Том 95, номер 4, 2021

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ Второе начало термодинамики, термодинамика Гиббса и времена релаксации термодинамических параметров Ю. К. Товбин Межфазный синтез: морфология, структура и свойства межфазных образований в системах жидкость-жидкость Е. Н. Голубина, Н. Ф. Кизим ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ Плотность перфтороктана на линии равновесия жидкость-пар Р. А. Хайрулин, С. В. Станкус Деградация структуры древесины *Populus tremula* при делигнификации озоном. Термический анализ Н. А. Мамлеева, А. В. Шумянцев, А. Н. Харланов ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ Кинетические характеристики катализаторов на основе мезопористого силикагеля, допированного диспрозием и модифицированного Ni, Cu, Ag, в реакциях гидрирования ксилолов

Е. О. Филиппова, Р. В. Шафигулин, А. В. Буланова	542
Кинетические закономерности медленного переноса протонов от β-замещенных порфиразинов к органическим основаниям	
О. А. Петров	549

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Излучение водных растворов неэлектролитов в миллиметровой области спектра и их диэлектрические свойства	
А. К. Лященко, А. Ю. Ефимов, В. С. Дуняшев	558
СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ	

Компьютерное исследование структуры силиценового канала	
с помощью транспорта иона Li ⁺ в нем	
А. Е. Галашев, К. А. Иваничкина	562
Порядок связи как мера электрохимической стабильности замещенных сульфоланов	
Э. М. Хамитов, Е. В. Кузьмина, Е. В. Карасева, В. С. Колосницын	568

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Синтез, структура и физические свойства нанокомпозита на основе оксида графена и TiO₂ *Н. Х. Ибраев, Е. В. Селиверстова, А. Е. Садыкова, Т. М. Сериков* 483

508

529

534

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Квантово-химическое моделирование необменной сорбции аминокислот анионообменником AB-17	
О. Н. Хохлова, Е. Р. Каширцева, В. Ю. Хохлов, Е. С. Трунаева	581
Исследование процесса сорбции уранил-ионов из водных растворов структурированным сополимером 4-изопропенилфенола, фенола и формальдегида	
Г. М. Мехтиева, М. Р. Байрамов, Дж. А. Нагиев, М. А. Агаева, Ш. Дж. Кулиева	588
Адсорбция бензола на нанопористых силикагелях с привитыми полифторалкильными слоями и смачиваемость	
Т. М. Рощина, Н. К. Шония, О. П. Ткаченко, Л. М. Кустов	594
Macc-спектрометрическое исследование продуктов деструкции тефлона после механохимической активации методом поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации	
А. Ю. Шолохова, А. И. Малкин, А. К. Буряк	606
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ	
Влияние ацилирования антоцианов уксусной кислотой на удерживание гликозидов в условиях обращенно-фазовой хроматографии	
В. И. Дейнека, Я. Ю. Кульченко, Л. А. Дейнека, И. П. Блинова	612
Газохроматографическое исследование композиционного сорбента на основе металлоорганического каркасного полимера MIL-53(Al)	
М. Ю. Парийчук, К. А. Копытин, Л. А. Онучак, Ю. В. Мартина	619
Стационарные фазы для капиллярной газовой хроматографии, полученные на основе сверхсшитых полистиролов	
В. Е. Ширяева, Т. П. Попова, А. А. Королев, А. Ю. Канатьева, А. А. Курганов	625
КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ	
Суперконденсаторы на основе активированных углей — продуктов переработки шелухи риса	
Р. Ю. Новоторцев, Е. В. Суслова, Кванки Чен, А. Н. Акулич, Ли Лу, С. В. Савилов	632
ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ	
Влияние направленного светового потока на пространственную ориентацию мицелл тритона X-100	
О. А. Федяева, Е. Г. Пошелюжная	641
БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
Инактивация планктонных микроорганизмов ударными акустическими волнами	
С. Н. Летута, С. Н. Пашкевич, А. Т. Ишемгулов, А. Н. Никиян	646
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ	

Методика расчета поверхностного натяжения менисков пар-жидкость в пористых телах

	Ю.	К.	Товбин	
-				

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 95, № 4, с. 483–507

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.12+536.77

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ, ТЕРМОДИНАМИКА ГИББСА И ВРЕМЕНА РЕЛАКСАЦИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

© 2021 г. Ю. К. Товбин^{*a*,*}

^а Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

**e-mail: tovbinyk@mail.ru* Поступила в редакцию 30.04.2020 г. После доработки 18.06.2020 г. Принята к публикации 23.06.2020 г.

Обсуждена взаимосвязь между вторым началом термодинамики и термодинамикой Гиббса: второе начало термодинамики сформулировано более общим, чем термодинамика Гиббса, в которой рассматриваются только строго равновесные значения термодинамических функций. В подходе Гиббса обобшена статическая теория равновесия в механике на термодинамические переменные с исключением в ней различия между временами релаксации всех термодинамических параметров. Для малых систем этот подход привел к замене реальной физической природы систем с расслаиванием сосуществующих фаз на модель с границей раздела мобильных фаз, контактирующих с инородным (неравновесным) телом. Для твердых тел это привело к смешению понятий полного фазового равновесия системы и механического равновесия деформированного твердого тела. Указанные две проблемы выявлены с помощью молекулярно-кинетической теории конденсированных фаз, обеспечивающей самосогласованное описание трех агрегатных состояний и их границ раздела. Данная теория позволяет ввести понятия времени начала и завершения процесса формирования энтропии в изучаемой системе. Учет экспериментальных данных по соотношениям между измеренными временами релаксации процессов переноса импульса. энергии и массы при рассмотрении реальных процессов не только позволили решить две указанные выше проблемы, но указал на избыточность математической теории Каратеодори для обоснования введения энтропии в многокомпонентных смесях. Дана микроскопическая интерпретация процесса производства энтропии в закрытых системах, которая поясняет суть процессов, предшествующих появлению параметра "степень полноты реакции" в подходах Де-Донге и Пригожина. Обсуждены системы, в которых учет времен релаксаций меняет существующие теории.

Ключевые слова: второе начало термодинамики, термодинамика Гиббса, энтропия, времена релаксации

DOI: 10.31857/S0044453721020266

1. ВВЕДЕНИЕ

Понятия о втором начале термодинамики и термодинамике Гиббса давно стали общеизвестными и хрестоматийными [1–10], поэтому для возвращения к их обсуждению необходим неординарный повод. Недавно был подведен итог развития методов статистической термодинамики для малых систем [11] и ее сопоставления с результатами термодинамики [1-10]. Впервые за время активного использования построенной термодинамики Гиббса (1878) было показано, что результаты термодинамического описания искривленных границ раздела фаз содержат принципиальную ошибку, которая повлияла на все известные простейшие формулы для малых систем (см. Приложение 1). Причина ошибки состоит в том, что термодинамические построения неявно нарушали соответствие между экспериментально

измеренными временами релаксации процессов переноса импульса (τ_{imp}) и массы (τ_{mas}).

Напомним, что условию фазового равновесия [1] отвечают три частных равновесия по давлению, температуре и химическому потенциалу, т.е. понятие фазового равновесия оказывается сложным и определяется тремя типами параметров, отвечающих за реализацию трех частных равновесий: механического, теплового, и химического. Параметры механического равновесия определяются только частью параметров состояния системы, и каждое из других типов равновесий имеет свои переменные, характеризуемые своими временами релаксации перехода в состояние равновесия: система характеризуется временами релаксации для импульса (τ_{imp}), энергии (τ_{ener}) и химического потенциала (τ_{mas}). В условиях физико-химических процессов эксперимент, как правило, показывает, что между указанными временами существуют следующие соотношения [2]: $\tau_{imp} \ll \tau_{ener} \ll \tau_{mas}$. Возможные отличия знаков соотношений "больше" или "много больше" для величины τ_{ener} зависят от конкретных условий проведений процессов. Результаты [11] не зависят от этих условий, так как основаны на главном соотношении:

$$\tau_{imp} \ll \tau_{mas},$$
 (1)

которое является базовым для данной работы. Это означает: в первую очередь устанавливается механическое равновесие под текущие распределения температуры и масс, затем — тепловое равновесие под текущее распределение масс, и лишь затем — химическое равновесие. С повышением плотности системы от газа до твердого тела соотношение (1) усиливается от 4 до 10–15 порядков.

Как показано в работе [11], в термодинамике неявно было принято, что время релаксации процесса переноса импульса много больше времени релаксации процесса переноса массы ($\tau_{imp} \ge \tau_{mas}$), что привело к ошибкам, указанным в Приложении 1. Эти ошибки оставались практически незамеченными, хотя на них также неявно указывала математическая теория конденсации Янга–Ли [12–15], в которой была доказана некорректность использования самого понятия метастабильного равновесия.

Наиболее ярко это отразилось в определении понятия поверхностного натяжения (ПН) (раздел "Теория капиллярности", стр. 219 [1]). ПН было введено в механике сплошных сред, но Гиббс дал термодинамическую трактовку ПН, как избыточной величины свободной энергии, которая вобрала в себя все свойства термодинамических функций (включая и энтропию, отсутствующую в механике). Со времен Гиббса все подходы к определению ПН были построены на условии $au_{imp} \gg au_{mas}$, и все они автоматически давали метастабильные капли. Определение ПН в гидростатическом подходе строилось на базе механики сплошных сред через взаимосвязь между локальными давлениями (точнее, компонентами тензора давлений или напряжений) внутри переходной области границы раздела фаз; параллельно доказывалось, что термодинамические трактовки полностью соответствуют механическим [16, 17].

Обнаружение в 2010 г. строго равновесных капель (с позиции полного фазового равновесия, т.е. через три частных равновесия) [18–22], а не метастабильных капель, указало на ошибку в термодинамике [1] для поверхностных явлений и малых систем.

