

# АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СВЯЗЕЙ ПО СПЕКТРУ АТОМОВ АЗОТА В ЦЕЛЯХ ОПТИМИЗАЦИИ СИНТЕЗА МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

ГУСЕВ Валерий Павлович, ООО «АЛАН»

ШКРАБАК Владимир Степанович, Санкт-Петербургский государственный аграрный университет

ОРЛОВ Павел Сергеевич, Ярославская государственная сельскохозяйственная академия

ШКРАБАК Роман Владимирович, Санкт-Петербургский государственный аграрный университет

*Предложенная авторами модель строения кристаллической решетки учитывает наличие коротких и длинных диагональных связей, проходящих по граням и через центр элементарного куба. Описан механизм распределения энергии между двумя и тремя валентными электронами атома N в основном и возбужденном состояниях. Показано, что оптический спектр атома N зеркально отображен на множестве энергий терма  $2p^2$ , названной авторами спектральной памятью атома азота. Впервые описан механизм «триггер возбуждения» атомов N. По оптическому спектру атомов N определены энергии фазовых переходов ГЦК→ГПУ; твердой→жидкой фазы ГПУ; точек кипения и плавления. Погрешность расчета температур фазовых переходов  $\pm 3,3\%$ , а плотности в точках кипения и плавления не более  $\pm 1\%$ .*

86

АГРАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

6  
2020

**Введение.** Агропромышленный комплекс (АПК) страны – потребитель и один из важнейших поставщиков органических удобрений. Применение минеральных удобрений – неорганических соединений, содержащих необходимые для растений элементы питания в виде различных минеральных солей – один из основных приемов интенсивного земледелия. Правильное использование минеральных удобрений дает до 30–70 % повышения урожайности, улучшая качество продукции и повышая плодородие почв. Производство минеральных удобрений в РФ в период с 2015 по 2017 г. росло в среднем на 5,3 % в год, и в 2018 г. достигло 22,9 млн т д. в. Минеральные удобрения в сельском хозяйстве применяются для обогащения почвы и непосредственной подкормки растений в период их посадки и вегетации в виде моноудобрения и в составе полиминеральных смесей. Они также широко применимы во многих отраслях промышленности в качестве химреагентов и составляющих при формировании смесей, в частности, в нефтехимической промышленности, в деревообработке, в стройиндустрии, в производстве медикаментов и бытовой химии.

Преимущество минеральных удобрений заключается в высокой концентрации элементов питания. Поэтому минеральных удобрений на единицу площади нужно намного меньше по сравнению с органикой, и вносить их гораздо легче. Другое преимущество – зная точное содержание элементов питания в различных минеральных удобрениях (оно указано на упаковке), можно управлять не только урожайностью, но и качеством выращенной продукции.

Достоинства органических удобрений значительны: их применение увеличивает содержание

гумуса в почве; улучшает физические свойства почвы: становясь более рыхлой, почва хорошо пропускает влагу, воздух и тепло, облегчая, проникновение корней; органические удобрения активизируют почвенные организмы, в органических удобрениях содержится, как правило, гораздо больше макро- и микроэлементов, а также физиологически активных веществ, чем в любом сложном минеральном удобрении.

Имеется возможность применения органоминеральных гуминовых удобрений из гуматосодержащих природных материалов – торфа, сапропеля, бурого угля и горючих сланцев. Ежегодно выпускается более 20 модификаций лигногумата в объемах, достаточных для обработки 15 млн га. По оценке «Инфомайн», мировое производство гуминовых удобрений из бурых углей составляет порядка 20 тыс. т при добыче бурых углей на уровне 20 млрд т в год.

Химические процессы по получению удобрений за прошедшие полтора века отработаны, дешевого сырья для производства гуминовых удобрений хватит еще лет на 100 без снижения добычи бурых углей (не считая торфа и сапропеля), в то время как синтез белков и углеводов на корм животных приобретет все большую популярность. Впервые непредельные углеводороды без запаха и привкусов, полученных при перегонке нефти, во время Великой отечественной войны предполагалось применять при выпечке хлеба для смазки форм. В 70-х гг. прошлого века были получены нефтяные ростовые вещества на основе натриевых солей нефтяных кислот для производства удобрений для технических культур. Как видно, проблема нуждается в углубленном изучении и, прежде всего, теоретическом.

**Методика исследований.** Методикой предусматривалось изучение и описание распределения энергии между двумя и тремя валентными электронами атома азота в основном и возбужденном состояниях, что позволило авторам предложить модель строения кристаллической решетки, учитывающей наличие коротких и длинных диагональных связей, проходящих по граням и через центр элементарного куба; выяснить, что короткие связи (по ребрам куба) определяют прочность кристалла на сжатие, а утрата длинной связи свидетельствует о переходе кристалла в жидкость.

**Результаты исследований.** Для описания и анализа параметров структур гранецентрированных кубических (ГЦК) и гексогональных плотноупакованных (ГПУ) решеток молекулярного азота, точек кипения и плавления, температуры и плотности в точках фазовых переходов, определения энергий связей и длин элементов в структурах азота по основным спектральным переходам атома азота [7, 9] (рис. 1), представлены функции, отображающие множество энергий возбужденных уровней атома на множествах метрики его пространства и механизм самовозбуждения атомов, формирующих молекулярные связи в континууме молекулярного азота.

