1	C ₁₇ H ₂₃ NO ₃	(8-метил-8-азабицикло[3.2.1]октил-3)3-гидрокси-2-фенилпропаноат (атропин)	9.65
2	C ₁₃ H ₁₇ N ₃ O	4-диметиламино-1,5-диметил-2-фенил-пиразолон-3 (пирамидон)	4.84
3	C ₈ H ₉ NO	N-фенилацетамид (антифебрин)	1.4
4	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O	1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5 (антипирин)	2.2
5	C ₂₀ H ₂₅ NO ₃	2-диэтиламиноэтил-2-гидрокси-2,2-дифенил ацетат (амизил)	8.5
6	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	1,3,7-триметилпурин-2,6-дион (кофеин)	0.61
7	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃	(5-α,6-β)-3-метокси-17-метил-7,8-дидегидро-4,5-эпоксиморфинан-6-ол	7.95
8	C ₄ H ₁₁ N	диэтиламин	10.7
9	C ₁₇ H ₂₁ NO	2-[ди(фенил)метокси]-N,N-диметилэтанамин (димедрол)	8.2
10	C ₁₀ H ₁₅ NO	(1R,2S)-2-метиламино-1-фенилпропан-1-ол	9.66
11	C ₁₉ H ₂₃ NO ₃	этилморфин	7.9
12	C ₈ H ₈ N ₄	1-гидразинофалазин (апрессин)	7.1
13	C ₆ H ₁₂ N ₄	гексаметилентетрамин (уротропин)	4.9
14	CH ₃ N	метиламин	10.6
15	C ₁₇ H ₁₉ NO ₃	морфин	7.87
16	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	1-этоксид-4-ацетиламинобензол (фенацетин)	2.2
17	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O ₂	(3S, 4S)-3-этил-4-[(3-метилимидазол-4-ил) метил]оксолан-2-он (пилокарпин)	6.85
18	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₂	2-диэтиламиноэтил-4-аминобензоат (новокаин)	8.85
19	C ₅ H ₅ N	пиридин	5.31
20	C ₁₂ H ₁₃ ClN ₄	5-(4-хлорофенил)-6-этилпиридин-2,4-диамин	5.6
21	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂	(R)-(6-метокси-4-хинолил)-[(2S,5R)-5-винил-2-хиноклидинил]-метанол (хинин)	8.0
22	C ₇ H ₈ N ₄ O ₂	3,7-диметилпурин-2,6-дион (теобромин)	0.11
23	C ₇ H ₈ N ₄ O ₂	1,3-диметил-7Н-пурин-2,6-дион (теофиллин)	2.6
24	C ₆ H ₁₅ N	триэтиламин	10.7 (10.78)
25	C ₁₇ H ₂₅ NO ₂	(2S,5R)-1,2,5- триметил-4-фенилпиперидин-4-ил пропаноат (промедол)	8.4
26	C ₂₀ H ₂₁ NO ₄	6,7-диметокси-1-(3,4-диметоксибензил) изохинолин (папаверин)	5.9

Способы представления молекул и выбор молекулярных параметров

Для представления молекул в виде графов использовались графы следующих двух видов:

1) простые графы, вершины которых соответствуют неводородным атомам молекулы, а ребра соответствуют связям между соответствующими атомами; веса вершин считаются равными нулю, а веса ребер считаются равными единице;

2) взвешенные графы, которые строятся так же, как и графы в п. 1), но веса вершин равны числам $Z - h$, где Z – число валентных электронов соответствующего атома, а h – число атомов водорода, связанных с этим атомом.

Параметры $x_1, x_2, \dots, x_n$ отбирались из следующего множества 15 параметров, вычисляемых или по структурной формуле молекулы, или по соответствующим молекулярным графам (простому или взвешенному):

- 1) количество атомов водорода в молекуле;
- 2) отношение числа атомов углерода к общему числу неводородных атомов молекулы;
- 3) число атомов хлора;
- 4) число простых циклов в структурной формуле молекулы;
- 5) индекс Винера W молекулярного графа, построенного без учета атомов водорода;
- 6) отношение индекса W к общему числу неводородных атомов молекулы;
- 7) обобщенный взвешенный индекс связности графа молекулы, учитывающий наличие разнообразных подграфов;
- 8), 9) минимальное и максимальное собственные числа матрицы смежности простого молекулярного графа, построенного без учета атомов водорода;
- 10) разность между максимальным и минимальным собственными числами матрицы, указанной в пп. 8), 9);
- 11) сумма положительных собственных чисел матрицы, указанной в пп. 8), 9);
- 12)–15) – параметры, аналогичные параметрам из пп. 8)–11), но вычисляемые по взвешенной матрице смежности молекулярного графа.

Поясним выбор такого исходного набора параметров [4]. Параметры, равные числу фрагментов определенного вида (например, атомов), очень часто применяются при построении моделей связи «структура-свойство». Формулы для расчета свойств соединений, в которых величина свойства представляется в виде суммы вкладов отдельных фрагментов, так называемые аддитивные схемы, издавна используются в теоретической химии. Однако такие схемы дают удовлетворительные результаты лишь для структурно-родственных соединений и, как правило, содержат довольно много параметров.

Поэтому при моделировании используются некоторые модификации этих параметров. Например, один из способов такой модификации заключается в следующем: находят общее количество n_1 фрагментов определенного типа (например, неводородных атомов), затем находят общее количество n_2 фрагментов некоторого подтипа (например, атомов углерода) и в качестве параметра используют величину n_2/n_1 . Отметим, что для количественной характеристики способности молекулы к образованию водородных связей (или проявлению кислотных свойств) можно использовать параметр n_H , равный числу атомов водорода в молекуле или параметр n_H/n , где n – общее число атомов.

Очевидно, что наличие или отсутствие в молекуле циклов определенным образом влияет на ее свойства. Поэтому мы рассматривали и такой параметр, как число циклов в молекуле.

Индекс Винера W определяется по следующей формуле:

$$W = \sum_{i < j} d_{ij},$$

где d_{ij} – расстояние между i -ой и j -ой вершинами графа. Индекс W может служить количественной мерой компактности (или разветвленности) молекулы. Если рассмотреть все простые графы-деревья с одним и тем же числом вершин n , то W принимает свои экстремальные значения на наиболее и наименее компактных графах. Однако сравнение компактности молекул при помощи W оправдано лишь для молекул с одним и тем же числом атомов n . В общем случае целесообразно использовать «нормированный» индекс Винера, т.е. величину W/n или W/n^p при некотором $p > 1$. Отметим, что индекс Винера находит применение во многих корреляциях «структура-свойство» для разнообразных свойств и классов соединений.