Разделу "Теория капиллярности" [1] предшествует раздел "Термодинамика твердых тел" (стр.

186), в котором дано изложение основ термодинамики деформируемых твердых тел. Было сформулировано, как соотносятся между собой основные положения механики сплошных сред и термодинамики, которые позже перешли в принципы построения уравнений для границ раздела фаз. Во всей существующей литературе считается, что эти основы естественным образом полностью согласуются друг с другом, так как оба подхода относятся к методам механики сплошных сред и имеют общий математический аппарат описания состояния вещества как в свободном (недеформированном), так и в деформированном состояниях. По-видимому, лучшим изложением основ механики сплошных сред с позиции термодинамики является учебник [23]. В нем дословно повторяется главный тезис Гиббса о том, что деформированные состояния твердых тел – обобщение равновесных состояний вешества, и далее показывается, как появляются уравнения механики, сформированные задолго до появления термодинамики [1].

Однако и здесь, опираясь на условия фазового равновесия, сформулированные Гиббсом для любых фаз [1], и на экспериментально измеренные соотношения времен релаксаций (1), было показано [24, 25], что основы термодинамики и механики сплошных сред взаимно исключают друг друга (см. Приложение 2). Отсюда следует, что проблемы термодинамики границ раздела фаз появились вследствие взаимосвязи основ механики и термодинамики.

Эти два примера, относящиеся к очень широкому кругу вопросов практического применения термодинамики, указывают на существование принципиальной проблемы в самой основе термодинамики Гиббса. Чтобы проанализировать причину появления таких проблем целесообразно стартовать со второго начала термодинамики и рассмотреть, в чем отличие его основ от термодинамики Гиббса. Далее будут рассмотрены следствия из этого анализа для последующего развития термодинамики и статистической физики. Это тем более важно: во многом вся статфизика для трех агрегатных состояний (газ-жидкостьтвердое) по мере своего развития подстраивалась под термодинамику!

2. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Введение второго начала термодинамики связано с обсуждением понятия о процессах и введением энтропии как меры необратимых процессов передачи или рассеяния энергии. Качественно новым и принципиальным отличием второго начала от всех предшествующих построений на основе механики, является его формулировка немеханического принципа описания процессов перехода между разными начальными и конечными состояниями системы с участием механической работы и теплоты, что привело к введению понятия энтропии и ее особенностей в состоянии равновесия. Историческое изложение периода формулировки второго начала изложено во многих источниках (см. например, [5, 9, 26]).

Сегодня второе начало термодинамики формально выражается в виде соотношения математического выражения на приращение энтропии в виде неравенства Р. Клаузиуса: $\oint \delta Q/T \ge 0$, где δQ — количество теплоты, T — абсолютная температура. Здесь интеграл берется по замкнутому циклическому процессу, в котором система получает или отдает указанное количество теплоты при соответствующих температурах, или

$$S \ge \frac{\delta Q}{T},\tag{2}$$

где S — энтропия, произведенная необратимыми процессами *внутри* замкнутой системы. Знак равенства относится к обратимым процессам. Для них подынтегральное выражение есть полный дифференциал $S = \delta Q/T$, в силу независимости от пути перехода между любым начальным и конечным состояниями, что позволяет считать энтропию S функцией состояния. Интегральная форма записи для энтропии выражается в виде разности значений энтропий для двух разных состояний системы

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T},\tag{3}$$

где интегрирование ведется вдоль пути любого квазистатического (или обратимого) процесса, связывающего состояния 1 и 2.

Однако из неравенства Р. Клаузиуса следует более общая форма записи, которую сам Клаузиус считал неотъемлемой частью формулировки второго начала термодинамики, т.е. он включил необратимые процессы в формализм введения понятия энтропии и заменил дифференциальное неравенство (2) на интегральное неравенство в виде [27, 28]:

$$N = S_2 - S_1 - \int_1^2 \frac{dQ}{T},$$
 (4)

где величину N определил как "некомпенсированное преобразование" (или нескомпенсированная теплота) [27, 28]. Величина dQ может быть положительной или отрицательной. Из неравенства Клаузиуса (2) следует, что изменение энтропии, обусловленное необратимыми процессами, должно быть положительным, он это записывал в следующем виде:

$$N = S_2 - S_1 - \int_1^2 \frac{dQ}{T} > 0.$$
 (5)

Отсюда объединенное уравнение первого и второго начала термодинамики, согласно Клаузиусу, записывается как

$$dU \le TdS - PdV, \tag{6}$$

где U – внутренняя энергия, P – давление и V – объем системы, как и выше знак равенства относится к равновесию.

Как отмечено в [9]: "Полезность понятия энтропии и второго начала термодинамики зависит от нашей способности определить энтропию физической системы так, чтобы ее можно было вычислить". Однако в те времена не было способа вычисления величины N, связанной с необратимыми процессами. Поэтому все внимание было сконцентрировано на методах расчета идеализированных обратимых процессов. А для необратимых процессов введенная функция энтропии указывала на пути направления самопроизвольного протекания процесса.

3. ТЕРМОДИНАМИКА ГИББСА

В своей работе Гиббс указывает на прямую связь с построениями Клаузиуса и пишет о своем согласии с Клаузиусом [27, 28] в отношении термина энтропия [1]: главным для него является тот факт, что "...существуют функции состояния тела, дифференциалы которых удовлетворяют этим уравнениям, можно легко вывести из первого и второго законов термодинамики" (стр. 10, [1]). За основу было взято уравнение (6) для строго равновесных состояний:

$$dU = TdS - PdV. \tag{7}$$

Эту запись Гиббс комментирует следующим образом (стр. 61, [1]): "Понимание законов, управляющих поведением любой материальной системы, чрезвычайно упрощается, если рассматривать энергию и энтропию системы в различных возможных для нее состояниях. Так как разность значений энергии для любых двух состояний представляет собой сумму количеств работы и тепла, полученных или отданных системой при переходе из одного состояния в другое, а разность энтропии является *пределом всех возможных значений интеграла* $\int dQ/T$ (этот интеграл в пределе обратимых процессов дает разность энтропий),

то изменения энергии и энтропии характеризуют все наиболее существенные эффекты, происходящие в системе при переходе из одного состояния в другое" (Курсивом выделены слова, на которых делает акцент автор статьи).

Здесь речь идет о предельных с математической точки зрения свойствах функции энтропии, выраженных в записи (7). Фактически рассматриваются только предельные значения математических функций с временной зависимостью при $t \rightarrow \infty$, когда достигается полное равновесие системы. Этой записи отвечает выбор квазистатического процесса как основного процесса термодинамики. В нем процесс реализуется бесконечно медленно, и исчезает различие между временами релаксации разных свойств, участвующих в роли термодинамических параметров.

После этого стало возможным перенести статическую теорию Лагранжа для механических систем на термодинамические системы с целью получения условий ее равновесия и термодинамической устойчивости. К механическим переменным были добавлены новые термодинамические переменные. В данной ситуации последовательность независимых математических переменных не играет роли при рассмотрении процесса установления равновесия. Этот путь исключил любую возможность учета времен релаксации термодинамических параметров – все переменные были эквивалентны по отношению к отсутствию времени. По логике предложенного обобшения механическое равновесие рассматривается первым, а затем другие равновесия с термодинамическими параметрами. Исторически сложилось так, что этим Гиббс ввел приоритет механики над термодинамическими параметрами. Более того, считается, что найденное сначала давление определяет значение химического потенциала. Это стало стандартным путем всех термодинамических построений.

Работа с предельными значениями термодинамических параметров позволила Гиббсу получить новые результаты: обобщение термодинамики на неоднородные системы, что потребовало введения понятия фазы, границы раздела фаз, понятия компонента (вместо использовавшегося термина вещество) и химического потенциала. При этом был сделан переход для термодинамических потенциалов на любое число компонентов, в отличие от одного вещества в работах Клаузиуса.

Проблемы возникли позже при анализе применения понятия полного фазового равновесия к малым системам и к смешению понятий полного фазового равновесия системы и механического равновесия деформированного твердого тела. Они указывают на то, что содержание второго начала термодинамики более общее, чем его чисто механистическая трактовка термодинамики Гиббса. Неслучайно в построениях Гиббса появилось понятие о "пассивных силах" и необходимость принять любое механически равновесное состояние за состояние полного равновесия (т.е. удовлетворяющим трем частным равновесиям, установленным самим Гиббсом).

Очевидно, что пассивные силы не существуют в природе, и, по сути, они заменили понятие о временах релаксации. Экспериментальные данные (1) указывают, что главенствующая роль принадлежит химическому равновесию, определяемого химическим потенциалом, а не механического равновесия, определяемого давлением.

4. СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭНТРОПИИ

Практически одновременно к 1877 г. был разработан молекулярно-статистический подход Л. Больцмана [29], который дал микроскопическую интерпретацию второго начала на примере идеального газа. Им было выведено кинетическое уравнение для идеального газа, и из анализа его решений на распределения молекул в стационарном состоянии было получено выражение для энтропии. Этим фактически было дано статистическое обоснование энтропии, которое легло в основу всего последующего развития статистической термодинамики.

Опуская эти хорошо известные уравнения, отметим отношение самого Больцмана к полученным выражениям. При обосновании статистического выражения для энтропии ему пришлось изменить чисто механистическую трактовку для функции распределения молекул по скоростям на статистическую, в основе которой были уравнения теории вероятностей для больших чисел, связывающие пространственное распределение молекул. Этим был полностью изменен принцип описания состояния системы и предложена новая статистическая трактовка второго начала термодинамики. Новизна подхода Больцмана заключается в том, что немеханические вклады в эволюцию системы описываются вероятностными методами.

