

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.031,544.032.4

ПЕРЕСМОТР ДАННЫХ ПО ТЕРМОХИМИИ ФТОРИДОВ СКАНДИЯ

© 2023 г. М. И. Никитин^a, Д. Б. Каюмова^a, А. С. Алиханян^a, *

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: alikhan@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 26.03.2023 г.

После доработки 06.07.2023 г.

Принята к публикации 13.07.2023 г.

Проведен критический анализ литературных данных по исследованию равновесий газофазных реакций с участием фторидов скандия и монофторидов кальция и бария. Рекомендованы наиболее надежные величины $\Delta_f H^\circ(0)$ газообразных ScF_3 (-1251 ± 15 кДж/моль), ScF_2 (-683 ± 10 кДж/моль) и ScF (-141 ± 6 кДж/моль). Эти значения и энергии последовательного отрыва атомов фтора хорошо согласуются с данными, полученными в результате квантово-механических расчетов.

Ключевые слова: фториды скандия, энтальпии образования, энергии разрыва связей, масс-спектрометрическое исследование равновесий

DOI: 10.31857/S0044457X23601001, **EDN:** RLDJOR

ВВЕДЕНИЕ

Среди 3d-металлов скандий занимает особое место. При сравнимом наборе областей их применения его годовое производство не превышает 20 т, однако прогнозируется наращивание его производства в будущем [1]. Это не удивительно, поскольку скандий все чаще находит применение в системах выработки и хранения энергии, например, в твердооксидных топливных элементах [2] и для производства “зеленой” энергии [3]. Предполагается, что оксиды и фториды скандия могут сыграть важную роль в энергетическом переходе и инновационных технологиях по сокращению выбросов CO_2 [4]. Кроме того, трифторид скандия привлекает внимание как материал с отрицательным тепловым расширением и размягчением под давлением [5]. Скандий рассматривается как стратегический ресурс, и отсутствие его месторождений в Европе заставляет исследователей искать процессы промышленного получения скандия из отходов других производств [6].

На сегодняшний день одним из основных способов получения металлического скандия является металлотермическое восстановление безводного ScF_3 при помощи алюминия, кальция или магния [7]. В целом достаточно отработанная технология позволяет получать металлический скандий чистотой 99.99% и более.

К сожалению, опубликовано мало экспериментальных работ по термическому поведению фторидов скандия, и полученные в них результаты несколько разнятся. В связи с этим целью настоя-

щей работы является выбор наиболее достоверных результатов для включения их в базы данных термодинамических характеристик фторидов и поиска корреляционных зависимостей с их участием. При этом необходимо использовать единую базу данных термодинамических функций и минимальное количество соединений с наиболее достоверными и точными энтальпиями образования.

ЛИТЕРАТУРНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ АНАЛИЗ

Фторид скандия(III)

Фторид скандия(III) имеет несколько полиморфных модификаций [8–10], некоторые из них устойчивы только при высоком давлении. Исследование устойчивости кубической, ромбоэдрической и орторомбической фаз [8] показало, что ромбоэдрическая фаза метастабильна при нормальных условиях, а кубическая фаза вообще не обнаружена. Методом ИК-спектроскопии в азотной, аргонной и неоновых матрицах было показано, что изолированная молекула ScF_3 имеет планарное строение с симметрией D_{3h} или C_{3v} [11]. В работе [12] масс-спектральным методом были определены энтальпии сублимации и давление паров трифторида скандия. Стандартная энтальпия образования кристаллического трифторида скандия $\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_3, \text{к}, 298.15 \text{ К}) = -1629 \pm 8$ кДж/моль, определенная методом фторной калориметрии [13], принята в [14] и в настоящей работе.

Термодинамические функции газообразного ScF_3 рассчитаны в [15]. Проведенная в работе [14] по литературным данным [16] оценка низкотемпературной теплоемкости $\text{ScF}_3(\text{к})$ позволила уточнить термодинамические функции кристаллического ScF_3 . В работе [14] проанализированы опубликованные ранее результаты измерений давления насыщенного пара ScF_3 и рекомендованы новые значения: $\Delta_s H^\circ(\text{ScF}_3, 0) = 375 \pm 8$ и $\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_3, \text{г}, 0) = -1251 \pm 15$ кДж/моль. Известна только одна газовая реакция с участием газообразного ScF_3 , равновесие которой исследовали в [17] (см. ниже).