Обобщенный взвешенный индекс связности графа молекулы (без атомов водорода), учитывающий наличие разнообразных подграфов, был построен следующим образом:

$$\chi^v = \sum (v_1 v_2 \dots v_k)^{-0.5}.$$

Здесь суммирование распространено на все подграфы молекулярного графа, представляющие собой цепочки длины 1, 2, 3, а также графы-звезды с 3 ребрами; $v_1, v_2, \dots, v_k$ – веса вершин конкретного подграфа, где $v_j = Z_j^v - h_j$, Z_j^v – число валентных электронов соответствующего неводородного атома, h_j – число атомов водорода, связанных с ним.

Первоначально индекс связности (индекс Рандича χ) был определен для простых молекулярных графов, соответствующих углерод-

ным остовам алканов. При этом в качестве подграфов рассматривались все цепочки длины 2 (т.е. ребра графа), а в качестве весов вершин подграфов v_j – их степени в исходном графе. Индекс χ может быть использован в качестве количественной меры разветвленности ациклических молекул, так как он принимает свои наибольшее и наименьшее значения на наименее и наиболее разветвленных (с интуитивной точки зрения) молекулах с фиксированным числом атомов углерода. В дальнейшем были предложены различные модификации индекса χ . В частности, в качестве весов вершин графа стали использоваться другие атомные параметры, отражающие наличие гетероатомов и кратных связей. Примером таких весов служат указанные выше величины $v_j = Z_j^v - h_j$. Другое обобщение индекса χ связано с использованием в формуле для χ каких-либо других подграфов, отличных от цепочек длины 2, например, цепочек произвольной длины $h > 2$. Отметим, что при построении индекса связности по вышеприведенной формуле обычно рассматривается только один вид подграфов, и для разных видов подграфов получают разные индексы. Индексы связности очень часто используются при моделировании связи «структура-свойство» для различных свойств и классов соединений [4].

Параметры спектрального типа 8–15 аналогичны спектральным параметрам, используемым в квантовой химии для описания электронного строения молекул (см., например, [4]).

Метод построения моделей и оценка их качества

Одним из традиционных способов построения линейной модели связи «структура-свойство» на основе заданной выборки соединений и некоторого заранее выбранного набора молекулярных параметров является метод пошаговой линейной регрессии. При этом выявляется относительно небольшой набор параметров, являющихся существенными для данного свойства и позволяющих получить модель заданной точности.

Однако опыт показывает, что могут быть построены модели на каких-либо иных наборах параметров (из числа первоначально выбранных), которые на исходной выборке уступают по точности оптимальной модели, но дают более точный прогноз на соединениях, не включенных в исходную выборку. Кроме того, изменение обучающей выборки даже с сохранением прежнего набора параметров также приводит, вообще говоря, к изменению модели и, следовательно, к изменению прогнозов свойств новых соединений.

Так как основная цель моделирования в данной области – оценка свойств соединений, для которых отсутствуют экспериментальные

данные, то представляется целесообразным строить много различных моделей, а не одну, варьируя как обучающую выборку, так и набор параметров, а для прогноза свойств усреднять результаты, полученные по разным моделям. При этом можно использовать какие-либо критерии для отбрасывания части моделей как неудовлетворительных, сокращая, таким образом, множество рассматриваемых вариантов. Кроме того, проанализировав полученные модели, можно выявить структурные параметры, наиболее существенные для данного свойства. При этом «существенными» мы называем те параметры, у которых наибольшая частота встречаемости в построенных удовлетворительных моделях.

Опишем метод построения достаточно большого множества моделей и оценки их качества, используемый в настоящей работе. Искомые модели строились следующим образом. Первоначально исходная совокупность соединений 30 раз разбивалась случайным образом на две равные части, одна из которых далее использовалась как обучающая выборка, а другая – как тестовая. Кроме того, из исходного множества 15 параметров формировались всевозможные наборы, содержащие от 1 до 15 параметров. Таких наборов $2^{15} - 1 = 32767$, и они были пронумерованы числами от 1 до 32767. Затем по каждой обучающей выборке и каждому набору параметров была построена линейная модель связи «структура-свойство» (т.е. модель вида $pK_a = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n$, где $x_1, x_2, \dots, x_n$ – выбранные параметры, а $b_0, b_1, b_2, \dots, b_n$ – некоторые константы, подбираемые по обучающей выборке соединений, $1 \leq n \leq 15$). Очевидно, что общее количество таких моделей равно $30 \cdot 32767 = 983010$.

Затем при помощи каждой построенной модели были проведены расчеты значений свойств соединений соответствующей тестовой выборки. Точность аппроксимации (для обучающей выборки) и точность прогноза (для тестовой выборки) оценивались по среднеквадратичным отклонениям s_1 и s_2 расчетных значений свойств от их экспериментальных значений для обучающей и тестовой выборки соответственно. Для количественной оценки s качества модели использовалась величина $0.5(s_1 + s_2)$. Таким образом, каждому набору молекулярных параметров, использованному для построения 30 моделей на различных обучающих выборках, соответствует вектор с 30 компонентами, равными значениям величин s для 30 соответствующих моделей. Затем этот вектор нормировался на единицу, и вычислялось среднее арифметическое значение его новых компонент. Полученное число δ , названное нами «средняя нормализованная погрешность», характеризует

эффективность использования определенного набора молекулярных параметров при построении моделей. На рис. 3 представлена диаграмма распределений величин δ для всех 32767 рассматриваемых наборов (по вертикальной оси

откладывается значение δ , а по горизонтальной оси – номер набора параметров; под горизонтальной осью указаны также числа параметров в наборах и номер первого по порядку набора с данным числом параметров).