Суть второго начала термодинамики связана с реализацией необратимых процессов. Процессы, которые второе начало термодинамики отвергают как невозможные, не нарушают законов механики. В то же время все необратимые макроскопические процессы, такие, как теплообмен, происходят вследствие движения атомов и молекул, что в свою очередь также подчиняется законам механики; теплообмен обусловлен межмолекулярными столкновениями, при которых происходит передача энергии. Согласно результатам подхода Больцмана, удалось примирить обратимость механики с необратимостью термодинамики: было получено следующее соотношение между микроскопическими состояниями и энтропией: $S = k \ln W$, где W – число микросостояний, соответствующих тому макросостоянию, энтропия которого равна S.

По Больцману, чем больше *W*, тем вероятнее, что это макросистема, т.е. система, которая под-

чиняется статистическим законам. Таким образом, необратимые процессы, происходящие с увеличением энтропии, соответствуют эволюции к наиболее вероятным состояниям. Равновесные состояния отличаются тем, что величина W достигает максимума. Для изолированной системы это максимальное значение остается неизменным, поскольку само равновесное состояние сохраняется сколь угодно долго. Функция S не может уменьшаться, а может только возрастать при стремлении к равновесию.

При этом энтропия есть также и мера вероятности состояния системы. Всякая же система, состоящая из очень большого числа частиц, согласно законам теории вероятностей, стремится перейти от менее вероятного состояния к более вероятному. Обратные же переходы существуют, но маловероятны. Главный для нас вывод заключается в том, что энтропия "имеет определенное значение для всякого состояния системы, а не только для состояния равновесия" [86, Bd. II, S. 130] – цитируется по [26]. Этим подход Больцмана полностью соответствует второму началу, которое рассматривает процессы в их развитии, а не только предельные равновесные состояния систем.

Второе начало термодинамики – отражение статистических закономерностей. Поэтому писал Больцман "Во всех случаях, где применим закон больших чисел, т.е. в большей части явлений природы... как явлений, обнимающих огромное число материальных точек, всякое изменение, которое может произойти само собой (т.е. без компенсации), есть переход от менее вероятного состояния к более вероятному состоянию" [86. Bd. II, S. 132] – цитируется по [26]. Эта точка зрения сохранилась впоследствии во всех статистических подходах к эволюции всех систем. Именно на основе второго начала термодинамики стали развиваться неравновесная термодинамика и неравновесная статистическая термодинамика. Кинетическое уравнение Больцмана неравновесного идеального газа начали позже решать методами, разработанными Чепменом и Энскогом [30].

5. НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Идеи Клаузиуса о втором начале термодинамики были учтены в работах Т. Де Донде [31] с помощью понятия химического сродства, разработанного для описания химических реакций. Позже это направление было расширено при построении макроскопической термодинамики неравновесных процессов [3, 9, 10, 32–34]. Классическая равновесная термодинамика для неравновесных процессов устанавливает только неравенства, которые указывают направление процессов. Задача неравновесной термодинамики состоит в том, чтобы дать количественное описа-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 4 2021

ние неравновесных процессов в зависимости от начальных и/или внешних условий для состояний, не сильно отличающихся от равновесных состояний. Учитывая безмодельный характер равновесной термодинамики, в неравновесной термодинамике все процессы переноса также рассматривают как в механике сплошных сред, т.е. в континуальном описании, а их параметры состояния рассматривают как переменные от непрерывных координат и времени.

Основой общего подхода в неравновесной термодинамике служит понятие локального равновесия. Уже при его определении исходят из понятий о временах релаксаций термолинамических параметров. Напомним. что время релаксации характеризует процесс установления термодинамического равновесия в изучаемой макроскопической системе. Общепринято, что время релаксации растет с увеличением размеров системы, так что отдельные макроскопически малые части системы приходят сами по себе в равновесное состояние значительно раньше, чем устанавливается равновесие между этими частями. В неравновесной термодинамике принимают, что, хотя в целом состояние системы неравновесно, отдельные ее малые части равновесны (точнее, квазиравновесны), но имеют термодинамические параметры, медленно изменяющиеся во времени и от точки к точке. Поэтому для таких систем может быть построено разумное термодинамическое описание, в котором такие интенсивные переменные, как температура и давление, вполне определены в любом элементарном объеме, а такие экстенсивные переменные, как энтропия и внутренняя энергия, заменены их плотностями.

В термодинамически равновесных системах, как известно [1], давление *P*, температура *T* и химический потенциал μ_i постоянны вдоль всей системы: grad *P* = 0, grad *T* = 0, grad μ_i = 0. В неравновесных условиях не выполняется постоянство давления *P*, температуры *T* и химического потенциала μ_i (grad $P \neq 0$, grad $T \neq 0$, grad $\mu_i \neq 0$), поэтому в системе возникают необратимые процессы переноса импульса, энергии и массы.

Традиционно размеры этих физически малых равновесных частей неравновесной системы и времена изменения термодинамических параметров в них определяются в термодинамике экспериментально. В последнее время получены оценки для их определения на основе вклада их размерных флуктуаций [11]. Обычно принимается, что физический элементарный объем L^3 , с одной стороны, содержит большое число частиц ($v_0 \ll L^3$, $v_0 = \gamma_s \lambda^3$ – объем на одну частицу, γ_s – фактор формы, λ – среднее расстояние между частицами), а, с другой стороны, неоднородности макроскопических параметров $a_i(\mathbf{r})$ на длине L малы по сравнению со значением этих парамет-

ров ($|\partial a_i/\partial x| L \ll a_i$), т.е. $v_0^{1/3} \ll L \ll |\partial \ln(a_i)/\partial x|^{-1}$. Время т изменения термодинамических параметров в физически малых равновесных частях намного больше времени τ_L релаксации внутри них и намного меньше времени τ_{L_s} , за которое устанавливается равновесие во всей системе: $\tau_L \ll \tau \ll \tau_L$.

Процессы релаксации описываются кинетическими уравнениями. Традиционно перенос массы, импульса и энергии описывается уравнениями механики сплошных сред, которые для паро-жидкостных систем традиционно называют уравнениями гидродинамики [35, 36], а в твердых телах – уравнениями упругости [23, 37]. Свойства неравновесной системы при этом опрелеляются локальными термодинамическими потенциалами, которые зависят от пространственных координат и времени только через характеристические термодинамические параметры, для которых справедливы уравнения термодинамики. Так, если в качестве характеристических переменных выбраны локальная плотность внутренней энергии $u(\mathbf{r}, t)$, удельный объем $v(\mathbf{r}, t)$ ($v = \rho^{-1}$, р – локальная плотность массы среды) и локальные концентрации $c_i(\mathbf{r}, t)$ различных компонентов, то состояние физически элементарного объема в окрестности точки **r** в момент времени tописывается локальной энтропией $s = s[u(\mathbf{r}, t),$ $v(\mathbf{r}, t), c_1(\mathbf{r}, t), ..., c_n(\mathbf{r}, t)],$ определяемой основным уравнением термодинамики Tds = du + Pdv –

$-\sum_{i}\mu_{i}dc_{i}.$

Это же основное уравнение термодинамики для удельных (по массе) локальных величин служит также основным уравнением неравновесной термодинамики при учете временной зависимости потоков массы, импульса и энергии (в более общем случае и зарядов) в динамике неравновесных процессов. Общая эволюция энтропии выражается через два вклада как

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt},\tag{8}$$

где первый вклад означает поток энтропии, а второй – производство энтропии. Выражение (8) отражает изменение локальной энтропии по двум каналам: $dS = d_eS + d_iS$, где d_eS – изменение энтропии, обусловленное обменом веществом и энергией с внешней средой, а d_iS – изменение энтропии, обусловленное необратимыми процессами внутри системы [9]. Задача термодинамики состоит в том, чтобы получить явные выражения для d_eS и d_iS , представив их в виде функций от экспериментально измеряемых величин.

Для изолированных систем, поскольку обмен энергией или веществом с внешней средой отсутствует, имеем $d_e S = 0$ и $d_i S \ge 0$. Для закрытых систем, которые обмениваются с внешней средой энергией, но не веществом, справедливы соотношения: $d_e S = dQ/T = (dU + PdV)/T$ и $d_i S \ge 0$. В этих соотношениях dQ — количество теплоты, которым система обменялась с внешней средой за время dt.

Для открытых систем, которые обмениваются с внешней средой веществом и энергией (для которых $dU + PdV \neq dQ$), получаем: $d_eS = dQ/T =$ $= (dU + PdV)/T + d_eS_u$ и $d_iS \ge 0$. Величина d_eS_u означает обмен энтропией, обусловленный потоком вещества, который выражается через химический потенциал. Таким образом, идет ли речь об изолированных, закрытых или открытых системах, всегда выполняется неравенство $d_i S \ge 0$. Это и есть самая обшая формулировка второго начала термодинамики. Такая формулировка имеет еще один важный аспект: она применима не только ко всей системе, но и ко всем подсистемам [9]. Неравновесная термодинамика нашла много разнообразных приложений в физике и химии. Хотя существуют системы, для которых гипотеза локального равновесия не является хорошим приближением, но это - исключения из общего правила. Для большинства гидродинамических и химических систем локальное равновесие служит хорошим приближением [9].

В нашу задачу не входит изложение известных положений неравновесной термодинамики, тогда как вопрос о структуре выражений $d_i S \ge 0$ для внутреннего прироста энтропии выходит за рамки неравновесной термодинамики и требует микроскопического анализа. Отметим только, что сама запись для внутреннего прироста энтропии отражает наличие внутреннего *процесса*, а не фиксированного состояния, как это принято в термодинамике Гиббса $d_i S = 0$, и изменение энтропии обусловлено только потоками теплоты.

6. НЕРАВНОВЕСНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Микроскопическую интерпретацию неравновесной термодинамики дает неравновесная статистическая термодинамика, основной которой служат кинетические уравнения, описывающие перенос свойств изучаемых систем. Обсуждение вопросов статистической механики естественно начать с работы Гиббса, в которой были заложены основы всей статистической термодинамики [1]. Гиббс дал тшательный математический анализ статистической механики, начала которой уже были частично сформулированы в предшествующих работах Клаузиуса, Максвелла и Больцмана. Его работа была ориентирована на газовые одно- и многокомпонентные системы, она заложила основы новой области науки. В наше обсуждение входит только вопрос о ее соот-

ветствии с временами релаксации, поэтому отметим, что в ней не был поставлен вопрос о связи со вторым началом термодинамики в полной трактовке Клаузиуса, и хотя технически материал излагался в терминах теории вероятности для больших чисел (как и в работах Больцмана), но возможность использования получаемых величин энтропии вне наиболее вероятного распределения не была рассмотрена. Гиббс также отстранился от обсуждения вопросов связи получаемых величин теплоемкости с экспериментальными данными, указав на недостаточное понимание наукой еще многих проявлений природы. Отмеченный им факт, как раз и относится к обсуждаемой природе времен релаксации отдельных энергетических уровней; решение этих вопросов было получено позже только в рамках квантовой теории.

Ограничимся обсуждением уравнения Паули [38], разработанного с помощью волновой теории, в которой распределения электронной плотности описывается уравнениями Шредингера. Если провести усреднение волновых функций по пространству и сделать вторичное усреднение по классическим переменным, то в результате сформируется так называемая матрица плотности $\rho(n, t)$. Ее временная эволюция отражает эволюцию системы за счет переходов в прямом и обратном направлениях между разными энергетическими состояниями системы [38] (см. Приложение 3).

Такой подход удобен для описания химических реакций, но одновременно он непосредственно связан и с обычным фазовым состоянием классической системы, оперирующей всеми импульсами и координатами молекул в кинетическом уравнении Больцмана [39, 40]. Уравнение Больцмана, в отличие от уравнений неравновесной термодинамики, в принципе, допускает большие отклонения от равновесия, хотя на практике применяется для малых отклонений при нахождении диссипативных коэффициентов неравновесной термодинамики.

Принцип микроскопической обратимости связан с обратимостью по времени уравнения Шредингера. Он связывает сечения прямой и обратной реакций или рассеяния. Принцип детального равновесия устанавливает статистическое соотношение между константами скорости в прямом и обратном направлениях (подробнее см. [40, 41]). Для химического процесса принцип микроскопической обратимости формулируется таким образом. что для каждого элементарного химического процесса (стадии) существует обратный процесс. Эти два процесса образуют обратимую стадию, которая формирует результирующий поток исходных реагентов и продуктов. В состоянии равновесия результирующий поток равен нулю, или прямая и обратная реакция имеют одинаковые скорости. Это условие отражает принцип детального равновесия, в котором константа химического равновесия связана с константами скоростей прямого и обратного направлений реализации стадии. Или принцип детального равновесия представляет собой макроскопическое выражение принципа микроскопической обратимости.

Уравнение Паули относится к промежуточному уровню между микроскопическим и макроскопическим. Оно не инвариантно относительно времени, и его решение стремится к некоторому фиксированному равновесному распределению. По сути, оно относится к уравнениям на вероятность распределения по различным состояниям системы. Эволюция системы описывается как стохастический процесс (недетерминистическое описание).

Для химических реакций в газовой фазе поведение колебательных степеней свободы можно считать независимыми от состояний поступательных, вращательных и электронных степеней свободы, связанных с диссоциацией и ионизацией ($\tau_{tran} \sim \tau_{rot} \ll \tau_{vib} \ll \tau_{dis} < \tau_{ion}$). Уравнение типа Паули не применимо к системам с сильными связями: на поверхностях твердых тел, в неидеальных системах, в неидеальной плазме и т.д. Пределы его применимости следует контролировать в каждом отдельном случае [40-42]. Но позже были разработаны аналогичные уравнения в марковском приближении (Master Equation), которые нашли активное применение в системах с сильным взаимодействием (при условии частичного загрубления описания внутренних энергетических состояний молекул).

Важное значение в развитии кинетической теории имела работа Н.Н. Боголюбова [43], предложившая общий подход к расчету кинетических и равновесных состояний как для газа, так и для конденсированных фаз на базе корреляционных функций распределений (ФР). Одновременно при обосновании уравнения Больцмана была предложена иерархия времен на разные этапы состояния системы, что позволяет исследовать ее три этапа эволюции (первоначальной хаотизации, кинетический и гидродинамический) по мере приближения к равновесию.

Необходимость анализа процесса перемешивания частиц в фазовом пространстве их скоростей и координат в задачах взаимосвязи равновесных и неравновесных состояний систем была рассмотрена в работе [44]. В частности, было показано, что, рассматривая процесс "размешивания", мы получаем возможность естественным образом ввести и оценить время релаксации, как тот промежуток времени, в течение которого достигается равномерное растекание изображающих точек по гиперповерхности постоянной энергии или по энергетическому слою. В результате анализа [44] было получено, что время релаксации составляет порядка 3–5 времен пролетов молекул между столкновениями в газе t_c , где для простейших газов $t_c \sim 10^{-10}-10^{-9}$ с [30, 44]. Аналогичным образом концепция размешивания позволяет дать и оценку времени релаксации по координатам. Для тех же условий разреженного газа это приводит к значениям времени релаксации 10^{-5} с. Условия "размешивания" [44], выполняются для широкого класса макроскопических систем, охватывающего практически любые системы, встречающиеся в статистической физике.

Эволюция во времени начального неравновесного состояния происходит следующим образом. За время релаксации достигается "размешивание" изображающих точек в энергетическом слое фазового пространства и происходит "необратимый" процесс с возрастанием энтропии системы. В ходе дальнейшей эволюции системы в течение промежутков времени, во много раз превышающих время релаксации, система, в согласии с теоремой возврата Пуанкаре (напомним, что по этой теореме за достаточно большое время фазовая траектория в фазовом пространстве вернется в область, сколь угодно близкую к некоторой начальной точке этой траектории), будет вновь приходить в неравновесные состояния, и наблюдатель будет фиксировать процессы, идущие с убыванием энтропии. Для больших флуктуации времена возврата оказываются при этом крайне большими, на много порядков превышаюшими возможное время наблюдения. По отношению к таким флуктуациям эволюция оказывается практически необратимой. Если же речь идет о малых флуктуациях, то они могут повторяться часто, и тем чаще, чем меньше масштаб флуктуации. Тогда за время наблюдения процессы, идущие с убыванием энтропии. будут наблюдаться столь же часто, как и процессы возрастания энтропии, а картина эволюции становится обратимой. Размерные флуктуации малых систем рассмотрены в [11], найдены минимальные объемы dV, которые отвечают условиям применимости классической термодинамики (см. также ниже раздел 9).

Автор [44] обращает внимание на то, что взаимодействия частиц друг с другом и с термостатом являются ключевыми, чтобы вызвать в ходе дальнейшей эволюции состояния перемешивания, т.е. переход от неравномерного распределения изображающих точек по энергетическому слою к равномерному. Неслучайно поэтому, что в кинетических уравнениях, при выводе которых взаимодействием частиц, в частности столкновениями, мы пренебрегаем (это уравнения самосогласованого поля и свободно-молекулярного течения), необратимости не возникает.

7. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПЛОТНЫХ ФАЗ

Современная молекулярно-кинетическая теория плотных фаз основана на так называемой модели решеточного газа (МРГ) [11, 14, 15, 45, 46]. Объем любой системы V разбивается на отдельные элементарные ячейки (или узлы) объема $v_0 =$ $= \gamma_s \lambda^3 (\gamma_s - \phi_a \kappa top \phi_op_{Mb}), \lambda - cpedhee pacctor$ ние между молекулами в плотной фазе: $v_0 = V/M$, здесь v_0 – средний объем узла, M – число узлов системы. Данный подход ориентирован на неоднородные системы – в нем используется ансамбль копий системы, представляющей собой неоднородную решеточную структуру, как для однородных систем у Гиббса [1]. Также однотипно используются корреляционные функции для равновесия и произвольных степеней отклонений от состояния равновесия, как у Боголюбова [43].

В МРГ смесь состоит из s, компонентов и свободных узлов (вакансий), т.е. число разных состояний занятости узлов решеточной структуры равно $s = s_c + 1$. Наличие вакансий в МРГ позволяет использовать ее для всех концентраций компонентов многокомпонентной смеси от нулевых, характерных для разреженного газа, до единицы (в мольных долях), характерных для твердого тела. Для всей системы величина $\theta_i = N_i/M$ определяет концентрацию компонента *i* (*N_i* – число частиц сорта i). Ее связь с общепринятой концентрацией n_i (число частиц сорта i в единице объема) запишется как $\theta_i = n_i v_0$. Концентрационные слоевые распределения компонентов задаются локальными концентрациями θ_q^i , характеризующими вероятность заполнения узла слоя qчастицей *i*, $1 \le i \le s$, $2 \le q \le \kappa - 1$, $\sum_{i=1}^{s} \theta_q^i = 1$, $\theta_q^i = N_q^i/N_q, \; N_q^i$ — число частиц сорта i на узлах типа q, и парными функциями θ_{qp}^{ij} , характеризующими вероятность нахождения пар компонентов *і* и *ј* в соседних узлах слоев *q* и *p*. Значения q = 1 и к отвечают объемным фазам сосуществующих фаз. Все локальные функции плотности θ_q^i и среднего числа пар θ_{qp}^{ij} между соседними узлами в мо-нослоях q и p определяются как средние по ансамблю одинаковых неоднородных решеток. Нормировочные соотношения для парных функций компонентов имеют вид: $\sum_{i=1}^{s} \theta_{qp}^{ij} = \theta_p^j$ и $\sum_{i=1}^{s} \theta_{qp}^{ij} = \theta_{q}^{i}$. Здесь и ниже ограничимся для простоты обозначений с учетом взаимодействия

Наиболее простые выражения получаются в рамках модифицированной МРГ, отражающей

только ближайших соседей.