Известен спектр, структура молекулярного азота при  $T \rightarrow 0$  К – решетки ГЦК ( $-N_2$ ), при  $T=35$  К –  $\alpha - N_2 \rightarrow \beta - N_2$ , – фазовый переход  $N_2$  в кристаллическую решетку ГПУ, точки кипения и плавления, температура и плотность вещества на фазовых переходах, энергии связи и длины элементов структур.  $N_2$  – бесцветный газ, при комнатной температуре практически не реакционноспособен, образует огромное количество неорганических и органических соединений, используется в производстве удобрений, кислот, нитросоединений и пластмасс [17], входит в состав белков, в том числе химически синтезируемых. Каждый атом ГЦК генерирует молекулярные связи на трех ребрах куба, трех полудиagonalях граней и одной диагонали куба, проходящей через центр ГЦК. Эти молекулярные связи имеют разные пространственно-энергетические характеристики. Так как длина молекулярной связи – два радиуса образующих ее радиусов атомов, поэтому для реализации трех видов молекулярных связей атом (узел) ГЦК генерирует три разных радиуса [5].

Носители зарядов в атомах – элементарные заряды электронов и позитронов ( $\pm e$ ), поэтому заряды ионов определяют лишь числа натурального ряда. Причина отсутствия дробных зарядов ионов – наличие в пространстве атомов поверхностей, заряд ядра на которых дискретно меняется на  $e$  – это поверхности термов ионизации атома. В кулоновском поле ядра энергия электрона пропорциональна заряду терма ионизации атома, в поле которого он

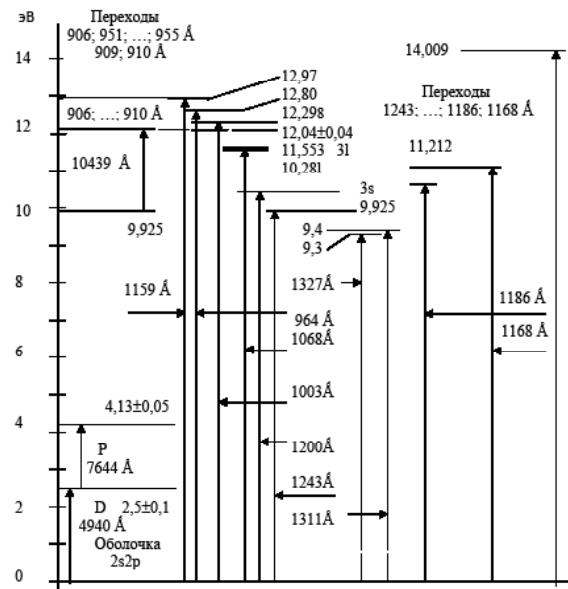


Рис. 1. Спектр атома азота

находится. Первый от ядра электрон атома N (терм  $1s^1$ ) связан энергией  $U_1=666,88$  и  $667,05$  эВ [14, 16]. Кулоновская энергия электрона 2 на терме  $1s^2$  атома N равна  $E_{02}=666,9 \cdot (Z-1)/Z=571,6$  эВ, ее табличная величина  $U_2=551,9$  эВ [14]. Разность  $E_{02}-U_2=w_{12}(Z)$  – энергия взаимодействия электронов [7],  $w_{1,2}(7)_2 = -19,5$  эВ уменьшает кулоновскую энергию атома. В возбужденном атоме модуль  $w_{1,2}$  уменьшается, а кулоновская энергия атома увеличивается на величину изменения  $\Delta w_{1,2}$ .

По Вихману, электрон – бинарная система, энергия его массы покоя равна:  $m=m_e+m_i$ , где  $m_e$  и  $m_i$  – электромагнитная компонента массы и энергия внутренней массы электрона,  $m_i \gg m_e$  [2]. Если  $m_e$  – электромагнитная энергия витка тока, то взаимодействие электронов в атоме – это взаимодействие витков тока. Знак энергии взаимодействия витков зависит от направления протекающих в них токов: при совпадении направлений энергия положительна, при несовпадении отрицательна.

По Гейзенбергу множество координат электрона с энергией  $U$  в атоме описывает выражение  $\Delta p \cdot \Delta x \approx \hbar$ , где  $\Delta p$  и  $\Delta x$  – изменение импульса и координат электрона, а  $p = (2m \cdot U)\sqrt{2}$  [11]. Масса  $m_i$  электрона с равной вероятностью может находиться в любой точке объема или поверхности сферы с радиусом  $\Delta X = \hbar (2m \cdot U)\sqrt{2}$ . В размерности  $m$  и  $\hbar$  в СИ, энергии в эВ координаты  $m_i$  электрона [Å] описывает алгоритм:

$$\Delta X = 1,951994 \cdot 10^{-8} / \sqrt{U} \quad (1)$$

Если  $U=13,60$  эВ, то  $\Delta x=0,5292$  – радиус сферической  $1s$ -орбитали атома водорода. Подстановка в (1)  $U_1$  и  $E_{02}$  определяет радиусы термов  $1s^1$  и  $1s^2$  атома; из отношения  $R2/R1 = \sqrt{Z/(Z-1)}$ ,  $R1=0,529/Z$  Å. При  $R1=1$ , среднегеомет-





рический радиус терма  $1s$  в атоме  $Z$  равен:  
 $R(1s) = \sqrt{[(1-Z)/(Z-1)]} \cdot R_2 = \sqrt{X/(Z-1)}$ .