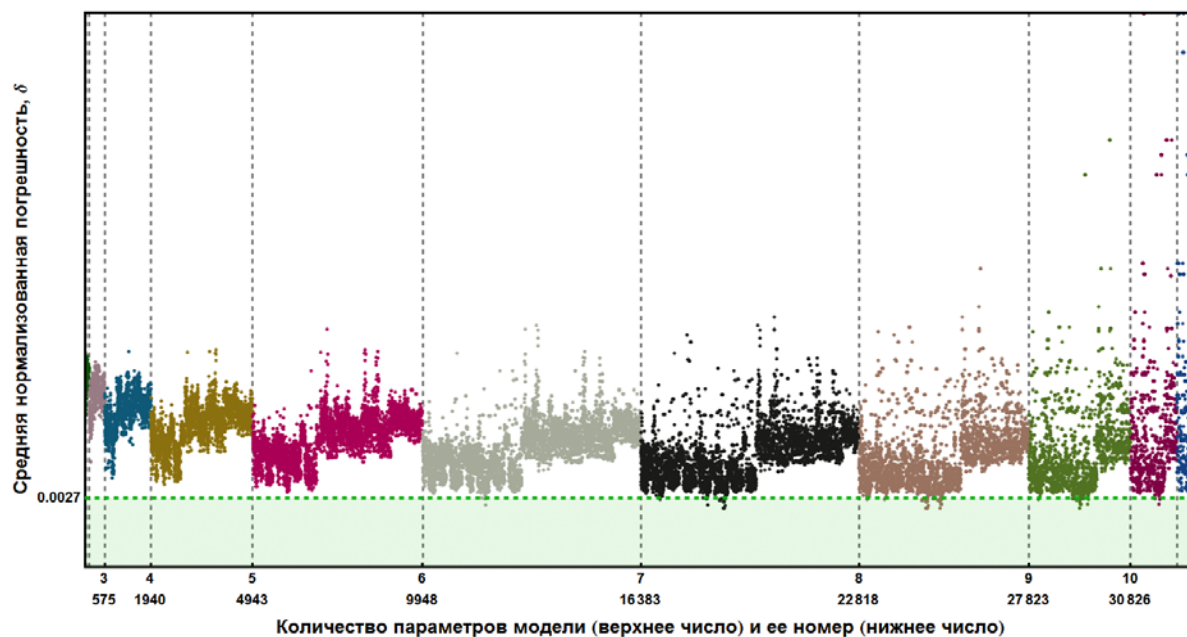


Рис. 3. Диаграмма распределения средней нормализованной погрешности для 32767 наборов молекулярных параметров.

Таким образом, в описанных выше исследованиях нами использовался один из возможных способов количественной оценки качества модели, позволяющий отобрать наилучшие модели из многих – так называемый «скользящий контроль». При этом рассматривалась та его разновидность, когда исходная выборка многократно случайным образом разбивается на две части – обучающую и тестовую выборки, и тестовая выборка содержит 50% от общего числа соединений [5]. Согласно [5], на практике в тестовую выборку включают, как правило, от 25 до 50% объектов исходного множества. Отметим, что величины s_1 и s_2 , характеризующие модель на обучающей и тестовой выборке, вычисляются по одной и той же формуле, и в формулу для s они входят равноценным образом. Поэтому представляется естественным выбирать обучающую и тестовую выборку равноценными и по числу объектов в них, т.е. включать в них по 50% от общего числа соединений.

Выбор наилучших моделей и методика расчета pK_a

Визуальный анализ диаграммы на рис. 3 показывает, что имеется относительно небольшое количество наборов с малыми значениями δ ($\delta < 0.0027$). На рис. 3 соответствующие точки расположены ниже пунктирной горизонтальной линии $\delta = 0.0027$. Таких наборов оказалось 88, и они были отобраны для дальнейших исследований.

Для определения величины pK_a некоторого соединения использовалась следующая методика: значения pK_a вычислялись для него по всем моделям, построенным на основе отобранных 88 наборов молекулярных параметров, а в качестве прогнозируемой величины рассматривалось их среднее значение. Для оценки точности предлагаемого метода такие расчеты были проведены для всех соединений исходной выборки. Коэффициент корреляции между экспериментальными и расчетными значениями pK_a для этих соединений равен 0.9, что можно считать удовлетворительным для рассматриваемого свойства и исходных данных, полученных разными авторами и различными методами.

При помощи предложенного метода были рассчитаны величины pK_a для соединений (а) и (б), используемых нами в лабораторных исследованиях, для которых отсутствуют экспериментальные данные, но которые, по прогнозу [6] могут обладать биологической активностью.

Анализ моделей

Следует отметить также, что анализ полученных 88 моделей позволяет выявить основные структурные факторы, влияющие на величину рассматриваемого свойства. Для этой цели для каждого из 15 структурных параметров можно определить процент моделей, содержащих этот параметр, и затем упорядочить параметры по этим величинам. На рис. 4 представлена соот-

ветствующая диаграмма, показывающая частоту встречаемости (в процентах) каждого параметра в отобранных моделях. Согласно этой диаграмме, наилучшие восемь параметров – это параметры

1), 3), 6) – 11); при этом частота встречаемости параметров 1), 3), 6), 7) равна 100%. На диаграмме столбец для x_{15} отсутствует, так как x_{15} в этих моделях не встречается.

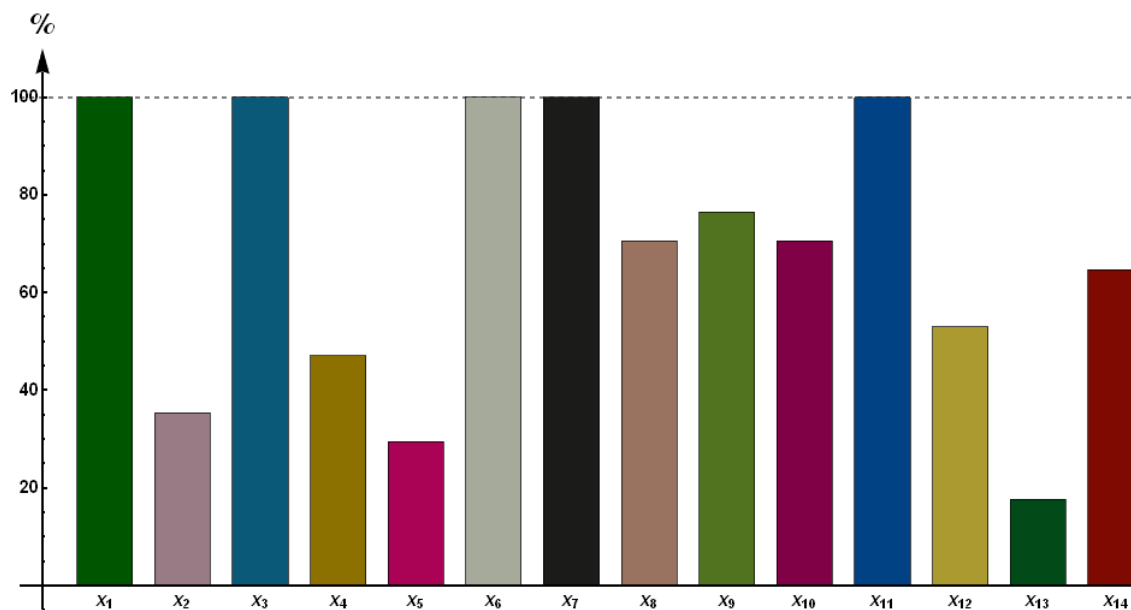


Рис. 4. Частоты встречаемости параметров x_i ($i = 1, 2, \dots, 14$) в наилучших 88 моделях.

