

УДК 502/504:669:541.1:51.001.57

В. Б. КОЛЬЦОВФедеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Московский государственный институт электронной техники (технический университет)»**А. Я. ПОТЕМКИН**Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Московский авиационный институт (государственный технический университет)»**Н. А. КОНОПЛИН, Т. М. СОШНИНА, В. Л. ПРИЩЕП**Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Московский государственный университет природообустройства»**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ – СОВРЕМЕННЫЙ ПУТЬ
СОЗДАНИЯ НОВЫХ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ**

Разработанная методология базируется на решении задачи комплексного использования информации об основных физических свойствах атомов или ионов при описании характера и результатов межатомного взаимодействия различных по природе химической связи веществ. Применение данной методологии позволит значительно сократить количество экспериментов, проводимых с целью получения новых материалов с заданными физическими свойствами.

Физические свойства атомов, поверхностное натяжение, неполяризованные ионные радиусы, эффективный заряд атомов.

The developed methodology is based on the problem solution of complex usage of information on the basic physical properties of atoms or ions when describing the character and results of atomic interaction of different according to the nature of linkage of substances. Application of the given methodology will allow reducing significantly the number of experiments carried out with the aim of obtaining new materials of the given physical properties.

Physical properties of atoms, surface tension, non-polar ion radiuses, efficient charge of atoms.

Ускорение промышленного развития сопряжено с энергетическими, сырьевыми и экологическими проблемами, а также с появившимися возможностями интенсификации и совмещения технологических процессов, оптимизации проектирования, управления аппаратурой и реализацией ряда новых технологий. Серьезной проблемой является очень низкий коэффициент использования природного сырья. Особенно неприглядная картина в смысле энергосбережения и экологии ресурсов наблюдается при производстве новых перспективных материалов со специальными свойствами, необходимыми для улучшения жизнедеятельности человека.

Как известно, к созданию новых материалов с заданными физико-

химическими свойствами для различных отраслей науки и техники человечество идет методом проб и ошибок, потребляя при этом сам материал, расходуя энергию на проведение того или иного технологического процесса (как правило, эти затраты не являются оптимальными).

Оценка достоверности экспериментальных данных исследования физико-химических свойств различных веществ и разработка новых перспективных материалов основывается на надежности методики их получения, на чистоте используемого материала и проводится по статистическим признакам. В этой связи, по мнению авторов, необходимо обобщение имеющегося экспериментального материала на основе

периодического закона Д.И. Менделеева, современное развитие которого базируется на методе численного моделирования процессов межатомного взаимодействия различных веществ. Данная методология разработана в трудах Э. В. Приходько, В. М. Глазова и В. Б. Кольцова [1–9] и представляет собой оригинальное решение проблемы комплексного использования информации об основных свойствах атомов и ионов при описании характера и результатов межатомного взаимодействия в веществах различной химической природы. В качестве составной части она предусматривает расчет эффективных зарядов и радиусов взаимодействующих атомов или ионов в зависимости от длин связей и физико-химических свойств реагентов. Информация об этих свойствах закодирована в индивидуальном для атомов каждого элемента сочетании коэффициентов уравнений системы неполяризованных ионных радиусов (СНИР) [2–4].

Система неполяризованных ионных радиусов (СНИР). Обобщающее значение периодического закона – основы для оценки достоверности и прогнозирования свойств атомов простых и сложных веществ – заключена в самой форме Периодической системы элементов Менделеева, в которой каждый элемент может рассматриваться как член группы электронных аналогов (по вертикали) и как представитель ряда (по горизонтали). Это фундаментальное положение явилось для автора работ [2–4] отправным моментом при разработке и применении «жестких схем» взаимосвязи физико-химических свойств простых веществ с особенностями строения их электронных оболочек. Принцип построения вытекает из обязательной симметричности схем взаимосвязи между физико-химическими свойствами атомов простых веществ и параметрами их электронного строения, поскольку эта симметричность является необходимым условием для математического описания (наличие общих точек пересечения прямых изменения

свойств элементов в зависимости от параметров электронного строения как по периоду, так и по группе элементов аналогов). В данном случае речь идет не о статистической обработке опытных данных или интерпретации их на основе какой-либо физической модели, а о решении методом последовательных приближений вариационной задачи с большим числом переменных величин и неопределенностью их соотношений. Это привело к необходимости подразделения элементов периодической системы на пять групп, которые включают в себя элементы, родственные по электронному строению (в соответствии со сходностью в строении внешних электронных оболочек):

I группа – элементы $I^A - III^A$ подгрупп малых периодов;

II группа – элементы аналоги ряда $K - Cr$;

III группа – остальные переходные металлы;

IV группа – элементы $I^B - VII^B$ подгрупп;

V группа – элементы $IV^B - VII^B$ подгрупп.