Низшие фториды скандия

Равновесия реакций с участием газообразных низших фторидов скандия исследовали в [17, 18] эффузионным методом Кнудсена. В обеих работах для анализа состава насыщенного пара и расчета парциальных давлений использовали метод высокотемпературной масс-спектрометрии. Ионизацию проводили электронным ударом при энергиях электронов на 5 эВ выше энергии появления молекулярного иона, определенной в этой же работе. Константы равновесия изомолекулярных газовых реакций рассчитывали как комбинации парциальных давлений, прямо пропорциональных соответствующим ионным токам. Подробнее данные [17, 18] рассмотрены ниже.

Данные работы [17]. При нагревании металлического скандия и фторида кальция(II) в танталовой эффузионной камере до 1325–1485 К в газовой фазе были обнаружены молекулы CaF , ScF_3 , ScF_2 , ScF и атомы Sc и Ca , связанные между собой несколькими реакциями (уравнения (1)–(3)). Результаты, полученные авторами, были представлены в виде точек на графиках температурных зависимостей констант равновесий этих реакций.

Оцифрованные данные из работы [17] приводят к следующим уравнениям (числа при уравнениях, включающих K° , – коэффициенты корреляции):



$$0.999 \lg K^\circ(1) = -(1.303 \pm 0.040) + \\ + (3500 \pm 56)/T, \quad 2\text{CaF} + \text{Sc} = 2\text{Ca} + \text{ScF}_2, \quad (2)$$

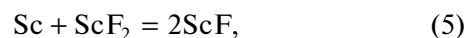
$$0.993 \lg K^\circ(2) = -(2.118 \pm 0.260) + \\ + (6828 \pm 365)/T, \quad 3\text{CaF} + \text{Sc} = 3\text{Ca} + \text{ScF}_3, \quad (3)$$

$$0.996 \lg K^\circ(3) = -(4.096 \pm 0.300) + \\ + (12701 \pm 421)/T.$$

Рассчитанные по этим уравнениям в соответствии с III законом энтальпии реакций показаны в табл. 1. Для удобства дальнейшего сравнения с результатами [18] расчеты выполнены с термодинамическими функциями ScF и ScF_2 из [18], остальных участников – из [19].

Данные работы [18]. Методически эксперимент в [18] отличается использованием двойной эффузионной камеры из молибдена. Это позволило поднять температуру в “горячей” камере до 1946–2207 К, где и устанавливалось равновесие реакций в перегретом паре. Низшие фториды скандия и бария и атомы Sc и Ba образовывались в ней при восстановлении металлическим цирконием паров фторидов скандия(III) и бария(II), поступающих из “холодной” камеры.

Результаты расчетов энтальпий реакций:



$$0.980 \lg K^\circ(5) = (0.649 \pm 0.054) - \\ - (2105.5 \pm 112.9)/T,$$

выполненные по III закону с набором термодинамических функций из тех же источников, что и выше, представлены в табл. 2.

Общим недостатком работ [17, 18] является отсутствие первичных экспериментальных данных и проверки достижения реакциями равновесия. Обычно авторы [18] показывали в своих работах независимость K° от парциальных давлений участников реакции при постоянной температуре, которые могли меняться регулированием температуры “холодной” камеры.

Следует также отметить ряд вызывающих вопросы моментов:

1) в [17, 18] обнаружено присутствие в масс-спектрах молекулярного иона ScF_3^+ , но реакции с участием ScF_3 в [18] не рассматриваются;

2) в [17] на единственном рисунке кривых эффе́ктивности ионизации не указана температура;

3) и в [17], и в [18] не отмечен характер взаимодействия материалов эффузионных камер с исследуемыми веществами;

4) в [18] сказано о восстановлении ScF_3 металлическим цирконием, очевидно, с образованием зарегистрированных в паре фторидов Zr , но равновесия реакций с их участием не рассматриваются.

Все это позволяет провести только ограниченный анализ полученных в работах [17, 18] результатов.