Рассчитанные значения pK_a для указанных выше соединений (а) и (б) (3.35 и –3.39, соответственно) не позволяют в достаточной степени объяснить понижение способности к комплексообразованию указанных лигандов, однако квантово-химические расчеты энергии протонирования позволили [7, 8] классифицировать лиганды по их способности протонироваться и, следовательно, координироваться центральными атомами.

Программные средства для построения и анализа моделей связи «структура–свойство»

Для проведения исследований нами использовалась вычислительная программа

Wolfram Mathematica 8. Эта программа позволяет создавать базы данных по химическим структурам и свойствам соединений, модифицировать эти базы и разбивать их на любые части, создавать программы вычисления различных структурных молекулярных параметров для соединений базы, строить модели (линейные и нелинейные) связи «структура–свойство» с любыми параметрами из числа запрограммированных и вычислять статистические характеристики этих моделей, получать различные графические представления результатов исследований (графики, диаграммы и т.д.), осуществлять прогноз свойств соединений по любой построенной модели [9].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Программа фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 гг. (утверждена распоряжением Правительства РФ от 3 декабря 2012 г. № 2237-р). <http://government.ru/gov/results/21805/>
2. Евстратова К.И., Гончарова Н.А., Соломко В.Я. Константы диссоциации слабых органических оснований // Фармация. 1968. Т. 17. С. 33–36.
3. Государственная фармакопея СССР / Глав. ред. М.Д. Машковский. – М.: Медицина, 1968. 1079 с.
4. Станкевич М. И., Станкевич И. В., Зефиоров Н. С. Топологические индексы в органической химии // Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 337–366.
5. Воронцов К.В. Лекции по методам оценивания и выбора моделей. 2007. <http://ccas.ru/voron/download/Modeling.pdf>.
6. Рукк Н.С., Скрыбина А.Ю., Апрышко Г.Н. Поиск потенциальных противоопухолевых комплексных соединений редкоземельных металлов / Тез. докл. на VIII Всерос. научно-практ. конф. «Отечественные противоопухолевые препараты» // Рос. биотерапевт. журн. 2009. Т. 8. № 2. С. 14–15.

7. Rukk N., Shamsiev R., Skvortsova M., Osipov R., Zamalyutin V., Obukhova A. Basic properties of a number of organic ligands. Quantum-chemical calculations and modelling the structure – protonation constant relationships / Book of Abstracts of the XIX Int. Conf. «Mathematics Education». Dubna, January 30 – February 3, 2012. – Dubna, 2012. P. 156.

8. Осипов Р.А., Рукк Н.С., Скворцова М.И., Михайлова Н.А. Исследование связи между структурой органических соединений и значениями их констант кислотности // Сб. трудов XXV Междунар. научной конф. «Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-25» – Волгоград, 29–21 мая 2012 / под ред. А.А. Большакова. – Волгоград: Волгогр. гос. техн. ун-т, 2012. Т. 7. Секция 11. С. 5–8.

9. <http://www.wolfram.com/mathematica/>; <http://vk.com/wolframmathematica>.

ESTIMATION OF PROTONATION ABILITY OF SOME ORGANIC BASES BY THEIR STRUCTURAL FORMULAE

R.A. Osipov, N.S. Rukk, M. I. Skvortsova[@], V.V. Zamalyutin,
A.Yu. Skryabina

M.V. Lomonosov Moscow University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: skvorivan@mail.ru

Searching the quantitative structure–property relationships (QSPR) is one of the most important tasks of the contemporary theoretical chemistry. The models obtained may be used for prognosis of the chemical substances properties on the basis of their structure and for searching compounds with predetermined properties. About 980,000 structure–property linear models have been constructed for parameter $\lg K_a$ (K_a – acidity constant) of a number of organic compounds. Different training and test sets obtained by means of multiple random halving the initial set of compounds have been used to design these models. Molecular descriptors have been selected from some set of topological molecular parameters reflecting different particularities of molecular structures. The Wiener index, the generalized weighted connectivity index, the number of hydrogen atoms, some spectral characteristics of graph, representing molecule, etc. are among these parameters. About 90 the best models have been selected on the basis of some quantitative criterium, characterizing the model precision both on training and test sets. These models have been used for evaluation of $\lg K_a$ for other compounds not included into the initial set of compounds, by calculation of $\lg K_a$ for every model and averaging the results obtained. Besides, the structural particularities possessing the most significant influence on the given property have been derived on the basis of analysis of these models. The computer program Wolfram Mathematica 8 has been used in this work.

Key words: protonation ability, acidity constants; organic bases; structure–property relations; molecular graphs.

ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА МЕТИЛ-трет-БУТИЛОВОГО ЭФИРА

Р.Ю. Тарасенко, ассистент, *Е.В. Бурляева, профессор

кафедра Маркетинга и менеджмента,

*кафедра Информационных технологий МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

e-mail: lenbur@yandex.ru

На основе методологии функционального моделирования построен комплекс моделей в нотации IDEF0, описывающий технологию производства и процедуры контроля качества метил-трет-бутилового эфира.

Ключевые слова: системный анализ, функциональное моделирование, метил-трет-бутиловый эфир.

1. Введение

Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) – один из главных кислородосодержащих высокооктановых компонентов, используемых при получении неэтилированных автомобильных бензинов. Применяется в качестве добавки к моторным топливам, повышающей октановое число бензинов. МТБЭ широко применяется в производстве высокооктановых бензинов, при этом выступает как нетоксичный высокооктановый компонент и как оксигенат (носитель кислорода), способствующий более полному сгоранию топлива и предотвращению коррозии металлов [1]. трет-Бутиловые эфиры значительно более безопасны для окружающей среды и двигателей по сравнению с этиловой жидкостью (тетраэтилсвинцом) или ароматическими углеводородами, которые также используются для повышения октанового числа бензинов. Производство МТБЭ в России увеличивается с каждым годом.