К решению данной задачи автор работ [2–4] подошел, основываясь на системе неполяризованных ионных радиусов. Принципиальное значение этой системы для описания физико-химических свойств элементов и сложных соединений, образованных ими, было предсказано Б. В. Некрасовым и Н. Н. Сиротой [10, 11].

Представление о неполяризованных ионных (атомных) радиусах вытекает из анализа радиального распределения электронной плотности.

Применение СНИР для анализа физических свойств простых жидкостей. В качестве примера авторами статьи был проанализирован такой трудноизмеряемый параметр, как коэффициент поверхностного натяжения простых жидкостей. В основу рассмотрения был положен принцип одновременной принадлежности данного элемента соответствующей подгруппе и ряду. По аналогии с приемом

рассмотрения свойств атомов на основе системы неполяризованных ионных радиусов методом последовательных приближений решалась вариационная задача с большим числом переменных и неопределенностью их соотношения [2–4]. Для каждой выделенной группы элементов Периодической системы элементов Менделеева были построены самосогласованные схемы взаимосвязи величины поверхностного натяжения и универсального параметра $tg \alpha$, а также других физико-химических свойств простых жидкостей – атомного объема и атомной массы.

Самосогласованная схема взаимосвязи поверхностного натяжения $\sigma_{ж.п}$ от атомного объема представлена на рис.1.

Решения были получены в графическом виде и представляют собой комплекс взаимосвязанных «жестких схем» [12], описывающих изменение свойств элементов – полных электронных аналогов и соседей по ряду. (Отметим, что ни одна координата точки представленных зависимостей не может быть изменена без нарушения симметричности диаграмм взаимосвязи между выбранными параметрами).

Отмеченные симметричности в наличии точек пересечения прямых, соединяющих элементы соответствующих рядов или подгрупп, свидетельствуют о наличии фундаментальной взаимосвязи между коэффициентами поверхностного натяжения и анализируемым параметром, запрограммированным в строении электронных оболочек атомов, и последовательном их изменении по соответствующим направлениям Периодической системы элементов Менделеева. Кроме того, этот факт указывает на возможность обобщенного математического описания взаимосвязи коэффициента поверхностного натяжения $\sigma_{ж.п}$ с физико-химическими характеристиками простых тел, так как с математической точки зрения данная диаграмма представляет собой два пучка прямых, выходящих из общих точек. Следует также отметить, что точные формулы взаимосвязи между

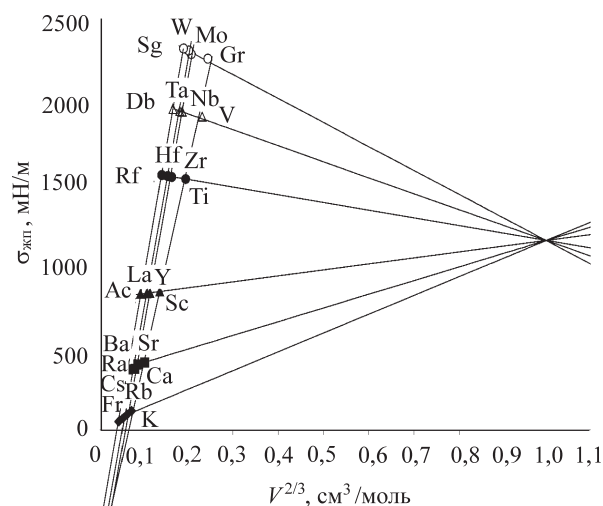


Рис. 1. Самосогласованная схема взаимосвязи поверхностного натяжения и атомного объема (каждый тип точек соответствует отдельной линии взаимосвязи)

физико-химическими свойствами, как правило, громоздки и в ряде случаев анализ физического смысла затруднен, вследствие чего графическое представление явно предпочтительнее.