дискретно-континуальное распределение в пространстве компонентов смеси соизмеримых размеров, описывающее коллективные движения компонентов, с учетом прямых корреляций в квазихимическом приближении (КХП) учета парного потенциала взаимодействия между всеми компонентами системы [11, 45, 46]. Данный подход охватывает по плотности все три агрегатных состояния, и это единственный подход, позволяюший самосогласованно описать не только объемные фазы трехагрегатных систем, но и три вида границ раздела фаз: пар-жидкость, твердое-пар и твердое-жидкость с единой точки зрения. Общий подход сохраняется и для смесей компонентов разного размера, это усложняет статистику, но не меняет его суть. В целом, общность задач, которые может рассматривать теория физико-химических процессов на базе МРГ, сопоставима с общностью термодинамического подхода.

Помимо строго равновесных состояний в реальных условиях реализуются множество других типов трехагрегатных систем, в которых вместо сосуществующих фаз находятся контактирующие фазы, также разделенные границами раздела, компоненты которых не находятся в состоянии равновесия. Эти химически неравновесные системы находятся в состоянии механического равновесия. К ним также возможно применение теории при условии того, что, согласно разным временам релаксации, эволюция твердой фазы описывается кинетическими уравнениями, а для каждого момента времени устанавливаются равновесное распределение мобильных фаз и механическое равновесие в твердой фазе и на ее границе. В этом случае вместо равновесных термодинамических потенциалов следует использовать их неравновесные аналоги, которые имеют тот же самый вид через унарные и парные функции распределений, что и равновесные потенциалы (Приложение 4). Это позволяет сформулировать процедуру расчета неравновесных ПН и процедуру для выделения избыточного вклада трехагрегатной области (по отношению к трем видам двухфазных границ) также в виде продолжение двухагрегатных областей в область трехагрегатного контактного угла.

Структура кинетических уравнений на унарные и парные ФР приведена в Приложении 4. Эти уравнения построены путем замыкания цепочки типа Боголюбова [46], в которой учитываются столкновения (больцмановские слагаемые), межмолекулярные взаимодействия (власовские вклады) и обменные потоки свойств (масса, импульс, энергия) между разными ячейками за счет теплового движения молекул в пространстве. Обменные потоки складываются из прямых перемещений молекул в соседние свободные ячейки и из передачи свойств (импульса и энергии) через столкновения со своими соседями. Такая система уравнений представляет собой наиболее детальное описание молекулярных систем, и с ее помощью при загрублении масштаба можно переходить к уравнениям переноса на любых пространственно-временных шкалах в зависимости от рассматриваемой задачи. Эти уравнения могут быть применены к трем агрегатным состояниям. В результате полная система уравнений переноса будет описывать все временные интервалы (от пикосекунд на микроуровне до секунд на макроуровне), пространственные масштабы и концентрационный диапазон от газа до жидкости и твердого вещества. С их помощью можно обосновать уравнения неравновесной термодинамики, которые также применяются для любых агрегатных состояний, и дополнительно получить выражения для диссипативных коэффициентов.

Выделение трех этапов протекания процессов по Боголюбову выделяет в качестве новых параметров состояния неравновесных систем парные ФР [11]. С молекулярной точки зрения, локальное выполнение объединенного уравнения для первого и второго начал термодинамики обусловлено однозначной зависимостью парной функции распределения молекул θ_2 от плотности (или от унарной ФР) при фиксированной температуре в любой момент времени t. Обычно такая зависимость выражается в виде алгебраических или интегральных уравнений, связывающих ФР первого и второго порядков без временного аргумента $\theta_2(\theta)$. Это приводит к тому, что при фиксированных температуре и числовой плотности частиц θ парная ΦP не зависит от времени и $d\theta_2/dt = 0$. Обоснование условий для такой зависимости дает представление об иерархии характерных времен релаксации между первой и второй ФР при условии локального равновесия, предложенное Н.Н. Боголюбовым [43]: временная зависимость парной ФР выражается через временные зависимости унарных ФР: $\theta_2(x_f, x_g, t) = \theta_2(\theta(x_f, t), \theta(x_g, t)), x_f = (r_f, v_f) -$ здесь рассматривается полное фазовое пространство координат r_f и скоростей v_f в окрестности координаты f; при этом реализуется локальная квазиравновесность пар $d\theta_2(\theta(x_f, t), \theta(x_g, t))/\partial t = A = 0$, где A — некоторая функция, которую необходимо построить из кинетического уравнения для парной ФР при условии малого отклонения парной

ΦР θ₂ от своего равновесного значения θ^e₂ для заданного значения плотности θ. Таким образом, θ₂(t) = θ^e₂ + δθ₂(θ(t)), где δθ₂(θ(t)) – поправка к величине равновесной парной ΦР за счет влияния потока молекул, меняющего плотность θ(t) как функцию времени t. Или основное отличие понятий стационара (квазиравновесия) и равновесия – появление поправки δθ₍₂₎(θ(t)), зависящей от свойств потока, при их общем свойстве — независимости парной ФР от времени $d\theta_2/dt = 0$.

Времена релаксации. Анализ кинетических уравнений позволяет рассмотреть модификацию соотношений (1) за счет учета влияния времени релаксации парных ФР.

При переносе массы следует различать способы изменения концентраций – реакции или диффузия [11]. В кинетическом режиме времена релаксаций диффузии меньше, чем времена релаксаций химических превращений. В диффузионном режиме, наоборот, времена релаксаций химических превращений меньше, чем времена релаксаций диффузии. Все это требует детализации времен релаксаций т_{таs} как по типу процесса, так и по каждому из компонентов *i* смеси, $1 \le i \le s_c$, где s_c – число компонентов в смеси: $\tau_{dif}(i)$ и $\tau_{reac}(i)$. Отличия между $\tau_{dif}(i)$ и $\tau_{reac}(i)$ для каждого компонента связаны с изменениями его энергии в ходе перераспределений в пространстве или во внутренних состояниях. Первое обычно требует меньшего измеэнергии за счет нения латеральных взаимодействий, которые обычно меньше энергии внутренних связей. Во втором случае изменения связаны с внутренними перестройками и с разрывом связей.

В равновесной термодинамике величина τ относится к временам для максимального времени релаксации $\tau_{reac}(i)_{max}$, относящегося к времени релаксации компонента *i*, имеющего максимальное значение: $\tau \gg \tau_{mas}^{reac}(i)_{max}$. Если $\tau < \tau_{mas}^{reac}(i)_{max}$, то это относится к той ситуации, для которой Гиббс вводил пассивные силы первого рода, связанные с торможением химических превращений. Диапазон времен релаксаций распространяется до $\tau < \tau_{mas}^{dif}(i)_{min} \ll \tau_{mas}^{reac}(i)_{max}$, где $\tau_{mas}^{dif}(i)_{min}$ — минимальное время релаксации диффузионного перераспределения из всех компонентов смеси.

При дифференциации времен релаксаций массы во всех фазах следует учесть, что $\tau_{mas}^{dif}(i)$ могут распадаться, согласно иерархии времен Боголюбова, на два разных этапа: релаксация плотности компонента *i* со временем $\tau_{mas}^{dif}(i)$ при переносе массы и релаксация парной ФР пар компонентов *ij* со временем $\tau_{mas}^{dif}(ij)$. Между собой они связаны условиями иерархии времен как $\tau_{mas}^{dif}(ij) < \tau_{mas}^{dif}(i)$. Как обычно релаксация импульса протекает много быстрее релаксации температуры, а последние много быстрее любых релаксационных процессов переноса массы [11, 44, 47]. Это позволяет записать общее соотношение:

$$\tau_{imp} \ll \tau_{ener} \ll \tau_{mas}^{dif}(ij) < \tau_{mas}^{dif}(i).$$
(9)

Особенно важен учет этих соотношений для твердых тел. Данная их специфика приводит к увеличению числа динамических переменных, так как парные ФР не входят в число обычных термодинамических переменных, поэтому в реальных условиях необходимо экспериментальным образом доказывать наличие равновесия по переносу массы и выравнивание химического потенциала во всей системе.

Рассмотренная шкала времен релаксаций позволяет дать строгую интерпретацию разделения компонентов на мобильные и неподвижные и "расшифровать" все версии "пассивных сил" Гиббса [1].

Повторим, что условие локального равновесия – главное в неравновесной термодинамике – заложено практически во всех теоретических подходах в кинетике физико-химических процессов в различных фазах, основанных на уравнениях химической кинетики, гидродинамики, неравновесной термодинамики, и кинетической теории, при любых отличиях по неравновесным концентрациям при переходе к описанию процессов на макроскопическом уровне. В этом случае число параметров состояния системы в динамике совпадает с их числом в равновесии.

8. СЛЕДСТВИЕ ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Анализ роли времен релаксаций в ходе построения кинетических уравнений показал, что формальное использование равновесных соотношений не дает ответа на ряд вопросов. Один из них существует более века, и до настоящего времени к нему двойственное отношение. Речь идет об известной математической теореме относительно интегрирующего множителя [48], которым выступает абсолютная температура в выражении для объединенного уравнения для первого и второго начал термодинамики. Это позволяет считать энтропию равновесной системы функцией состояния dS = dQ/T. При переходе к большему числу переменных аналогичное выражение основного уравнения термодинамики уже не имеет интегрирующего множителя, и было уделено много внимания, чтобы решить или обойти эту проблему [26, 49]. Поэтому: 1) либо введение энтропии – чисто эвристическое начало термодинамики (ее постулат), 2) либо необходимо привлекать другие соображения для замены постулата, 3) либо искать другие способы обоснования этого "постулата", которые не были обсуждены раньше.