2. Цели и методы функционального моделирования

Одним из методов повышения эффективности управления производством МТБЭ является структуризация и формализация производственных процессов. Результатом функционального моделирования производства является функционально-технологическая модель, которая описывает последовательное преобразование ресурсов в продукцию усилиями различных исполнителей на основе различных регламентирующих документов. Как правило, для построения функционально-технологических моделей используют нотацию IDEF0 [2].

Методология IDEF была разработана в США для описания структуры, параметров и характеристик производственно-технических и организационно-экономических систем. Аббревиатура IDEF расшифровывается как ICAM Definition (описание ICAM) и содержит в себе другую аббревиатуру ICAM (Integrated Computer Aided Manufacturing – интегрированная компьютеризация производства). В России нотация IDEF0 изложена в Рекомендациях по стандартизации Р 50.1.028-2001 [3]. Эти реко-

мендации содержат описание синтаксиса графического языка, используемого в нотации функционального моделирования IDEF0. В рамках этой нотации описание производственного процесса строится в виде иерархической структуры, которая отражает различные уровни абстракции с ограниченным числом компонентов на каждом из уровней. Основным элементом описания является диаграмма, состоящая из функциональных блоков и соединяющих их дуг. Различают 4 роли дуг: интерфейс ввода/вывода, управляющее воздействие и механизм реализации функции. Роль дуги задается ее расположением относительно функционального блока: стрелка, входящая в блок слева, обозначает входной параметр, стрелка, входящая сверху, – управление, стрелка, входящая снизу, – механизм реализации, стрелка, выходящая справа, – выходные параметры. Нотация IDEF0 позволяет удобно описать иерархическую декомпозицию «этап-подэтап» сверху вниз, поскольку обеспечивает пошаговую детализацию диаграмм. Каждый функциональный блок может быть декомпозирован на другой диаграмме.

Проведение функционального моделирования производства с последовательной декомпозицией отдельных этапов позволяет четко регламентировать действия, выполняемые на каждом этапе, используемые материалы и требования к ним, технологическое оборудование, а также процедуры контроля качества.

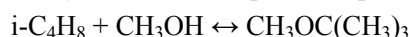
3. Краткое описание производства

Основным сырьем для производства МТБЭ на нефтеперерабатывающих заводах является изобутан-изобутиленовая фракция (ИИФ). Эта фракция получается дегидрированием бутан-изобутановой фракции, которая в свою очередь является одним из продуктов разделения широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) на фракции индивидуальных углеводородов. Выделение индивидуальных углеводородов обеспечивается на действующих нефтехимических комбинатах и НПЗ в ректификационных установках.

Далее осуществляется дегидрирование изобутановой фракции. Изобутановая фракция по-

догревается в печи до температуры 550°C. Из печи перегретые пары изобутилена поступают в нижнюю часть реактора под распределительную решетку. Дегидрирование изобутана проводится при 540-590°C в кипящем слое пылевидного алюмохромового катализатора, циркулирующего в системе реактор-регенератор. Реакция дегидрирования эндотермическая, теплота для реакции подводится с регенерированным горячим катализатором. Завершающей стадией получения изобутан-изобутиленовой фракции является охлаждение водой газа в скруббере: газ попадает на скруббер и последующее отделение воды в сепараторе.

МТБЭ получают в одну стадию, присоединяя метиловый спирт к изобутилену. Синтез МТБЭ в присутствии кислотного катализатора осуществляется путем алкилирования метанола изобутиленом по обратимой реакции:



Реакция протекает в жидкой фазе с выделением тепла. Тепловой эффект реакции составляет 41,8 кДж/моль. Равновесие реакции смещается вправо при повышении давления и снижении температуры. Процесс синтеза МТБЭ ведут при температуре от 50 до 100°C и давлении, необходимом для поддержания реагентов в жидкой фазе. При правильно подобранных режимах побочные реакции можно практически полностью подавить, обеспечив селективность процесса 98% и выше [4].

4. Результаты функционального моделирования

На начальном этапе функционального моделирования процесс производства и поставки МТБЭ рассматривается как единое целое. Исходной информацией для этого процесса явля-

ются планы производства и поставки.

Регламентируют этот единый процесс требования к качеству продукции и управленческие решения, принимаемые менеджментом подразделения. В качестве исполнителей процесса производства и поставки МТБЭ выступает вся организационно-производственная структура подразделения.

Далее на 1-м этапе декомпозиции выделены 4 основных организационно-производственных процесса:

- закупка сырья и материалов,
- разделение на фракции (выделение изобутан-бутановой фракции, ИБФ),
- производство МТБЭ,
- подготовка и сбыт продукции.

На диаграмме, соответствующей этому этапу декомпозиции (уровень А0; рис. 1), каждому из выделенных процессов соответствует функциональный блок. Основные организационно-производственные процессы должны выполняться последовательно, поскольку результат выполнения каждого из этих процессов используется при осуществлении следующего процесса. Так, одним из результатов процесса закупки сырья и материалов является широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ), которая используется в качестве сырья в следующем процессе (на основе этой фракции получают ИИФ).

При выделении основных организационно-производственных процессов детализируются планы производства, для каждого из процессов формируются свои планы. На диаграмме для детализации планов дуга «планы производства и поставки» разветвляется на 4 дуги, каждая из которых является входной для каждого из основных процессов.