Средние арифметические значения энтальпий реакций, полученных из уравнений температурных зависимостей констант равновесий (II закон) и табл. 1 и 2, приведены в табл. 3. Для величин энтальпий реакций даны погрешности, определяемые воспроизводимостью. При выборе рекомендованных значений энтальпий образования использовали энтальпии реакций, рассчитанные только по III закону. Их погрешности, как и погрешности реакций (1)–(5) в табл. 3, определяются главным образом погрешностями энтальпий обра-

Таблица 1. Термодинамические характеристики реакций (1)–(3). $\lg K^\circ(N^*)$ из [17], $[\Delta_r H^\circ((N) 0)]$, кДж/моль

T, K	$\lg K^\circ(1)$	$-\Delta_r H^\circ((1) 0)$	$\lg K^\circ(2)$	$-\Delta_r H^\circ((2) 0)$	$\lg K^\circ(3)$	$-\Delta_r H^\circ((3) 0)$
1487	—	—	—	—	4.415	264.1
1485	1.054	63.3	2.515	136.8	—	—
1474	1.069	63.2	2.477	134.8	—	—
1473	—	—	2.600**	138.1**	—	—
1471	—	—	—	—	4.508	263.7
1462	1.123**	64.2**	—	—	4.615	265.2
1441	1.131	63.5	2.623	135.6	4.731	264.3
1413	1.138**	62.5**	—	—	—	—
1411	—	—	2.615**	132.7**	4.946	265.0
1406	—	—	2.754	136.0	—	—
1397	—	—	2.685**	133.3**	—	—
1396	1.200	63.4	—	—	4.985	263.2
1393	1.238**	64.3**	2.854**	137.3**	5.054	264.3
1368	1.262	63.7	2.846	134.7	5.162	262.5
1346	1.292	63.5	2.954	135.2	5.392	263.9
1331	—	—	3.031	135.8	—	—
1325	1.342	63.7	—	—	—	—
1320	—	—	—	—	5.477	261.2

* N — номер реакции.

** Измерения в дальнейших расчетах не использовали.

Таблица 2. Термодинамические характеристики реакций (4), (5). $[\Delta_r H^\circ((N^*) 0)]$, кДж/моль

T, K	$K^\circ(4)$ [18]	$\Delta_r H^\circ((4) 0)$	$K^\circ(5)$ [18]	$\Delta_r H^\circ((5) 0)$	T, K [17]	$\lg K^\circ(5)$ [17]	$\Delta_r H^\circ((5) 0)$
1946	0.191	–15.1	0.370	24.2	1485	–0.369	11.0
1946	0.200	–15.8	0.360	24.7	1474	–0.462	13.5
1986	0.185	–14.3	0.399**	24.0**	1462	–0.377	11.0
1986	0.185	–14.3	0.407**	23.6**	1441	–0.354	10.2
2021	0.194	–14.8	0.411	24.3	1413	–0.477	13.3
2021	0.192	–14.7	0.408	24.4	1396	–0.285	8.1
2054	0.200	–15.1	0.430	24.3	1393	–0.295	10.5
2054	0.190	–14.3	0.420	24.7	1368	–0.323	8.9
2071	0.190	–14.1	0.417	25.2	1346	–0.369	9.9
2071	0.197	–14.8	0.444	24.2	1325	–0.348	9.2
2103	0.181	–13.0	0.442	25.0			
2103	0.183	–13.2	0.431	25.4			
2133	0.184	–13.1	0.462	25.0			
2133	0.193	–13.9	0.459	25.1			
2159	0.190	–13.4	0.430**	26.9**			
2159	0.190	–13.4	0.440**	26.5**			
2175	0.210	–15.1	0.490	24.9			
2175	0.190	–13.3	0.480	25.3			
2207	0.210	–14.8	0.490	25.7			
2207	0.210	–14.8	0.490	25.7			

* N — номер реакции.

** Измерения в дальнейших расчетах не использовали.

Таблица 3. Сравнение термодинамических характеристик реакций, рассчитанных по II и III законам ($[\Delta_r S^\circ]$, Дж/(моль К), $[\Delta_r H^\circ]$, кДж/моль)