Первым "нарушил" математическую теорему о числе независимых переменных при использовании энтропии во всех термодинамических уравнениях Гиббс, который в дополнение к механической работе и теплоте (7) ввел вклады от химических потенциалов µ_i компонентов *i* системы: $dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_i$, где N_i – число молекул сорта *i*. По тому же пути позже пошли Т. Де-Донде при анализе химических равновесий [31] и И. Пригожин при переходе на неравновесную термодинамику [9]. Поэтому формально считается [50], что введение энтропии – чисто эвристическое начало термодинамики, такой же ее постулат как второе начало.

В качестве привлечения других соображений (второй путь) для замены эвристического постулата об энтропии появилась математическая теория К. Каратеодори [51]. Он предложил формулировку второго закона термодинамики на основе анализа дифференциальных уравнений термодинамики с помощью представлений об адиабатных поверхностях. Такие поверхности отвечают решениям определенного типа линейных уравнений в частных производных (имеющих форму Пфаффа). Каратеодори постулировал, что адиабатные поверхности не пересекаются между собой, поэтому любая выбранная точка, описывающая состояние термодинамической системы, может принадлежать только одной адиабатной поверхности. Следовательно, сколь угодно близко от данного состояния существуют другие состояния, принадлежащие другим адиабатным поверхностям, которых нельзя достичь, перемещаясь по адиабатному пути из рассматриваемой точки. Этот принцип адиабатной недостижимости и есть формулировка второго начала термодинамики по Каратеодори, так как, если справедлив принцип адиабатной недостижимости, то из него следует существование энтропии термодинамических систем.

Данная концепция вызывала много дискуссий [26, 49, 52, 53], но ее суть сводится к простому заключению: принцип адиабатной недостижимости — постулат в такой же мере, что и принцип Клаузиуса о невозможности самопроизвольного перехода теплоты от более холодного к более нагретому телу. Поэтому данная теория ничем не лучше, чем постулат Клаузиуса.

Остается третий путь рассмотрения этого вопроса с привлечением микроскопической трактовки процесса производства энтропии в соответствии с временами релаксации. Наличие шкалы времен релаксации (9) позволяет разбить полное число переменных на быструю вариацию импульса и температуры, а все переменные, описывающие эволюцию масс, являются медленными, и не обязаны быть равновесными. Иными словами для любых по плотности фаз иерархия времен релаксаций "растаскивает" все процессы по разным областям временной шкалы так, что процесс формирования функции энтропии завершается до начала процессов с релаксацией масс.

В результате концепция необходимости использования времен релаксации в анализе равновесных построений позволяет заключить, что при рассмотрении любых процессов с изменением масс системы оказываются в областях таких динамических состояний, для которых энтропия уже сформирована. Поэтому расширение выражений Клаузиуса для всех термодинамических функций с участием химических потенциалов оправданно и не является дополнительным постулатом! Или введение общей температуры для термодинамической системы при большей силе параметров состояния, чем два, обоснованно. (Последнее не исключает ситуации с существованием двух и более температур, если это обусловлено наличием запретов на полное перемешивание в системе за счет динамических затруднений. Это часто реализуется для колебательных долгоживущих состояний [40, 41, 53] или при замедленном обмене между электронной и фонноной подсистемами твердого тела [54].)

9. ПРИНЦИПЫ ВВЕДЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ В НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМАХ

Кинетические уравнения в МРГ оперируют в широком диапазоне характерных времен и состояний системы. Кинетические уравнения более точно отражают эволюцию системы, чем величина энтропии для данных условий и объема dV в виде неравенства (6). Отказ от квазистатического процесса позволяет обеспечить корректное описание перехода системы в равновесное состояние, которое необходимо не только для неравновесной, но и для равновесной термодинамики. Обеспечить такой корректный переход к равновесию можно только при условии выполнения самосогласованности описания скоростей элементарных стадий и предельного равновесного состояния.

Всякие пути развития только равновесных распределений должны иметь контроль со стороны кинетических уравнений на предмет самосогласования. Иначе можно получить рассогласование, которого следует избегать вследствие нарушения непрерывного описания процесса и его предельного состояния. Как правило, эти некорректные методы построения выражений для скоростей стадий и равновесного распределения неидеальных систем связаны с использованием одночастичных приближений к описанию межмолекулярных процессов (см. ниже).

Учет времен релаксации (1) позволяет дать уточнение принципов введения кинетических уравнений в неравновесных системах. Это относится к процедуре введения крупнозернистого огрубления по пространству при разработке кинетических уравнений в статистической теории и к следствию для ФР Максвелла–Больцмана.

Концепция крупнозернистого огрубления. Необходимость таких огрублений связана с использованием локальных микроскопических уравнений Лиувилля с обратимым по времени описанием траекторий и общей необратимости полученных кинетических уравнений. Первый классический пример такого огрубления - предположение о полном хаосе в уравнениях для идеального газа Больцмана. В таких построениях отталкиваются от утверждения, что, если система в начальный момент находится в равновесном состоянии, то в последующем, в силу сохранения фазового объема при решении уравнений Лиувилля, она должна оставаться в равновесии [50, 55, 56]. Для описания процесса перехода в равновесное состояние необходимо ввести крупнозернистое разбиение всего фазового объема на конечные или локальные объемы, содержащие меньшее количество частиц. Затем проводят интегрирование локального уравнения Лиувилля по времени от некоторой величины $t = -\tau$ для выбранной шкалы времени до настоящего момента t = 0. Это позволяет сформулировать аналог уравнения Лиувилля для усредненной по времени ΦP , где $t \in [-\tau, 0]$.

Для нас в данной процедуре важен тот факт, что в результате построения кинетических уравнений получается выражение для эволюции ФР, которое должно одновременно отражать любое отклонение от состояния равновесия и все этапы перехода к состоянию равновесия, включая само равновесие в некотором выбранном элементе системе dV. Чтобы ФР отражала все указанные состояния, ее способ определения не должен быть изменен в зависимости от степени отклонения от равновесия. В этом случае ФР и процедура ее определения будут полностью совместны со вторым началом термодинамики. Поэтому для выполнения таких требований необходимо, чтобы величина локального объема dV была одинаковой как для равновесия, так и для неравновесия.

Фактически данное условие определяет размер области, в которой возможно локальное равновесие. Вводя ограничение на размеры, мы естественно сталкиваемся с вопросом о его минимальной величине. Этот вопрос был решен в [11, 57] через нахождение величины минимального объема $dV = dV(R_l)$, к которому применима термодинамика. Он определяется как размер области, в которой можно полностью пренебречь дискретностью вещества и вкладами самопроизвольных флуктуаций. Именно этот объем неявно фигурирует в записи всех уравнений термодинамики. Для объемной фазы область термодинамического описания без учета вкладов границ области задается величиной $R_l = 29\lambda$, где λ – средний размер между молекулами в плотной фазе. При $R_t < 17\lambda$ необходим учет явных флуктуаций плотности.

При переходе от равновесной к неравновесной термодинамике считается, что объединенное уравнение термодинамики выполняется для любой локальной области dV. В [11] было введено уточнение "о необходимости самосогласованного описания динамики и равновесного состояния системы", которое неявно заложено во втором начале термодинамики при обсуждении возможности выхода и возврата системы из состояния равновесия. Оно же служит предпосылкой для введения понятия "сродства" в химической термодинамике, работающего как в равновесии, так и в неравновесии [9, 10, 31]. Также оно служит обоснованием для введения понятия о термодинамических функциях в неравновесных состояниях [10], так как эти функции при переходе системы в равновесное состояние автоматически переходят в свои равновесные функции. Данное уточнение необходимо как критерий на корректность построения молекулярных моделей кинетических этапов и элементарных стадий. Эти модели, при равенстве скоростей обратимых реакший в прямом и обратном направлениях. должны обеспечивать получение тех же самых выражений для констант равновесий, что и построенные в рамках только равновесных распределений.

Наличие общего объема dV в термодинамике следует перенести на статистическую термодинамику, предполагая наличие единых способов усреднения (или приближений) для ΦP , которые в зависимости от эволюции системы могут относиться как к равновесию, так и к неравновесию. Именно этот объем dV, найденный из равновесных условий, переносится на размер "зерна" в неравновесном разбиении реального пространства, что дает оценку размеров локальных областей для неравновесных процессов, используемых при крупнозернистом разбиении.

Следствие для ΦP Максвелла—Больцмана. Как следствие из существования общего локального объема dV для равновесия и неравновесия формулируется условие, согласно (1): сначала должно быть реализовано локальное равновесие по импульсам молекул при заданном (или любом) их пространственном распределении, а затем реализуется локальное распределение молекул (точнее их центров масс) по пространству. Это утверждение на основе времен релаксаций отвечает на существующий вопрос [50], как объяснить на основе ΦP Максвелла—Больцмана для идеального газа во внешнем потенциальном поле U(r) записан-

ного в виде $f^{(0)} = \text{const} \exp \left[-\frac{1}{k_{\text{B}}T} \left(\frac{mv^2}{2} + U(r) \right) \right]$, где *m* – масса молекул, *v* – скорость молекул, *k*_B – константа Больцмана, *T* – температура, что сначала в малых объемах устанавливается локальное

распределение Максвелла $f^{(0)} = n \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \times$

 $\times \exp\left[-\frac{m(v_i - u_i)^2}{2k_{\rm B}T}\right]$, где v_i – проекция скорости на

ось *i*, u_i — среднее значение скорости v_i , а затем по прошествии макроскопического времени релаксации устанавливается равновесное распределение Максвелла—Больцмана. Отметим, что кинетическое уравнение Больцмана не описывает эту вторую стадию релаксации масс во внешнем поле, так как второй этап эволюции относится к неоднородному распределению масс в потенциальном поле.

10. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ И ПРОИЗВОДСТВО ЭНТРОПИИ

10-1. Этап формирования энтропии S от t_0 до t_s . Второе начало термодинамики охватывает представления об эволюции системы к ее состоянию равновесия, включая описание процессов вблизи равновесия и само состояние равновесия системы. Только для квазистатического процесса энтропия S является функцией состояния. В целом этот этап описывается представлениями неравновесной термодинамики о ходе процесса релаксации и о производстве энтропии при изменении состояний системы. Согласно Больцману, энтропия существует при любых отклонениях состояния системы от равновесия. В остальных нестатических процессах величина S также определена и имеет при тех же термодинамических параметрах в замкнутой системе значение, меньшее, чем в состоянии равновесия S_{eq} ($S < S_{eq}$). Это обстоятельство отражается записью $d_i S \ge 0$ [21], которая относится к замкнутой системе в момент, предшествующий достижению полного равновесия.

Характерное время достижения равновесия определяется в неравновесных процессах временем релаксации. Эволюция системы описывается кинетическими уравнениями, поэтому микроскопическая интерпретация записи $d_i S \ge 0$ отражает связь кинетических уравнений и второго начала термодинамики. Формально присутствие энтропии обязательно при описании эволюции энергии в неравновесных условиях: она отражает изменение немеханических вкладов энергии в неравновесной термодинамике. Уточним, что в качестве начальных условий в момент времени t_0 = 0 могут быть любые по степени отклонений от равновесия значения функций $\theta_i(0)$ и $\theta_{ii}(0)$.

Если вести отсчет эволюции от некоторого начального произвольного состояния системы t_0 , то на малых временах δt_0 происходят процессы перемешивания в фазовом пространстве: процесс изменения заселенностей энергетических уровней по уравнению Паули или процесс перераспределения скоростей/импульсов молекул и массы в реальном пространстве. В энергетических терминах процесс перемешивания формулируется как обмен заселенностями между соседними уровнями. Начало этапа зарождения энтропии в пространстве связано со смещением частицы из ячейки на свой диаметр. Начальная стадия перемешивания на временах δt_0 отражает начало процесса формирования энтропии. Обычно уравнение Паули и процесс перераспределения импульсов молекул по уравнению Больцмана используются для некоторого объема dV при условии равномерного распределения массы.

По мере продолжения процесса перемешивания частиц в фазовом пространстве в него вовлекаются более далекие по энергии уровни или более далекие по расстоянию области системы. Этот этап продолжается до достижения полного перемешивания локального объема dV или всей системы (в зависимости от времени рассмотрения) — время t_s отвечает времени формирования энтропии. Именно этому времени должно соответствовать установление теплового равновесия или формирование локальной абсолютной температуры, т.е. $t_s > t_{ener}$, так как полное формирование энтропии одновременно определяет и абсолютную температуру. Невозможно оперировать функцией энтропии без завершения этапа релаксации энергии (Это не исключает наличия разных температур в системе в результате заторможенных переходов между системами энергетических уровней разного типа [53, 54]).

Согласно шкалам времен релаксаций, началу процесса перераспределения массы предшествует этап завершения процесса перемешивания импульсов и энергии. Это означает, что энтропия возникает внутри системы, и у этого процесса есть начало (характерное время обмена заселенности соседних энергетических уровней) и время формирования. Указанное время может классифицироваться как "полное" для достижения полного равновесия, и "частичное" для достижения локального равновесия. Размеры областей будут определять "частичное" время. С учетом времен релаксаций "частичное" время установления локальной энтропии зависит от процесса перемешивания частиц по пространству системы dV или от совместного действия двух каналов изменения заселенности: степени реагирования (полнота протекания реакции) и перемешивания по локальному объему исходных реагентов и продуктов реакции.

С позиции шкалы времен релаксаций время формирования энтропии запишется как

τ

$$_{imp} \ll \tau_{ener} < t_s < \tau_{mas}^{dif}(ij) < \tau_{mas}^{dif}(i).$$
(10)

10-2. Этап производства энтропии S. Этот этап идет от t_s до t_∞ , где t_∞ – время практического до-

стижения равновесного состояния энтропии S_{eq} (например, на 99%). Общий спектр времен релаксаций в термодинамике связан с иерархией времен Боголюбова, которая отражает этап, предшествующий условию локального равновесия, когда парная ФР становится зависящей от времени через временную зависимость от концентрации в пространстве на временах порядка $\tau_{mas}(ij)$ (9). На временах от t_s до t_{∞} энтропия уже существует, и ее возрастание относится к процессам перераспределения масс.

Условию равновесия отвечают соотношения: τ_{imp} , τ_{ener} , $\tau_{mas} \ll \tau_{\infty} < \tau$. Это означает, что этап производства энтропии есть этап общего процесса стремления к равновесию в локальной области после формирования минимального значения локальной энтропии. Затем энтропия возрастает за счет установления локального равновесия по парам при слабом изменении пространственной неравновесности по плотностям (10), далее идет процесс роста энтропии за счет изменения распределения масс: диффузии и/или химической реакции, вплоть до полного равновесия всей системы (по трем частным равновесиям). Таким образом, формирование энтропии однозначно определяется моментом времени начала перераспределения масс. Этот этап может быть прослежен на уровне кинетических уравнений типа Master Equation. В каждый момент времени t между $\tau_s < \tau_{mas}$ до текущего времени $\tau_{mas} \ll \tau$ существует энтропия S_t , и ее значения не превышают соответствующей величины лля равновесного состояния $S_t < S_{eq}$.

10-3. Смысл неравенства $S_t < S_{eq}$. В термодинамике текущее значение неравновесной энтропии S_t трактуется как величина, характеризующая самопроизвольное направление хода процесса, однако следует обратить внимание, что значение S_t не является функцией, управляющей процессом перехода к равновесию.

Эволюцию системы определяют кинетические уравнения, а не текущее значение энтропии. Микроскопическая теория с помощью кинетических уравнений описывает изменения θ_i и θ_{ij} рассматриваемого процесса и сопутствующие значения энтропии, т.е. для количественных оценок S_t необходимо решать сами кинетические уравнения. Это описание намного детальней и точней, чем качественное сопоставление величин S_t и S_{eq} . Поэтому можно задать вопрос, зачем нужна энтропия, и влияет ли она на ход процесса перехода к равновесию.

Кинетические уравнения в правых частях выражаются через функции θ_i и θ_{ij} для данного момента времени и через константы скоростей элементарных стадий. Выражения для скоростей в элементарных процессах (связаны с микродинамикой через микроскопическую обратимость) взвешиваются через ФР и обеспечивают выполнение принципа детального равновесия. Отклонение текущих значений $\{\theta_i, \theta_{ij}\}_t$ от равновесных значений $\{\theta_i, \theta_{ij}\}_e$ отвечает меньшим значениям энтропии $S(\theta_i, \theta_{ij})$.

В целом, всегда имеется взаимосвязь между конкретной кинетической схемой процесса, временами релаксации соответствующих кинетических уравнений и правилами построения выражений для скоростей элементарных стадий и равновесных связей на распределения молекул. Времена релаксации через динамику влияют на ход эволюции системы к своему равновесию с учетом замедленного перераспределения масс по сравнению с процессами переноса импульса и энергии/температуры. Траектория эволюции зависит от локальной реализации трех частичных равновесий.

Энтропия в неравновесных системах S_t – сравнительная характеристика текущего состояния системы или ее локального объема dV по отношению к аналогичной величине S_{eq} в замкнутой системе в состоянии равновесия при тех же значениях термодинамических параметров, что и в текущем состоянии. Этот анализ возможен в диапазоне от t_s до t_∞ . Сама величина S_t не обладает экстремальными свойствами S_{eq} и непосредственно не влияет на ход процесса, т.е. S_t – сопутствующая или индикаторная функция. Поэтому в неравновесии сама энтропия не может определять направление самопроизвольного хода реального процесса, так как служит относительной мерой. Точно также все неравновесные аналоги равновесных потенциалов играют аналогичную роль, демонстрирующую влияние неравновесия на соответствующие энергетические характеристики.

11. СЛЕДСТВИЯ ДЛЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Указанный выше приоритет механики над термодинамикой, введенный Гиббсом при рассмотрении поверхностных явлений, полностью сохранился в статистических теориях. Ниже кратко обсуждаются те области статистической термодинамики, в которых необходим пересмотр существующих теорий вследствие нарушения соотношений времен релаксаций массы и импульса, и в которых он реализован полностью или частично.

11-1. Поверхностное натяжение (ПН). Это понятие было введено в механике до построения термодинамики; определение Гиббсом ПН [1] как избыточной величины свободной энергии вместо механического определения, тем не менее не дало его однозначного способа расчета. Для расчета ПН существовали как механические, так и термодинамические подходы [1, 11, 21, 22, 58, 59]. Наиболее распространены четыре способа определений ПН в системах пар-жидкость, которые были построены на приоритете механики, и все они автоматически давали метастабильные капли. Для твердого тела число определений удваивалось, в зависимости от условий создания новой поверхности раздела фаз (σ и γ по Гиббсу), что увеличивало и число определений ПН для границы твердое тело-флюид (пар или жидкость). Помимо этого, активно использовалось понятие динамического ПН. Такая множественность способов расчета ПН означает, что отсутствует однозначное определение изучаемого объекта. Эта проблема была одной из самых главных. когда термодинамическая трактовка привела к ошибочным решениям.