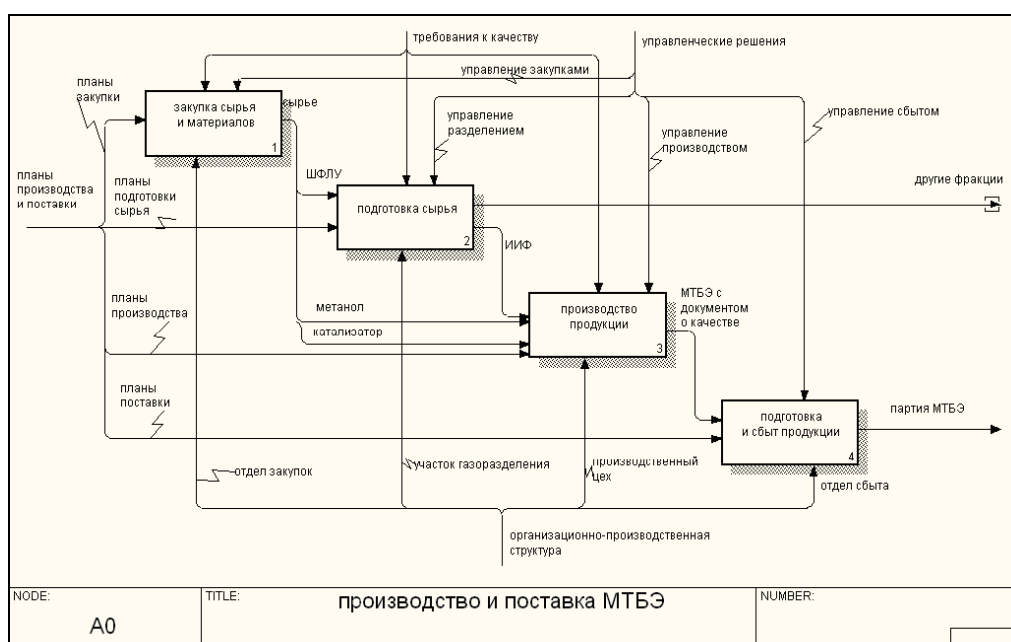


Рис. 1. Диаграмма уровня А0 «Производство и поставка МТБЭ».

Аналогично, детализируются требования к качеству – для процессов закупки сырья, разделения на фракции и производства МТБЭ они различаются, что отображается на диаграмме как разветвление дуги «требования к качеству». Детализируются и управляющие воздействия, для каждого из основных процессов они различны. Дуги, подчиненные дугам «требования к качеству» и «управляющие воздействия», являются дугами с ролью «управление» для функциональных блоков, описывающих основные процессы.

В качестве исполнителей выделяют организационно-производственные подразделения, которые на диаграмме описаны с помощью дуг с ролью «механизм».

Отметим, что помимо дуги «партия МТБЭ», отображающей основной продукт производства, на диаграмме изображена дуга «другие фракции», описывающая продукты, являющиеся результатом процесса «разделение на фракции». Это фракции индивидуальных углеводородов, которые не используются при производстве МТБЭ.

Далее выполняется декомпозиция каждого из основных организационно-производственных процессов.

Так, процесс подготовки сырья, в результате которого из ШФЛУ получают ИИФ, декомпозируется на 2 последовательных процесса: выделение ИБФ и дегидрирование ИБФ. Каждый из этих процессов, в свою очередь, подвергается декомпозиции. Рассмотрим более подробно декомпозицию процесса дегидрирования ИБФ. Результатом декомпозиции является диаграмма уровня А22, представленная на рис. 2. Процесс декомпозируется на 3 последовательных процесса. Результат каждого из этих процессов является сырьем для следующего процесса, что показывают дуги, связывающие выход одного функционального блока со входом другого. Кроме того, из диаграммы на рис. 2 видно, что в процессе дегидрирования используются катализатор и вода. Следует обратить внимание на дуги, описывающие обратные связи – циркуляцию катализатора в реакторе и воды в скруббере. На диаграмме также детализируются аппараты, в которых происходят описываемые технологические процессы. Эти аппараты представлены с помощью дуг с ролью «механизм».

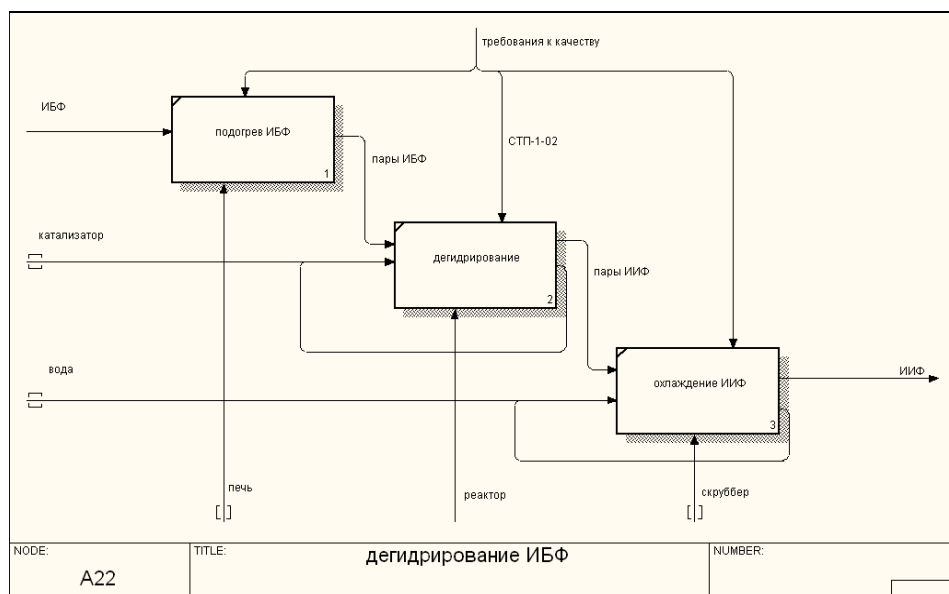


Рис. 2. Диаграмма уровня А22 «Дегидрирование ИБФ».

Центральный процесс «производство продукции» декомпозируется на 4 процесса:

- Синтез МТБЭ
- Выделение МТБЭ
- Контроль качества МТБЭ
- Разделение углеводород-метанольной смеси.

Три первых процесса являются последовательными производственными процессами, а процесс «контроль качества МТБЭ» – контрольным. Диаграмма, описывающая производство, имеет уровень А3 и представлена на рис. 3.

Отметим, что продукты, полученные в результате процесса разделения углеводород-метанольной смеси, возвращаются на вход реактора.

Этот факт описывают дуги «метанол» и «ИИФ», связывающие выходы функционального блока 4 с входами функционального блока 1. Эти дуги задают обратную связь – повторное использование сырья.

При несоответствии установленным требованиям МТБЭ может быть отправлен на доработку, что описывает дуга, ведущая из блока «Контроль качества МТБЭ» (3) на вход предыдущего блока, «Выделение МТБЭ». Эта дуга так же задает обратную связь, но семантика этой связи иная – это повторная обработка некачественной продукции. Если же продукция удовлетворяет установленным требованиям, на полученный МТБЭ оформляют документ о качестве.