В атоме  $N$  он равен:

$$R(1s_N) = \sqrt{7/6} = 1,08 \cdot R_1 = 1,08 \cdot 0,529 / 7 \text{ \AA}$$

Радиус оболочки  $n=2$  в атоме  $N$  – четыре радиуса  $H$ . Бора. В атоме  $N$  нижняя граница оболочки  $n=2$  (терм  $2s^1$ ) удалена от ядра (1) на расстояние  $R_3 = 4\sqrt{Z(Z-2)}$ . Радиус  $R_3$  определяет кулоновскую энергию ядра на внутренней стороне поверхности терма  $2s^1$  атома  $N$  116,7 эВ. Дискретное изменение заряда уменьшает поток электромагнитной энергии ядра на внешней стороне поверхности терма  $2s^1$ :

$$E_03 = 116,7 \cdot (Z-2)/(Z-1) = 97,2 \text{ эВ}$$

Табличное значение энергии связи электрона 3 в атоме  $N$   $U_3 = 97,9$  эВ [5]. Энергия взаимодействия электронов 2 и 3 в атоме  $N$  положительна и равна  $w_{23} = U_2 - E_03 = 0,7$  эВ и стягивает оболочки  $n=1$  и 2 в атоме. Энергии 97,9 эВ необходимо и достаточно для связи всех электронов оболочки  $n=2$  в атоме  $N$ . В основном состоянии атома  $N$  энергия 97,9 эВ делится между пятью электронами оболочки  $n=2$ , которые находятся на пяти термах ионизации атома с энергиями:

$$\begin{aligned} & 97,88_{19,51} \cdot (4/5) \cdot 78,12^{-0,85} = 77,46_{19,37} \times \\ & \times (3/4) \cdot 58,1^{-10,7} = 47,45_{15,81} \cdot (2/3) \cdot 31,63^{-2,03} = \\ & = 9,60_{14,80} \cdot 14,80^{-0,27} = 14,53. \end{aligned} \quad (2)$$

В (2) после знака равенства расположена табличная энергия ионизации атома на термах:  $2s^2$ ,  $2p^1$ ,  $2p^2$  и  $2p^3$ . Дроби – коэффициенты уменьшения потока энергии ядра при дискретном изменении заряда на поверхности термов. Перед знаком равенства расположена кулоновская энергия терма, ее верхний индекс – потери кулоновской энергии атома при дискретном изменении заряда. Нижний индекс – реальная энергия электрона в основном состоянии атома, энергии электронов 3, 4, 5, 6 и 7 равны:  $2s^1 - 19,51$  эВ;  $2s^2 - 19,37$  эВ;  $2p^1 - 15,81$  эВ;  $2p^2 - 14,80$  эВ;  $2p^3 - 14,53$  эВ. Их суммарная энергия  $84,03 < 97,9$  эВ, суммарные потери кулоновской энергии – 13,85 эВ.

Входящий поток электромагнитной энергии на оболочке  $n=2$  атома  $N$  равен  $84,03 + 13,85 = 97,88$  эВ.

Процесс ионизации атома рассмотрим, двигаясь вдоль соотношения (2) справа налево. Множество энергий внешнего поля определяется множеством энергий спектральных переходов атома  $N$ . В возбужденном атоме собственная энергия внешнего электрона уменьшается до  $E = 14,53 - \Delta E$ ; собственная энергия внутреннего валентного электрона (терм  $2p^2$ ) синхронно увеличивается на  $\Delta E$  и становится равной  $E = 14,80 + \Delta E$ . Очевидно, что при таком распределении энергии множество энергий внутреннего валентного электрона атома содержит полное

множество энергий спектральных переходов оптического спектра атома. «Зеркальный» дубликат оптического спектра атома – [29,60; ...; 14,80] эВ назван авторами оптической памятью атома  $N$ . С удалением из атома внешнего электрона «исчезает» терм  $2p^3$ , его энергия переключается на терм  $2p^2$ , при этом на 0,27 эВ восстанавливается кулоновская энергия атома и на ту же величину увеличивается его полная энергия. Увеличение полной энергии атома при его возбуждении – причина формирования атомами молекулярных связей на возбужденных уровнях. Переход атома в возбужденное состояние для формирования молекулярных связей – «триггер возбуждения» атома.

Макроаналог «триггер возбуждения» атомов – мультивибратор ждущего режима – триггер, генерирующий равные по амплитуде, но противоположные по знаку импульсы, моделирующих пространственно-энергетическое разделение (расщепление) валентных электронов в атоме  $N$ . «Триггер возбуждения» работает, если на его вход подается импульс запуска, амплитуда которого значительно меньше амплитуды выхода. Минимальная энергия возбуждения атомов  $He$  в синглете  $\Delta E = 19,82$  эВ [6]. Разность энергий минимально возбужденных уровней синглета и триплетта в атоме  $He$  1,70 эВ. В основном состоянии атома  $He$  энергия взаимодействия электронов – 2,6 эВ. Энергия взаимодействия электронов на минимальных уровнях возбуждения атома  $He$  уменьшается; полная энергия атома увеличивается на 0,90 эВ. Отношение минимальной энергии возбуждения синглета (20,86 эВ) к изменению энергии взаимодействия электронов – порог запуска «триггера» в атомах  $He$ , его относительная величина 8,0–8,6 % [10].

Энергия расщепления валентных электронов в основном состоянии атома  $N$  – 0,27 эВ. Энергия 0,15 эВ – минимальная энергия порога запуска «триггера» в атоме  $N$ , сравнимая с флуктуацией энергии взаимной поляризации атомов. Собственная энергия возбужденного на  $\Delta E$  атома возрастает на  $0,27 \cdot \Delta E / 14,53$  эВ, энергия внешнего электрона синхронно уменьшается на  $\Delta E$ . Выражение  $0,27 \cdot \Delta E \cdot (14,53 - \Delta E) / 14,53$  отражает два противоположно развивающихся процесса в атоме: увеличение его полной энергии и уменьшение энергии внешнего электрона, из-за увеличения его расстояния до ядра:

$$\Omega(\Delta E) = \Delta E \cdot (14,53 - \Delta E) / 14,53. \quad (3)$$

С удалением электрона от ядра уменьшается коэффициент  $2/3$  в соотношении (2). Выражение (3) – функция распределения энергии  $\Delta E$  на множестве энергий оптического спектра атома. Максимум  $\Omega(\Delta E)$  соответствует медиане энергии ионизации  $N \rightarrow N^+ + e$ .