Реакция, ссылка	Параметр	II закон	III закон
(1) [17]	$\Delta_r H^\circ(1400 \text{ K})$	-65.2 ± 3.3	—
	$\Delta_r H^\circ(0)$	—74.2	-63.49 ± 0.19
	$\Delta_r S^\circ(1400 \text{ K})$	-23.6 ± 2.4	—16.0
	$\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_3, 0)$	—	-140 ± 6
(2) [17]	$\Delta_r H^\circ(1400 \text{ K})$	-130.7 ± 7.0	—
	$\Delta_r H^\circ(0)$	—134.8	-135.55 ± 0.7
	$\Delta_r S^\circ(1400 \text{ K})$	-40.6 ± 5.0	—41.023
	$\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_2, 0)$	—	-655 ± 8
(3) [17]	$\Delta_r H^\circ(1400 \text{ K})$	-256.7 ± 7.3	—
	$\Delta_r H^\circ(0)$	—267.623	-262.70 ± 0.64
	$\Delta_r S^\circ(1400 \text{ K})$	-88.1 ± 5.2	—85.3
	$\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_3, 0)$	—	-1245 ± 10
(4) [18]	$\Delta_r H^\circ(2100 \text{ K})$	Большой разброс экспериментальных данных	—
	$\Delta_r H^\circ(0)$		-14.26 ± 0.81
	$\Delta_r S^\circ(200 \text{ K})$		—
	$\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_3, 0)$		-141 ± 6
(5) [18]	$\Delta_r H^\circ(2100 \text{ K})$	40.3 ± 2.2	—
	$\Delta_r H^\circ(0)$	15.3	24.88 ± 0.50
	$\Delta_r S^\circ(2100 \text{ K})$	12.4 ± 1.0	16.995
	$\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_2, 0)$	—	-683 ± 10
(5) [18]	$\Delta_r H^\circ(1400 \text{ K})$	-5.1 ± 4.9	—
	$\Delta_r H^\circ(0)$	—20.7	10.1 ± 0.8
	$\Delta_r S^\circ(1400 \text{ K})$	-10.5 ± 2.4	11.5
	$\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_2, 0)$	—	-667 ± 12

зования соединений CaF (5.1 кДж/моль) и BaF (6.7 кДж/моль). Для последних приведены значения, округленные до ближайшего целого числа.

Большой разброс величин $\lg K^\circ(4)$ в [18] делает расчеты по II закону нецелесообразными. Несмотря на это, из данных табл. 3 видно, что погрешность определяемая воспроизводимостью $\Delta_r H^\circ(4, 0)$ невелика, а $\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_3, 0)$ оказывается практически такой же, как и рассчитанная по реакции (1) [17]. Учитывая хорошее совпадение значений $\Delta_r H^\circ(1, 0)$, найденных по II и III законам, для газообразного ScF рекомендована средняя арифметическая величина $\Delta_f H^\circ(\text{ScF}, 0) = -141 \pm 6$ кДж/моль.

Идеального совпадения расчетов $\Delta_r H^\circ(2)$ и $\Delta_r S^\circ(2)$ по II и III законам недостаточно для установления надежного значения $\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_2, 0)$. Подобный случай рассмотрен в [20].

В настоящей работе имеет смысл сравнить значения $K^\circ(5)$ из [17] и рассчитанные по данным из [17] (табл. 2), наглядно это видно на рис. 1. Точки из работы [18] вполне удовлетворительно ложатся на прямую линию с приемлемым коэффициентом

корреляции и показывают хорошее совпадение расчетов по II и III законам, т.е. выполняется необходимый признак равновесия. Точки из [17] лежат гораздо правее прямой линии, это означает недостижение равновесия реакции (5) и, соответственно, реакции (2). Причиной этого может быть зависимость потоков фторидов скандия, образующихся на поверхности металлического скандия и/или кристаллического фторида кальция(II), от активностей (или меняющихся площадей поверхности) компонентов конденсированной фазы. По указанным выше причинам анализ, подобный проведенному в [20] для фторидов иридия, невозможен. Рекомендованной принята величина $\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_2, 0) = -683 \pm 10$ кДж/моль, рассчитанная по данным [18].