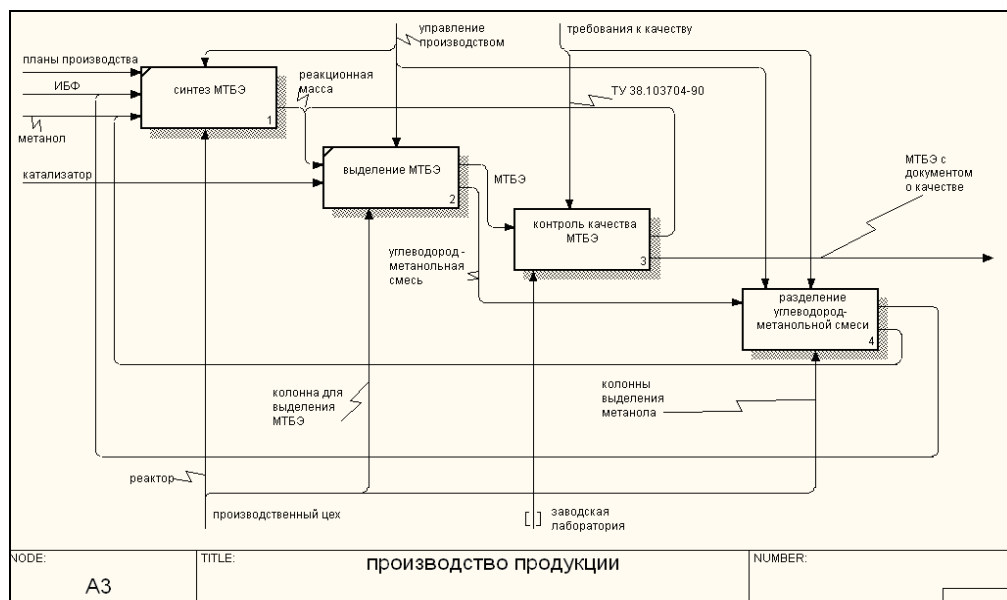


Рис. 3. Диаграмма уровня А3 «Производство продукции».

Функциональный блок «контроль качества МТБЭ» декомпозирован на диаграмме следующего уровня (А33), представленной на рис. 4. Контроль качества МТБЭ состоит из 5 этапов, каждому из которых на диаграмме соответствует функциональный блок. Все этапы контроля качества МТБЭ выполняются в соответствии с ТУ 38.103704-90, поэтому для каждого функционального блока на этой диаграмме задана дуга с ролью «управление» с меткой – номером регламентирующего документа. На вход функционального блока 1, описывающего отбор проб, поступает произведенный на предыдущем этапе МТБЭ, результатом этого процесса является проба МТБЭ. Дуга, описывающая пробу МТБЭ, выходит из функционального блока 1 и

входит в блоки 2 и 3. Функциональный блок 2 описывает контроль внешнего вида и наличия механических примесей в пробе МТБЭ. Контроль осуществляется визуально, что описано на диаграмме с помощью дуги с ролью «механизм». Функциональные блоки 3 и 4 описывают контроль состава пробы МТБЭ. Контроль осуществляется путем получения хроматограммы и ее последующего анализа. Результаты контроля являются основанием для оформления документа о качестве. Этот процесс описан с помощью функционального блока 5, входными для этого блока являются дуги, описывающие результаты визуального контроля и результаты анализа хроматограммы. Выходит из этого блока дуга, описывающая документ о качестве.

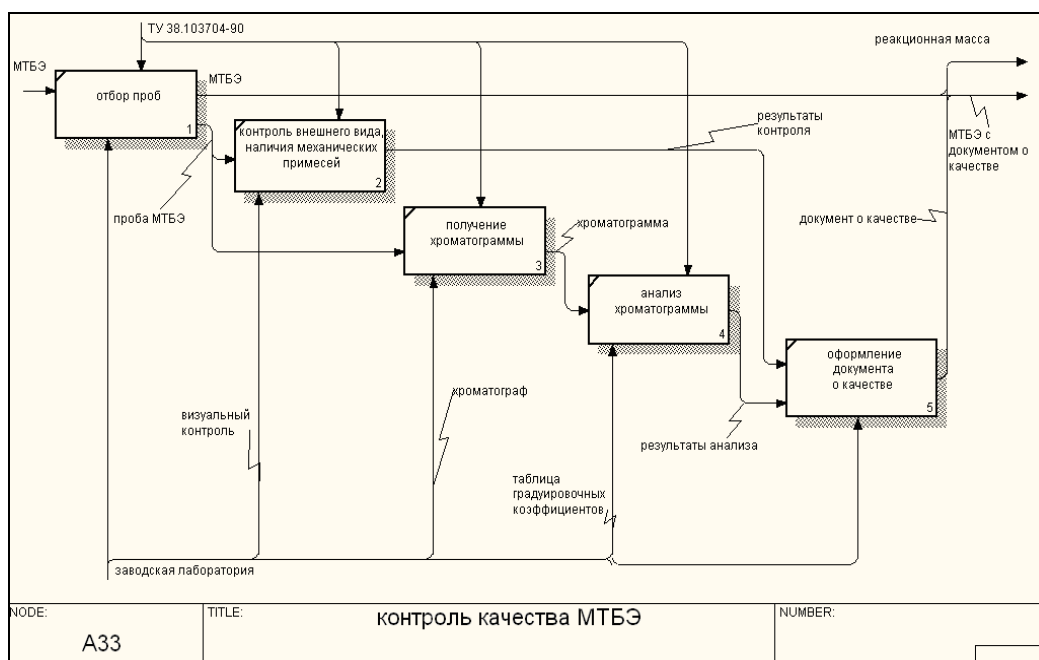


Рис. 4. Диаграмма уровня А3 «Контроль качества МТБЭ».

Итоговая иерархическая структура, описывающая все этапы декомпозиции технологии производства ФС, представляет собой дерево.

На рис. 5 приведены первые 3 уровня иерархии декомпозиции.