Кроме того, включение значений физико-химических свойств простых жидкостей позволит оценить их достоверность с качеством иных позиций. При рассмотрении полученных зависимостей можно сделать вывод, что они достаточно точно описывают экспериментальные данные по коэффициенту поверхностного натяжения. Такая точность в сочетании с симметричностью «жестких схем» взаимосвязи позволяет прогнозировать свойства тех веществ, для которых они неизвестны. В частности, с помощью жестких схем взаимосвязи авторами установлены значения поверхностного натяжения для таких элементов, как франций, бор, углерод, астат и некоторых других, экспериментальные данные для которых в жидкой фазе отсутствуют. В таблице приведены рекомендуемые значения поверхностного натяжения некоторых простых жидкостей вблизи точки плавления в сравнении с экспериментальными значениями по данным различных авторов [13–15].

На рис. 2 приведены зависимости поверхностного натяжения щелочных металлов через равные температурные интервалы ΔT после точек плавления,

которые представляют собой пучок прямых, выходящих из одной точки.

Данное обстоятельство очень примечательно, так как позволяет сделать вывод, что учет какого-либо внешнего воздействия (в данном случае температуры) приводит к повороту прямых существующей зависи-

мости вокруг общей точки пересечения на строго определенный угол, в соответствии с которым любое физико-химическое свойство изменится на определенную величину, которая запрограммирована в строении электронных оболочек атомов полных электронных аналогов.

Неполяризованные ионные радиусы, универсальный параметр $\text{tg } \alpha$ и поверхностное натяжение простых жидкостей вблизи точки плавления в сравнении с экспериментальными данными

Z	Me	$r_i, \text{ \AA}$	$\text{Tg } \alpha$	$\sigma_{\text{жп}}, \text{ мН/м}$			
				[13]	[14]	[15]	Данная работа
3	Li	1,57	0,360	404	398	399	389,0
5	B	0,91	0,198	–	1060	1060	1198,0
6	C	0,51	0,118	–	–	–	1000,0
10	Ne	1,60	0,150	–	–	–	0,7
13	Al	1,47	0,156	867	914	871	912,0
14	Si	0,93	0,091	827	860	775	724,4
32	Ge	1,09	0,080	587	600	607	660,7
34	Se	1,35	0,088	103	106	103(109)	100,0
35	Br	1,61	0,094	–	44,1	–	51,3
49	In	1,66	0,106	555	559	556	560,0
50	Sn	1,35	0,073	570	554	561,6	602,6
81	Tl	1,71	0,085	461	490	459	490,0
82	Pb	1,53	0,067	462	480	457	549,5
87	Fr	–	0,169	–	–	–	50,9
88	Ra	–	0,107	–	–	–	364,6
89	Ac	–	0,064	–	–	–	818,8
104	Rf	–	0,066	–	–	–	1534,1
105	Db	–	0,055	–	–	–	1931,5
106	Sg	–	0,048	–	–	–	2295,8

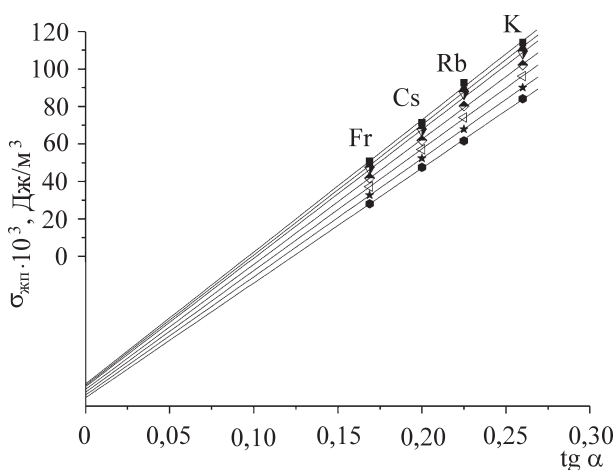


Рис. 2. Зависимости коэффициента поверхностного натяжения от универсального параметра $\text{tg } \alpha$, полученные через равные температурные интервалы ΔT после точек плавления: $\blacksquare \Delta T = 0$; $\blacktriangle \Delta T = 50$; $\blacktriangledown \Delta T = 100$; $\blacklozenge \Delta T = 200$; $\blacktriangle \Delta T = 300$; $\blackstar \Delta T = 400$; $\bullet \Delta T = 500$