Величина $\Delta_f H^\circ(\text{ScF}_3, 0) = -1251 \pm 15$ кДж/моль, полученная в [14], принята в этой работе как рекомендованная. Близкое значение (-1245 кДж/моль) получено в работе [17] по реакции (3). Исключение его из числа надежных следует из-за возмож-

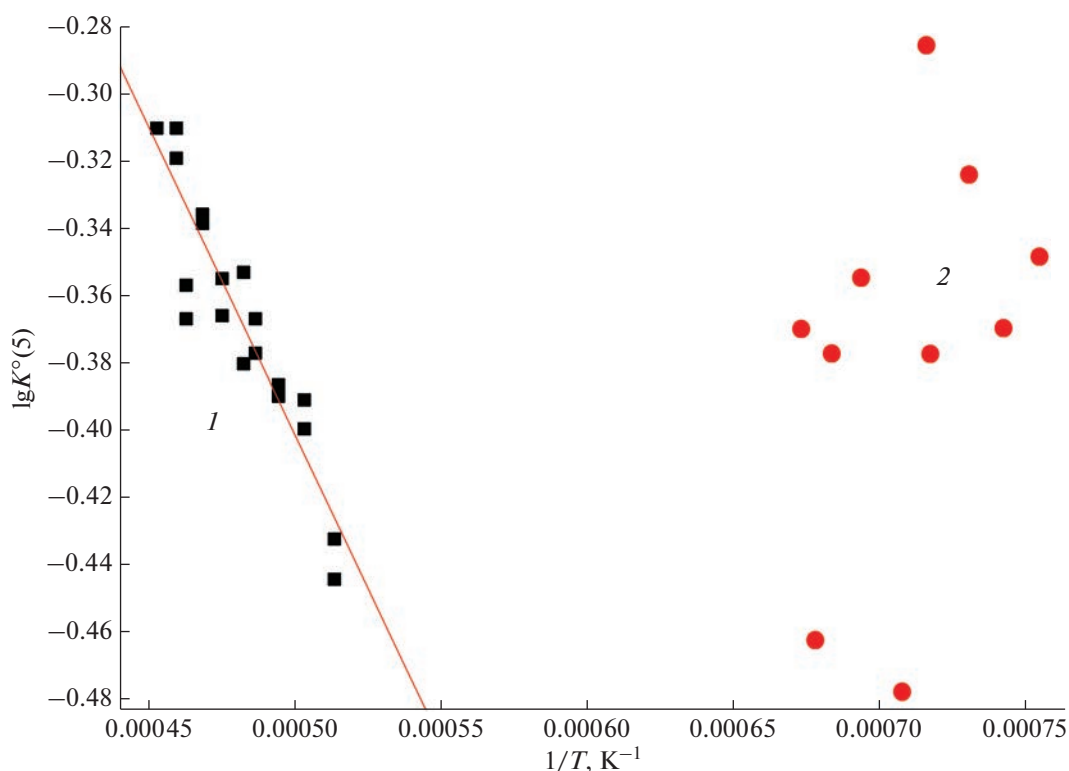


Рис. 1. Температурные зависимости константы равновесия реакции (5) из работ [17] (1) и [18] (2). $\lg K^\circ(5) = (0.513 \pm 0.079) - (1826.6 \pm 164.9)/T$. Коэффициент корреляции аппроксимирующей прямой равен 0.93384.

ного недостижения равновесного давления фторида скандия(III) (см. выше).

В табл. 4 проведено сравнение полученных в данной работе итоговых результатов с литературными данными и рассчитанными по ним энергиями разрыва связей.

Как правило, экспериментальные материалы об энергетике молекул появлялись раньше квантово-химических расчетов и служили критерием

правильности последних. Сравнение результатов работ [21–23] показывает очевидный прогресс расчетных работ. Совпадение в пределах погрешностей энергий разрыва связей для фторидов скандия, рассчитанных в [23] и определенных экспериментально, указывает на близость к тому времени, когда ситуация сменится на противоположную. Квантово-химические расчеты давно превзошли заявленную ранее цель “химической точности” (± 1 ккал/моль) [24] и уже способны оценивать

Таблица 4. Стандартные энтальпии образования и энергии разрыва связей молекул фторидов скандия, кДж/моль

Ссылка	$-\Delta_f H^\circ((\text{ScF}_n), \text{г}, 0)^*$			$D_0^\circ(\text{ScF}_n - \text{F})$		
	3	2	1	2	1	0
[17]	1245 ± 10	666.8	141 ± 6	655.5	603.8	593.5
[18]		683 ± 10	141 ± 10	648.8	619.0	593.9
[23]	1263.8^{**}	686.3^{**}	136.3^{**}	654.8	627.2	571.5
[14]	1251 ± 15	—	—	—	—	—
[21]						602
[22]						579
Настоящая работа	1251 ± 15	683 ± 10	141 ± 6	645.4	619.5	593.9

* Погрешности энтальпий образования ScF_n включают: погрешности энтальпий реакций (1)–(5) и энтальпий образования участвующих в них газообразных Ca, CaF, BaF, Sc, ScF_3 [13, 18] и ScF из настоящей работы.