Кулоновский радиус атома N в основном состоянии – радиус терма  $2p^2$ . Радиус терма  $2p^3$ , согласно (1), [Å] равен:

$$R(2p^3) = R_0 \sqrt{14,8/14,53} = 1,009 R_0.$$

$$R_0 = 0,529 \cdot 4 / \sqrt{Z} = 0,8. \quad (4)$$

В атоме N  $Z=7$ . В поле внешнего заряда ядра (e) выполняется условие:  $E_0 R_0 = \text{const}$ ,  $E_0 = 14,53$  эВ. Расстояние от ядра до спектральной линии с собственной энергией  $E$  равно

$$R = R_0 E_0 / E = R_0 / [1 - (\Delta E / E_0)], \quad (5)$$

где  $\Delta E$  – энергия возбуждения от основного состояния атома.

Молекулярные связи формируются в оптической памяти атома, метрика ее пространства деформирована относительно метрики оптического спектра атома в  $\sqrt{2}$  раз; длина  $L$  молекулярной связи:

$$L = 2R / \sqrt{2} = R\sqrt{2}. \quad (6)$$

Из (5) и (6), длина молекулярной связи однозначно определяет ее энергию, а энергия – длину, поэтому отпадает необходимость использовать в расчетах параметров молекул аппарат волновой механики.

При  $T \leq 35$  К структуры молекулярного азота – кристаллические решетки ГЦК ( $\alpha$ -N<sub>2</sub>), при  $T = 35$  К,  $\alpha \rightarrow \beta$ ,  $\beta$ -N<sub>2</sub> – кристаллические решетки ГПУ [17]. Жесткость ГЦК определяют полу диагонали их граней ( $l$ ) [6]. При длине ребра  $a$  длина полудиагонали  $l = a / \sqrt{2}$ , длина диагонали куба  $D = a\sqrt{3}$ . Если ребра ГЦК молекулярного азота (при  $T \approx 0$  К) формируют атомы, возбужденные до энергии терма  $3s$  оптического спектра  $\Delta E = 10,28$  эВ,  $E = 4,25$  эВ, то из (6), длина ребра ГЦК  $a = 3,868$ . По  $a$  рассчитаны длины полудиагоналей и диагоналей ГЦК и собственные энергии образующих их атомов. Результаты приведены в табл. 1. Плотность молекулярного азота при  $T \rightarrow 0$  К  $1,608$  г/см<sup>3</sup>.

В конечном состоянии ГЦК энергию возбуждения атомов на ребрах решеток  $\Delta E = 10,64$  эВ определяет верхняя граница серии спектральных переходов из основного состояния атома. Предельная длина ребер ГЦК соответствует этой энергии и реализуется на фазовом переходе  $\alpha \rightarrow \beta$ .

Параметры решеток ГЦК в их конечном состоянии отображает табл. 1.

Геометрия ГПУ приведена в [8]. При фазовом переходе ГЦК  $\rightarrow$  ГПУ полудиагонали граней ГЦК трансформируются в ребра оснований призм ГПУ [6].

Плотность молекулярного азота при переходе  $\alpha \rightarrow \beta$   $\rho = 1,233$  г/см<sup>3</sup>.

Множество собственных энергий атомов на ребрах оснований призм и полудиагоналей ГЦК – единое и непрерывное множество в спектре атома (рис. 2).

Жесткость призм определяют молекулярные связи, соединяющие атом, размещенный в центре основания призмы с атомами соседних призм, вложенных в базовую призму. Длина ребра жесткости ГПУ  $0,898l$ , где  $l$  – длина ребра основания призмы. Объем примитивной призмы ГПУ равен:  $V(l) = l^3 \varepsilon \sin(\pi/3)$ , где  $\varepsilon$  – отношение высоты призмы к длине ребра ее основания [9].

Плотность молекулярного азота (ГПУ) рассчитана по алгоритму:  $\rho(l) = 2 \cdot 14 \cdot 1,662 / V(l)$  г/см<sup>3</sup>. Параметры элементов призм контролирует терм  $3l$  атома N; его собственные энергии входят в интервал  $[2,98; \dots; 3,20]$  эВ. При трансформации ГЦК  $\rightarrow$  ГПУ отношение собственных энергий атомов формирующих ребра оснований призм к собственным энергиям терма  $3l$  принимаем равным:  $\varepsilon = 5,501 / 2,977 = 1,848$ .  $\varepsilon$  постоянна на всем пространстве существования призм – в титане  $\varepsilon = 1,586$ , в кадмии  $\varepsilon = 1,886$  [9].

Конечное состояние призм определяет верхняя граница  $\Delta E$  возбужденных атомов, образующих диагонали боковых граней призм ( $L$ ), она должна располагаться ниже  $\Delta E = 12,076$  эВ. При нарушении этого условия множество энергий атомов, образующих диагонали внутренних и внешних граней призм, перекрывается с множеством энергий атомов, образующих диагонали ГЦК.

Параметры молекулярных связей элементов призм в их начальном состоянии (35 К) приведены в табл. 2.