Из данных зависимостей рис. 2 получена температурная зависимость поверхностного натяжения жидкого франция, которая подобна температурным зависимостям поверхностного натяжения калия, рубидия и цезия и описывается следующим уравнением: $\sigma = (-0,04582 \pm 6,9 \cdot 10^{-7})T + (64,2559 \pm 3,5 \cdot 10^{-4})$.

Выводы

Разработана методология, которая базируется на решении задачи комплексного использования информации об основных свойствах атомов или ионов при описании характера межатомного взаимодействия в различных по природе химической связи веществах. Использование этой методологии

позволит решить многие задачи современного материаловедения, требующие системного подхода в анализе свойств как исходных, так и получаемых материалов. Данный подход особенно актуален при описании процессов нанотехнологий, так как в их основе лежит описание элементарного акта межатомного взаимодействия.

1. **Приходько Э. В.** Система неполяризованных ионных радиусов и ее использование для анализа электронного строения и свойств веществ. – Киев: Наукова Думка, 1973. – 62 с.

2. **Приходько Э. В.** Металлохимия комплексного легирования. – М.: Металлургия, 1983. – 184 с.

3. **Приходько Э. В.** Металлохимия многокомпонентных систем. – М.: Металлургия, 1995. – 320 с.

4. **Приходько Э. В.** Эффективность комплексного легирования сталей и сплавов. – Киев: Наукова Думка, 1995. – 292 с.

5. **Регель А. Р., Глазов В. М.** Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. – М.: Наука, 1978. – 309 с.

6. **Регель А. Р., Глазов В. М.** Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. – М.: Наука, 1980. – 242 с.

7. **Potemkin A. Ya., Koltsov V. B., Vahromееva M. G.** Thermodynamic aspects of the increased thermal stability of silicon by doping with transition or Rare-earth metals // Chemical Monthly. – 2005. – P. 1876–1883.

8. **Koltsov A. V., Prihodko E. V., Pashinkin A. S., Koltsov V.B.** Physicochemical Modeling of Solid-Liquid interfacial phenomena // Chemical Monthly. – 2006. – P. 693–701.

9. **Koltsov A. V., Prihod'ko E. V., Vassiliev V. P., Koltsov V. B.** The application of non-polarised ionic radii system for the description of the physicochemical properties of solid, liquids and their interfaces. – 2005. – P. 181–188.

10. **Некрасов Б. В.** Основы общей химии: в 2 т. – Т. 1. – М.: Химия, 1973. – 946 с.

11. **Сирота Н. Н., Шелег А. У.** Распределение электронной плотности в сером олове и диамагнитная восприимчивость // ДАН СССР. – Т. 147. – № 6. – 1962. – С. 1344–1346.

12. **Глазов В. М., Кольцов В. Б.** Взаимосвязь барического коэффициента критических плавления с характеристиками прочности межатомных связей простых тел / ЖФХ. – 1979. – № 7. – С. 1666–1669.

13. **Eustathopoulos N, Nicholas M., Drevet B.** Wettability at high temperatures. – Oxford: Pergamon, 1999. – V. 3. – 420 p.

14. **Самсонов Г. В.** Физико-химические свойства элементов. – Киев: Наукова Думка, 1963. – 807 с.

15. **Keen V. I.** International materials Reviews. – 1993. – V. 38. – № 4. – P. 157–192.

Материал поступил в редакцию 19.04.10.

Кольцов Владимир Борисович, доктор химических наук, профессор

E-mail: Kolsov_v_b@mail.ru

Потемкин Александр Яковлевич, доктор химических наук, профессор

Коноплин Николай Александрович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Физика»

E-mail: Konoplin_nik@mail.ru

Сошнина Татьяна Михайловна, доцент кафедры «Физика»

Тел. 8 (495) 976-21-89

Прищеп Вера Леонидовна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Физика»

Тел. 8 (495) 976-21-89