** Рассчитано по $\Delta_{\text{ат}} H^\circ(\text{ScF}_n, 0)$ [23].

энергию связи с точностью до 1 кДж/моль [25, 26]. Такое положение дел потребует от экспериментаторов более тщательного планирования опытов и публикации не только “целевых” результатов, но и сопровождающую их дополнительную информацию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рекомендованные величины стандартных энтальпий образования фторидов скандия представляются вполне надежными и могут быть включены в справочные издания и использоваться в научных и технических расчетах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Phoung S., Williams E., Gaustad G. et al. // J. Clean. Prod. Elsevier. 2023. V. 401. P. 136673. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136673>
2. Zakaria Z., Kamarudin S.K. // Int. J. Energy Res. 2021. V. 45. P. 4871. <https://doi.org/10.1002/er.6206>
3. Tang Y., Ding L.P., Dou X.L. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 39. P. 15569. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02314>
4. van der Laan H., Orberger B., Dittrich C. et al. // Light Metals. 2023. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-22532-1_161
5. Botelho A.B. Jr., Espinosa D.C.R., Vaughan J., Tenório J.A.S. // Miner. Eng. 2021. V. 172. P. 107148. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0892687521003770>
6. Wei Z., Tan L., Cai G. et al. // Phys. Rev. Lett. 2020. V. 124. № 25. P. 255502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.124.255502>
7. Wang C. Theory and Application of Rare Earth Materials. Singapore: Springer, 2023. https://doi.org/10.1007/978-981-19-4178-8_19
8. Aleksandrova M.M., Bendeliani N.A., Blank V.D. et al. // Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 1990. V. 26. P. 1028.
9. Melnikov P., Komissarova L.N. // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. № 8. P. 1899. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.03.006>
10. de Araujo F.M.F., Duarte-Ruiz D., Saßnick H.D. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 62. P. 4238. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c04357>
11. Hastie J.W., Hauge R., Margrave J. // J. Less Common Met. 1975. V. 39. № 2. P. 309. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(75\)90205-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(75)90205-2)
12. Kent R.A., Zmbov K.F., Kana'an A.S. et al. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1966. V. 28. P. 1419. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(66\)80174-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(66)80174-4)
13. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B. et al. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. National Bureau of Standards. Technical Note 270-5. Washington, 1971.
14. Осина Е.Л., Горохов Л.Н. // Теплофизика высоких температур. 2017. Т. 55. № 4. С. 631.
15. Осина Е.Л., Гусаров А.В. // Теплофизика высоких температур. 2015. Т. 53. № 6. С. 858.
16. Romao C.P., Morelock C.R., Johnson M.B. et al. // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. № 9. P. 3409.
17. Zmbov K.F., Margrave J.L. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 3122. <https://doi.org/10.1063/1.1712362>
18. Hildenbrand D.L., Lau K.H. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 9. P. 3769. <https://doi.org/10.1063/1.468558>
19. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. в 4-х т. М.: Наука, 1978–1982.
20. Никитин М.И., Алиханян А.С. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 67. № 11. С. 1606.
21. Kardahakis S., Koukounas C., Mavridis A. // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. № 5. P. 054312. <https://doi.org/10.1063/1.1834912>
22. Langhoff S.R., Bauschlicher C.W., Partridge H. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 1. P. 396. <https://doi.org/10.1063/1.455481>
23. Соломоник В.Г., Муханов А.А. // Журн. структур. химии. 2012. Т. 53. С. 34. <https://doi.org/10.7868/S0040364415060174>
24. Kohn W. // Rev. Mod. Phys. 1999. V. 71. P. 1253. <https://doi.org/10.1103/revmodphys.71.1253>
25. Волохов В.М., Зюбина Т.С., Волохов А.В. и др. // Журн. неорг. химии. 2021. V. 66. № 1. P. 69. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21010116>
26. Thorpe J.H., Lopez C.A., Nguyen T.L. et al. // J. Chem. Phys. 2019. V. 150. P. 224102. <https://doi.org/10.1063/1.5095937>