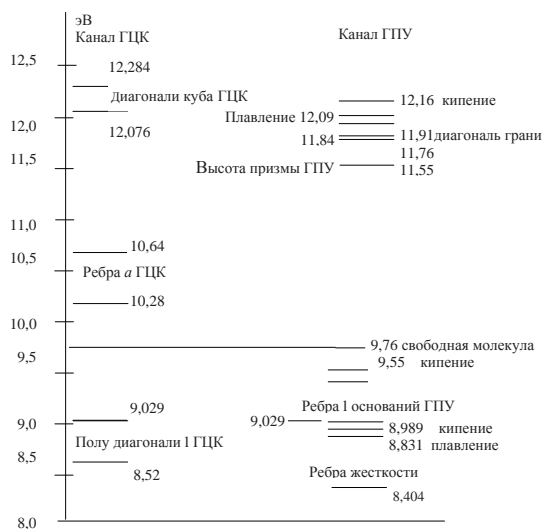
Согласно (5), перекрытие нарушает взаимно-однозначное соответствие между метрикой атома и энергией спектра. Впервые эффект перекрытия множеств энергий в спектре был отмечен при описании молекулярных связей в моноклинных призмах молекулярного фтора [5]. Для предотвращения перекрытия собственные энер-

Таблица 1

Пространственно-энергетические параметры решетки ГЦК азота

Начальное состояние решетки, 0 К	Ребра		Полудиагонали граней		Диагонали куба	
	Энергия связи, эВ	Длина, Å	Энергия связи, эВ	Длина, Å	Энергия связи, эВ	Длина, Å
	4,25	3,868	6,01	2,735	2,454	6,703
Конечное состояние, фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ ,	3,89	4,226	5,501	2,988	2,246	7,319





**Рис. 2. Множество энергий спектра, формирующие элементы решеток ГЦК и ГПУ в структурах молекулярного азота**

гии атомов не выходят за верхнюю границу множества, формирующего диагонали граней призм  $\{L\}$  – 12,044 эВ. По ней рассчитаны элементы призм в точке кипения молекулярного азота (см. табл. 2). Расчетная плотность кипения в нормальных условиях 0,806 г/см<sup>3</sup>, табличная – 0,808 г/см<sup>3</sup> [17]; сходимость – 99,7 %. Точку плавления в спектре, как правило, определяет суперпозиция двух возбужденных состояний атомов, формирующих молекулярные связи элементов решеток в этой точке. В точке плавления составная энергия – необходимое условие разрыва молекулярных связей от узлов решеток; при этом решетки теряют жесткость, приобретая подвижность. При плавлении молекулярного азота атомы, формирующие диагонали граней призм, возбуждены до  $\Delta E = (12,044 + 11,768)/2 = 11,906$  эВ,  $E = 2,624$  эВ. Длины диагоналей граней призм 6,265 Å. По диагоналям граней рассчитаны параметры всех элементов призм (см. табл. 2). Расчетная плотность плавления молекулярного азота 0,877 г/см<sup>3</sup>, табличная – 0,865 / 0,871 г/см<sup>3</sup> [8, 13].

В каждом узле ГЦК молекулярного азота сходятся: 6 ребер, 8 диагоналей, 12 полудиagonalей;

их суммарное число – 26, но в любой момент времени узел генерирует лишь одну из связей. Время жизни молекулярной связи  $\Delta\tau = \hbar/h\nu$  [11], где  $\hbar$  [эВ] – постоянная Планка;  $h\nu$  – энергия связи [эВ]. Диагональные связи ГЦК молекулярного азота четко выделяют большую составную решетку – куб с длиной ребра  $2a$ . Составную решетку образуют 8 элементарных решеток ГЦК. Узел (атом ГЦК) формирует три вида молекулярных связей (см. табл. 2), в составной решетке 39 таких узлов, 24 узла формируют только один вид связи – полудиagonalей. В составной решетке суммарное число молекулярных связей равно 141. За время жизни 8 диагоналей большого куба координаты его контуров неизменны; при экспозиции за время  $10^{-14}$ – $10^{-12}$  с можно увидеть, что часть молекулярных связей в составном кубе не работает и последний выглядит как частично разрушенный. При более длительной экспозиции вещество выглядит монолитной конструкцией. Аналогично формируются составные конструкции ГЦК молекулярного гелия. Но атомы гелия имеют очень важную особенность: их спектр в газоразрядных трубках ( $p = 5$  атм.), по работам немецких ученых, проведенных еще в XIX в., – это спектр твердого тела. Атомы He формируют гигантские макромолекулы, поэтому число квантовых состояний атома He в составном кубе гелия достигает  $10^3$ , что является причиной резкого сужения температурного интервала существования континуума He до 4,5 K [6].

В отдельной призме ГПУ нет центрального атома. Он возникает на контакте центров оснований двух призм. В составных конструкциях 4 призм ГПУ или 2 составных призм, тоже нет единого центра. Суммарное число молекулярных связей в твердой фазе составной призмы ГПУ – 116, в жидкой фазе – 58.