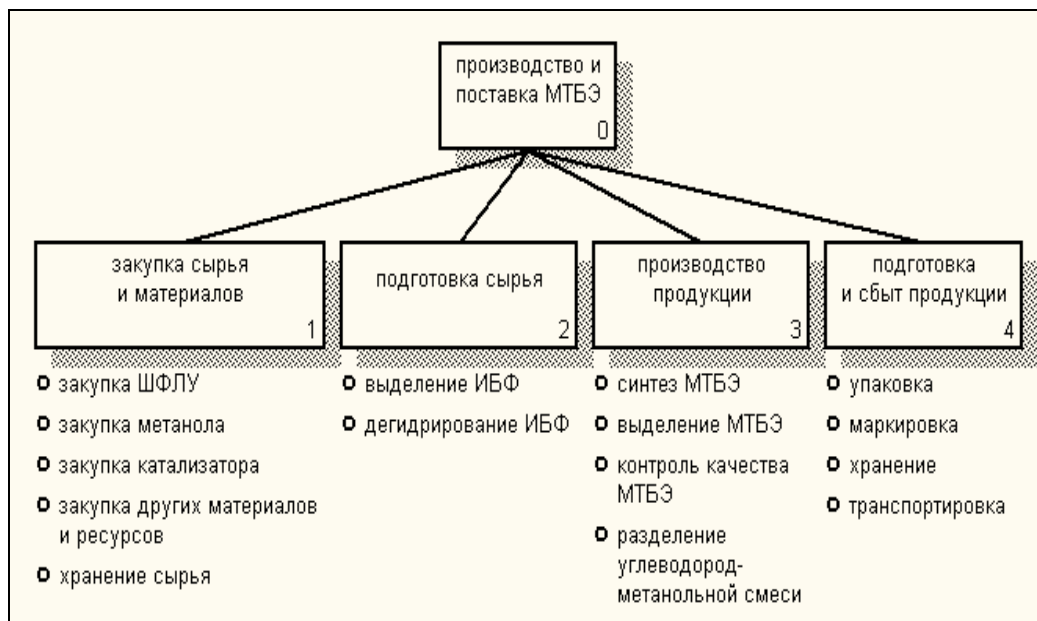


Рис. 5. Иерархическая диаграмма, описывающая первые 3 уровня декомпозиции.

5. Выводы

Построенная в нотации IDEF0 функционально-технологическая модель производства метил-трет-бутилового эфира обеспечивает структуризацию и формализацию процессов

производства, контроля качества и управления. Разработка функционально-технологической модели является одним из методов повышения эффективности управления производством.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Емельянов В.У. Проблемы производства отечественных автомобильных бензинов и пути их решения // Мир нефтепродуктов. 2010. № 3. С. 10–13.
2. Бурляева Е.В., Колыбанов К.Ю., Панова С.А. Информационная поддержка систем принятия решений на производственных предприятиях химического профиля. – М.: Изд-во МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2013. 196 с.
3. Рекомендации по стандартизации. Информационные технологии поддержки жизненного цикла продукции. Методология функционального моделирования. Госстандарт России. – М.: Изд-во стандартов. 2001.
4. ТУ 38.103704-90. Эфир метил-трет-бутиловый (МТБЭ). Технические условия.
5. Тарасенко Р.Ю., Панова С.А. Интеграция систем управления качеством, охраны здоровья и безопасности персонала и охраны окружающей природной среды на химических предприятиях как основа решения системной проблемы развития химического комплекса // Интеграл. 2012. № 2 (64). С. 14–15.

FUNCTIONAL SIMULATION OF PRODUCTION OF METHYL TERTIARY BUTYL ETHER

R.Yu. Tarasenko, E.V. Burlyayeva[@]

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: lenbur@yandex.ru

On the basis of functional modeling methodology a complex of models in IDEF0 notation was created. It describes the production technology and quality control procedure for methyl tertiary butyl ether manufacturing.

Key words: system analysis, functional modeling, methyl tertiary butyl ether.

ПАМЯТИ РИМЫ ПОРФИРЬЕВНЫ ЕВСТИГНЕЕВОЙ



Прошло 10 лет, как ушла из жизни Рима Порфирьевна Евстигнеева – доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, выдающийся ученый и талантливый педагог, внесший огромный вклад в развитие научного, учебно-методического и воспитательного процессов нашего вуза.

Р.П. Евстигнеева родилась в г. Егорьевск Московской области в 1925 году. После окончания школы вся ее сознательная жизнь была тесно связана с МИТХТ, который она окончила в 1947 году и затем в течение более полувека работала преподавателем, пройдя путь от ассистента до профессора и заведующего кафедрой ХТБАС. Ближайшая помощница профессора Н.А. Преображенского, она в 1960-е годы активно участвовала в становлении нового научного направления кафедры в области природных биологически активных веществ. В этот период на кафедре была реализована исключительно плодотворная идея объединения научного и учебного процессов с вовлечением студентов в серьезные научные исследования кафедры с последующим их внедрением в промышленное производство. В 1968 году Р.П. Евстигнеева возглавила кафедру ХТБАС и оставалась на этом посту свыше 20 лет. В эти годы получили свое дальнейшее развитие исследования в области липидов, нуклеиновых кислот, углеводов, пептидов, хромопротеидов, различных типов

порфиринов и направленных средств доставки лекарственных соединений. При активном участии Р.П. Евстигнеевой была создана технология производства витамина Е, налажено производство витамина К₃, кардиолипина, цитохрома с, лекарственных препаратов арахидена, биополиена, арахидоновой кислоты и ряда других биологически активных веществ.

В 1976 году Р.П. Евстигнеева была избрана членом-корреспондентом Академии наук СССР, а в 1985 году, совместно с рядом сотрудников кафедры, она была удостоена Государственной премии СССР.

Р.П. Евстигнеева – автор и соавтор свыше 1000 публикаций в отечественных и зарубежных журналах, более 150 авторских свидетельств, 6 учебников и монографий. Под ее руководством подготовлено свыше 100 кандидатов химических наук и 5 докторских диссертаций; многие ее ученики и сейчас продолжают работать в различных институтах страны и за рубежом.

Светлую память о Риме Порфирьевне Евстигнеевой навсегда сохраняют ее многочисленные и благодарные ученики.

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова (МИТХТ), ныне Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова.

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора (кандидата) наук.

● К публикации принимаются материалы на русском и английском языке, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по следующим разделам:

- Теоретические основы химической технологии
- Химия и технология органических веществ
- Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- Химия и технология неорганических материалов
- Математические методы и информационные технологии в химии и химической технологии
- Эколого-экономические проблемы химических технологий.

● Правила для авторов размещены на сайтах: www.mitht.ru/vestnik; www.finechemtech.com, а также в выпуске № 1 за 2013 г.

● Электронные версии статей выходят с февраля 2006 г.

● Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.

● Плата за публикации не взимается.

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.

Подписано в печать 25.10.2013 г.
Уч.-изд. листов 17,5

Формат 60×84/8
Тираж 500 экз.

Печать цифровая
Заказ 111

Отпечатано с оригинал-макета в типографии ООО «Генезис».
119571, Москва, пр. Вернадского, 86. Тел.: +7(495)434-83-55. www.copycentr.ru