В классической физике температура тела связана с зависимостью внутренней энергии от энтропии тела  $T = dE/dS$  [13]. Заменяв изменение внутренней энергии  $dE$  тела на изменение средневзвешенной энергии молекулярных связей решетки в заданном интервале ее существования, а изменение энтропии  $dS$  на число молекулярных

Таблица 2

**Пространственно-энергетические параметры решетки ГПУ азота**

Начальное состояние призмы, 35 К	Ребра оснований		Ребра жесткости		Высота призмы		Диагональ грани	
	Энергия, эВ	Длина связи, Å	Энергия, эВ	Длина связи, Å	Энергия, эВ	Длина связи, Å	Энергия, эВ	Длина связи, Å
	5,501	2,988	6,126	2,685	2,977	5,522	2,618	6,278
Плавление	5,118	3,212	5,699	2,819	2,769	5,937	2,437	6,749
Кипение	4,976	3,304	5,541	2,967	2,693	6,104	2,368	6,942



связей  $n$  в составной конструкции молекулярного азота, получим алгоритм расчета температуры между двумя точками фазового пространства ГЦК молекулярного азота:

$$\Delta T = \delta E / k / n, \quad (7)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $k = 8,62 \cdot 10^{-5}$  [эВ/К];  $\delta E$  – изменение энергии молекулярных связей между двумя точками фазовых переходов в молекулярном азоте;  $n = 141$ .

По данным табл. 1, средневзвешенные энергии молекулярных связей в начальном и конечном состояниях ГЦК – 4,883 / 4,47 эВ,  $n = 141$ . Согласно (7), температурный интервал существования решеток ГЦК молекулярного азота 34 К (табличное значение 35 К) [17]. Сходимость  $(34/35) \cdot 100 \% = 97,1 \%$ .

Средневзвешенная энергия в начальном состоянии ГПУ 4,036 эВ, плотность – 1,09 г/см<sup>3</sup>. В точке плавления атомы на ребрах оснований возбуждены до  $\Delta E = 9,412$  эВ,  $\lambda = 1310,9$  Å. Твердую фазу молекулярного азота формируют две составные конструкции, образованные 2 призмами ГПУ. Средневзвешенная энергия молекулярных связей 3,752 эВ. Число молекулярных связей в составной призме –  $58 \cdot 2 = 116$ . Температурный интервал существования твердой фазы ГПУ [К] молекулярного азота:

$$(4,036 - 3,752) / k / 116 = 28,4. \quad (8)$$

Расчетная температура плавления молекулярного азота  $34 + 28,4 = 62,4$  К, табличная 63,2 К, сходимость – 98,7 %.

Точку кипения молекулярного азота определяет составная энергия возбуждения атомов  $\Delta E = 12,162$  эВ ( $E = 2,368$  эВ). Табличная энергия испарения молекул жидкого азота – 5,58 Кдж/моль = 0,058 эВ [17] является энергией межмолекулярных связей в составных конструкциях призм. Как и в составных конструкциях, формируемых атомами гелия, две призмы составной решетки ГПУ в любой момент времени связывает лишь одна молекула N<sub>2</sub> одной из призм. По теореме И.Е.Тамма [15], она тратит на внешнюю связь не более половины собственной энергии терма 2p<sup>2</sup> (около 4,97 эВ). Затраты энергии на формирование составной решетки сравнимы со средневзвешенной энергией атома в точке кипения 3,651 эВ. Разделим их между 58 молекулярными связями призмы, тогда расчетная энергия испарения жидкого азота – 0,063 эВ. Сходимость – 91,4 %. Расчетный температурный интервал [К] существования жидкой фазы молекулярного азота в нормальных условиях:

$$(3,752 - 3,651) / k / (116 \cdot 0,75) = 13,6. \quad (9)$$

Расчетная температура кипения  $13,5 + 62,4 = 75,9$  К, табличная – 75 К. Сходимость 98,8 %. Расчетная плотность молекулярного

азота в точке кипения 0,806 г/см<sup>3</sup>, табличная – 0,808 г/см [3]. Сходимость 99,7 %.

Все молекулярные связи в континууме молекулярного азота формируются в метрике пространства терма 2p<sup>2</sup>, в сжатом в  $\sqrt{2}$  раз пространстве атома азота, где образуются лишь двухвалентные молекулы N=N.

В основном состоянии атома суммарная энергия его двух внешних электронов равна 29,33 эВ, энергия терма 2p<sup>2</sup>. Как и при формировании двухвалентных молекул, при формировании трехвалентной молекулы суммарная энергия двух внешних валентных электронов атома N уменьшится, а терм 2p<sup>2</sup> опустится до энергии терма 2p<sup>1</sup>. Разность энергий между ними, согласно (2),  $47,45 - 29,60 = 17,85$  эВ. В этом интервале энергий генерируется некулоновская энергия 2,033 эВ, поэтому полная кулоновская энергия атома:  $\Delta E = 17,85 + 2,033 = 19,883$  эВ. Суммарная энергия двух внешних валентных электронов атома уменьшается на  $\Delta E$  и станет равной  $29,33 - 19,883 = 9,447$  эВ – энергия связи в трехвалентной молекуле N≡N, ее табличная величина 9,757 эВ [4, 10]. Сходимость 96,7 %. Молекулярные связи трехвалентной молекулы N<sub>2</sub> формируются в деформированном пространстве атома  $\sqrt{2 \cdot 3 / 2}$ .

Диаметр двухвалентной молекулы [Å]:

$$0,8 \cdot 14,53 / (4,723 - 0,27) \sqrt{2} = 3,69. \quad (10)$$

Газокинетический диаметр молекулы азота 3,8/3,7 Å [1, 3]. Расчетный диаметр [Å] трехвалентной молекулы азота определяет алгоритм:

$$0,8 \cdot 31,63 / (9,447 - 0,27) \cdot (2 / \sqrt{3}) = 3,18. \quad (11)$$

При подстановке в алгоритм, согласно (2), двух реальных энергий терма 2p<sup>4</sup> (31,63 и 29,60 эВ) диаметры трехвалентной молекулы N<sub>2</sub> равны: 3,18 и 2,97 эВ [18, 20]. Эти величины практически равны табличным значениям диаметра молекулы азота 3,13 и 3,2 Å [8].

**Заключение.** Заряд ядра на поверхности термов ионизации атома N, например на 2p<sup>3</sup>, дискретно изменяется на величину  $e$  – элементарный заряд позитрона, при этом: разрывается и расщепляется поток электромагнитной энергии ядра; разрывы зарядов уменьшают кулоновскую энергию атома на терме 2p<sup>1</sup> на 0,27 эВ, на терме 2p<sup>2</sup> на 2,03 эВ.

При возбуждении атома в поле его собственной электромагнитной энергии последняя вновь возвращается до 0,15 эВ, полная энергия увеличивается на ту же величину – причина «триггер возбуждения» атома. Порог запуска триггера в атоме N близок к 0,15 эВ и сравним с энергией флуктуации атомов при их взаимной поляризации.







Необходимое условие образования континуума молекулярного азота – генерация каждым атомом ГЦК трех видов молекулярных связей: на ребрах; полудиagonалях граней и диагоналях куба. Атом формирует эти связи на трех уровнях возбуждения.

Молекулярные связи  $N=N$  спектральная память формирует на множестве энергий терма  $2p^2 - [29,60; \dots; 14,53]$  эВ, его метрика деформирована относительно метрики оптического спектра в  $\sqrt{2}$  раза, поэтому длину связи в молекулярном азоте определяет алгоритм

$$L = 2R / E / \sqrt{2} = R\sqrt{2} / E,$$

где  $R$  – расстояние от ядра до возбужденного терма атома;  $E$  – собственная энергия возбужденного электрона атома. Расчетный диаметр свободной двухвалентной молекулы азота  $2,69 \text{ \AA}$ , табличный  $2,7 \div 2,8 \text{ \AA}$ .

Молекулярные связи  $N \equiv N$  формирует множество энергий терма  $2p^1$ , метрика его пространства деформирована в  $\sqrt{3}$  раза. Ее расчетный диаметр  $3,18 \text{ \AA}$ . Табличные значения –  $3,1 \div 3,3 \text{ \AA}$ .

Структуры ГПУ молекулярного азота описаны на множестве энергий возбужденных атомов в твердой и жидкой фазах. Фазовый переход от твердой фазы к жидкой определяет длина волны спектра  $1310,9 \text{ \AA}$ , она возбуждает атомы, формирующие ребра оснований призм. Точку кипения контролируют составные кванты спектра с энергией  $12,162$  эВ, являющиеся квантами предельной энергии возбуждения атомов на диагоналях граней призм.

Рассчитаны температуры существования: твердой фазы молекулярного азота в структуре ГЦК; твердой фазы, образованной решетками ГПУ; жидкой фазы ГПУ; температура точки кипения, сходимость расчетных и экспериментальных данных составляет  $96,7-98,7 \%$ .

Впервые рассмотрены параметры трехвалентных молекул  $N_2$  ( $N \equiv N$ ).

Дальнейшие работы в направлении изучения молекулярных связей позволят понять механизм образования гетерогенных связей и оптимизировать управление технологиями получения химически синтезируемых белков и других органических соединений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бекман И.Н. Мембраны в медицине // Курс лекций. Лекция 5. Молекулы газов: размеры, форма, взаимодействие. – Режим доступа: <http://profbeckman.parod.ru/MedMemb.files/medmemb5.pdf>.
2. Вихман Э. Квантовая физика. – М., 1977. – С. 33.
3. Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул // АН СССР. – М.; Л., 1955. – 107 с.
4. Гурвич Л.В., Караченцов Г.В. Институт Химической физики и Высоких температур АН СССР. Энергии

разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. – М.: Наука, 1974. – С. 35.

5. Гусев В.П., Орлов П.С., Земсков А.А. Описание структур и температур фазовых переходов фтора по спектру его атомов // Фундаментальные и прикладные проблемы науки: материалы IX Междунар. симпозиума, посвящ. 90-летию со дня рождения академика В.П. Макеева. – М.: РАН, 2014. – Т. 2. – С. 25–35.

6. Гусев В.П., Голдобина Л.А., Орлов П.С., Земсков А.А. Механизм формирования молекулярных связей в твердой и жидкой фазах континуума гелия по спектру его атомов // Итоги науки. – М.: РАН, 2018. – Вып. 37. – С. 59–67.

7. Ельяшевич М.Е. Атомная и молекулярная спектроскопия. – М.: Физматгиз, 1962. – 234 с.

8. Инженерный справочник. Таблицы DPVA.info. – Режим доступа: <https://dpva.ru/>.

9. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Физматгиз, 1978. – С. 45.

10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – М.: Наука, 1964. – С. 85.

11. Мессия А. Квантовая механика. Т. 1. – М.: Наука, 1978. – 137 с.

12. Надькто Б.А. Полуэмпирическая модель расчета энергий состояний многоэлектронных атомов и ионов. // Успехи физических наук. – 1993. – Т. 163. – № 9.

13. Химия и химические технологии. Справочник химика 21. – Режим доступа: <https://www.chem21.info/info/87953/>

14. Таблицы физических величин: Справочник / под ред. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 419 с.

15. Тамм И.Е. Основы теории электричества. – М.: Наука, 1993. – С. 85.

16. Физические величины: справочник / под ред. И.С. Григорьева. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 414 с.

17. Эмсли Дж. Элементы. – М.: Мир, 1993. – С. 18.

18. [https://www.test-uz.ru>solutions\\_view](https://www.test-uz.ru>solutions_view)

19. NIST. Атомные спектры. База данных. – Режим доступа: <http://physics.nist.gov/>. Национальный институт стандартов и технологий. Gaithersburg, MD. 08.08.2019.

20. [www.scl.aha.ru/ALL/b4.htm](http://www.scl.aha.ru/ALL/b4.htm).

**Гусев Валерий Павлович**, канд. техн. наук, инженер, ООО «АЛАН», Россия.

150054, г. Ярославль, ул. Чехова, 2.

Тел. 7-920-650-35-79.

**Шкрабак Владимир Степанович**, д-р техн. наук, проф. кафедры «Безопасность технологических процессов и производств», Санкт-Петербургский государственный аграрный университет. Россия.

196601, Санкт-Петербург – Пушкин, Петербургское шоссе, 2.

Тел.: (812) 451-76-18.

**Орлов Павел Сергеевич**, д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой «Электрификация», Ярославская государственная сельскохозяйственная академия. Россия.

150042, г. Ярославль, Тутаевское шоссе, 58.

Тел.: 89159774697.

**Шкрабак Роман Владимирович**, канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой «Безопасность технологических процессов и производств», Санкт-Петербургский государственный аграрный университет. Россия.

196601, г. Санкт-Петербург – Пушкин, Петербургское шоссе, 2.  
Тел.: (812) 451-76-18.

**Ключевые слова:** энергия возбуждения; собс-

твенная энергия атома; дискретное изменение заряда ядра; память оптического спектра атома; составные конструкции решеток в молекулярном азоте.

## ANALYSIS OF MOLECULAR BONDS BY THE SPECTRUM OF NITROGEN ATOMS IN ORDER TO OPTIMIZE THE SYNTHESIS OF MINERAL FERTILIZERS

**Gusev Valery Pavlovich**, Candidate of Technical Sciences, Engineer, Limited Liability Company "ALAN", Russia.

**Shkrabak Vladimir Stepanovich**, Doctor of Technical Sciences, Professor of the chair "Safety of Technological Processes and Productions", St. Petersburg State Agrarian University, Russia.

**Orlov Pavel Sergeyevich**, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the chair "Electrification", Yaroslavl State Agricultural Academy, Russia.

**Shkrabak Roman Vladimirovich**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Head of the chair "Safety of Technological Processes and Productions", St. Petersburg State Agrarian University, Russia.

**Keywords:** excitation energy; self-energy of an atom; discrete change in the charge of the nucleus; memory of the optical spectrum of the atom; composite lattice designs in molecular nitrogen.

*The model of the structure of the crystal cubic lattice proposed by the authors takes into account the presence of short and long diagonal bonds passing along the faces and through the center of the elementary cube. The mechanism of energy distribution between two and three valence electrons of the N atom in the ground and excited states is described. It is shown that the optical spectrum of the N atom is mirrored on the set of energies of the 2p<sup>2</sup> term, called the spectral memory of the nitrogen atom by the authors. The mechanism of "trigger of excitation" of N atoms is described for the first time. The optical spectrum of N atoms determines the energies of the FCC → HCP phase transitions; solid → liquid phase of the hcp; boiling and melting points. The error in calculating the temperatures of phase transitions is ± 3.3%, and the density at the boiling and melting points is not more than 1%.*

DOI 10.28983/asj.y2020i6pp93-98

УДК 631.362.3:62-503.55

## АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ ЗЕРНООЧИСТИТЕЛЬНОЙ МАШИНЫ

**ЗАГОРУЙКО Михаил Геннадьевич**, Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ  
**СТАРОСТИН Иван Александрович**, Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ  
**КОЦАРЬ Юрий Алексеевич**, Саратовский государственный аграрный университет  
имени Н.И. Вавилова

*В статье рассмотрены основные проблемы, возникающие при работе серийно выпускающихся зерноочистительных машин «Петкус-Гигант» K531. Для решения обозначенных проблем предложены комплект съемного оборудования, позволяющий с минимальными финансовыми затратами автоматизировать процесс очистки зерна, и система управления, осуществляющая контроль за содержанием сорных примесей в очищенном зерне, товарного зерна в выходах легких примесей из каналов первой и второй аспирации, выходе мелких примесей (проход нижнего решета) и выходе крупных примесей (сход с верхнего решета). Предлагаемый комплект включает в себя датчик уровня, камеры, процессор с блоком управления, исполнительные устройства в виде сервоприводов. Описан алгоритм работы системы управления технологическим процессом зерноочистительной машины. Постоянный контроль и корректировка параметров протекания технологического процесса системой управления позволяют удовлетворить все предъявляемые требования.*

**Введение.** Одной из самых важных операций послеуборочной обработки зерна является очистка, от качества которой зависит насколько долго зерно сможет храниться без каких-либо проблем и потерь, а также качество продуктов его переработки.

На сельскохозяйственных предприятиях используется зерноочистительное оборудование различного типа, отличающееся конструкцией, производительностью, эффективностью очистки и т.д. Перечень существующего оборудования очень велик [2]. Выбор оборудования осуществляется в зависимости от финансового состояния предприятия и поставленных задач [5].

Как показывает практика, наиболее востребованными у отечественных сельхозтоваропроизводителей являются зерноочистительные машины «Петкус» фирмы Petkus Whuta (Германия). Эти машины были разработаны в тесном сотрудничестве с Россией, опробованы в различных условиях и повсеместно признаны оптимальными и ценными для сельского хозяйства страны. Популярность их обусловлена высоким качеством очистки зерна при сравнительно низкой цене машин. В большинстве случаев это восстановленные машины, которые продолжают активно использоваться на сельскохозяйственных предприятиях. Наиболее универсальной и ши-