Обнаружение в 2010 г. строго равновесных (а не метастабильных) капель [11, 18–20], с одной стороны, дополнительно увеличило число определений ПН и усложнило ситуацию, а, с другой стороны, позволило дать единственное определение ПН, которое пригодно для всех трех типов границ раздела фаз в трехагрегатной системе. Единый корректный способ расчета ПН равновесных систем на базе термодинамического определения Гиббса через избыток свободной энергии включает в себя следующие требования (одинаковые для любой кривизны границы раздела фаз!) [60–62]:

1) объемные состояния сосуществующих фаз должны удовлетворять строгому равенству на химические потенциалы (теория Янга–Ли [12, 13] для системы пар–жидкость и симметрийные соотношения Ландау с участием твердых фаз [7]); это исключает понятие метастабильности;

 система должны удовлетворять трем частным условиям на механическое, тепловое/энергетическое и химическое равновесия, а также

3) дополнительные требования должны относиться к такому же равновесию для трех типов частных равновесий внутри каждой точки переходной области (этот пункт невозможен в термодинамике, так как она не оперирует состояниями границы, и этот пункт также отсутствует во всех ранее вводимых определениях ПН в микроскопической теории);

4) ПН относится к эквимолекулярной поверхности натяжения или должна отсутствовать избыточная адсорбции молекул в переходной области (для смеси это означает использование стандартного условия Гиббса — сумма по компонентам для произведения химического потенциала компонента на его избыточную концентрацию равна нулю).

11-2. Следствия для ПН. В качестве следствия анализа неравновесных аналогов и механических характеристик на границах раздела твердых тел дано объяснение двух типов ПН, введенных Гиббсом: они отражают разные способы создания и состояния новой поверхности. Создание поверхности в ходе равновесного процесса кристаллизации/испарения должно характеризоваться величиной σ , а создание неравновесной поверхности путем механических возмущений (скол, разрезание) — γ (Гиббс считал обе характеристики равновесными). Такая же путаница существует в этом понятии и сегодня. Процесс релаксации неравновесного твердого тела вне химически активной внешней среды и без внешней нагрузки, в основном, связан с диффузионным перераспределением компонентов.

Следствие существования строго определения ПН – возможность сформулировать критерий на метастабильное состояние системы в ходе моделирования малых систем любым методом статистической термодинамики (теория Ван-дер-Ваальса, интегральные уравнения, методы Монте-Карло и молекулярной динамики) [63]: $\sigma(R) > \sigma(R \to \infty)$, R – радиус системы. Наличие метастабильного состояния системы однозначно указывает на отсутствие строгого равновесия.

11-3. Природа уравнения Юнга. Выводы по ПН проводят к формулировке проблемы осмысления известного уравнения Юнга [64, 65]: $\sigma_{vl} \cos \theta =$ $= \sigma_{sv} - \sigma_{sl}$, где $\sigma_{vl} - \Pi H$ границы пар-жидкость, σ_{sv} и σ_{sl} – ПН границ раздела твердое – пар и твердое-жидкость, θ - контактный угол. Первоначально данное уравнение было введено из механистической модели о равнодействующей силе на границе трех контактирующих фаз. Впоследствии была предложена его термодинамическая трактовка. До настоящего времени природа данного уравнения остается открытой. Давно было отмечено, что механическая версия сомнительна [64], и в качестве аргумента указывалось на шероховатость реальных твердых тел. Другой аспект сомнений – сама природа контактного угла. По временам релаксации угол относится к смешанной механо-термодинамической системе, так как реальное равновесие в данной ситуации может быть между паром и жидкостью, а в силу заторможенности релаксации состояний твердых тел, его поверхность, как правило, неравновесна [59]. Это означает некорректность традиционной трактовки уравнения Юнга как чисто термодинамического объекта.

Все существующие рассуждения имеют под собой единственную основу того, что существует неопределенность величин ПН для границ твердое—пар и твердое—жидкость. Экспериментальные данные имеют очень широкий разброс и не позволяют даже определить знак, хотя на протяжении последних лет многие постепенно склонялись к тому, что они должны быть положительными, как и величины σ [66]. Только сейчас удалось впервые рассчитать величины ПН отдельных попарно контактирующих фаз твердое—пар и твердое—жидкость, и они оказались отрицательными [67]. Поэтому вопрос о реальной природе контактного угла и его микроскопической трактовке пока остается открытым, но уже сейчас ясно, что его природа не является строго равновесной (для трех фаз).

11-4. Колебания в связанных ассоииатах и теории жидкости. Учет соотношений времен релаксаций импульса и массы позволяет по-новому взглянуть на старую проблему для статистической теории неидеальных газов и жидкости. Эта область последовательно развивалась как обобщение идеального газа от работ Максвелла и Больцмана к более плотным состояниям пара. Ключевой точкой в интенсивном развитии этого направления стала работа Урселла [68] по теории неидеальных газов, которая позже была активно развита Майером [69]. В этой теории проводились усреднения по пространственным координатам всех молекул с позиции их свободного перемещения по пространству, за исключением тех областей, в которых действовал потенциал соседних частиц. Потенциал соседей менял распределение молекул. Это привело к достаточно эффективной процедуре расчета вириальных коэффиоснове циентов на парного потенциала взаимодействия. Позже тот же путь лег в основу построения равновесных распределений через корреляционные ФР – была построена так называемая равновесная цепочка Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона (ББГКИ) [43, 55, 70], в которой использовались корреляционные многочастичные ФР, порождаемые потенциальными функциями межчастичного взаимодействия.

Только в 1939 г. появился вопрос об отличиях вириальных коэффициентов и реальных ассоциатов, которые формируются в неидеальном газе [15, 71–74]. Отличие между ассоциатами и группами молекул, порождающих многочастичные вириальные коэффициенты, заключается в том, что вириальные коэффициенты отражают потенциальные взаимодействия в группе смещающихся в пространстве частиц, тогда как ассоциат, как некоторая отдельная частица системы, обладает внутренними движениями помимо поступательного: это – вращения как целое и колебания внутри связанного состояния ассоциата. Появление ассоциатов обусловлено выигрышем свободной энергии системы по сравнению с изолированными "мономерами". Именно последние отсутствуют в уравнениях теории для неидеальных газов и в цепочке ББГКИ. Тем не менее, в ряде работ [75, 76] утверждается, что есть неявный учет колебательных движений, хотя предъявить какие-либо колебательные характеристики невозможно. То обстоятельство, что во всей литературе по статфизике дается доказательство эквивалентности механического и термодинамического определения давления, связано с пренебрежением учета колебательных вкладов как в теореме вириала, так и цепочке ББГКИ.

Микроскопическая теория в МРГ позволила в явном виде сформулировать задачу выделения колебаний частиц в связанных состояниях ассоциатов [77], и первые расчеты показали влияние этого эффекта на значения химического потенциала [78]. Также ранее были оценки влияния межмолекулярных колебаний связанных ассоциатов на тепловое расширение кластеров разного размера [79]. Следует дополнительно отметить другие потенциальные возможности, относящиеся к учету не только локальных, но и коллективных колебаний в жидкости. Речь идет о том, что всем известная теория Дебая для колебательных движений в твердых телах [7, 50, 80], являясь, по своей сути, чисто континуальной, в полной мере соответствует не только твердому телу, но и жидкой фазе. Однако, этот вопрос полностью практически не разработан. Очевидно, что отличия свойств жидкости от твердого тела существенны, но соотношения времен релаксаций процессов переноса импульса и массы для внутренних движений частиц в обеих конденсированных фазах качественно очень похожи. Это послужило основой для Я.И. Френкеля их одинаково рассматривать в рамках локальных колебательных моделей [80]. В тоже время вопрос о влиянии колебательных движений на термодинамическое поведение твердых тел через спин-фононное или электронфононные взаимодействия является совершенно обычным.

11-5. Теории фазовых превращений и самосогласование. Вопросы самосогласования при описании кинетики и равновесия, указанные выше при рассмотрении элементарных стадий, имеют прямое отношение к многочисленным подходам к равновесию и динамике фазовых переходов. Одно из следствий приоритета механики над термодинамикой – пренебрежение проверкой разрабатываемых теорий их самосогласованного описания равновесного состояния системы и ее линамики. В кинетической теории газов такая проверка всегда необходима [81], но для плотных фаз этот этап отсутствовал. Обоснованием его отсутствия служила сложность получения или полное отсутствие уравнений состояния, с которыми можно было провести проверку. Но в последнее время это ограничение снято, так как теория на базе МРГ обеспечивает построение выражений уравнений состояния для плотных фаз [11, 82].

Наглядным примером различий в выражениях для равновесных и кинетических процессов могут служить работы по теории упорядоченных сплавов [83, 84] и ряд примеров по теории скоростей процессов испарения — конденсации с рав-

новесной теорией поверхностных процессов [85]. Противоречие состоит в том, что для расчета термодинамических характеристик могут быть использованы разные приближения, в том числе и с учетом эффектов корреляции, в то время как для кинетических характеристик использованы другие приближения, в том числе и одночастичное хаотическое приближение. При использовании разных приближений, естественно, нарушаются условия самосогласования в силу разных процедур усреднений. Но и в случае использования одинаковых процедур усреднений для расчета равновесных и неравновесных характеристик они могут не отвечать условию самосогласования в силу грубости самой процедуры усреднения. Это наглядно демонстрируется в хаотическом приближении, которое предлагалось в работах [83, 84]. В равновесии это одночастичное приближение нарушает условие симметрии на порядок подсчета конфигураций частицами разного сорта системы [45, 85, 86]. Применение этого приближения в задачах расчета скоростей элементарных одноузельных стадий обеспечивает получение выражения для изотермы или константы равновесия с таким же нарушением симметрии (другие приближения указаны в Приложении 5).

Аналогичные рассогласования реализуются в случае использования других любых вариантов теорий на основе так называемого параметра порядка, если в них не вводится уточнение по парным и более высокого порядка эффектам корреляциям. В качестве простейшего примера отметим теории по процессам структурных переходов в сегнетоэлектриках: учет эффектов корреляции сохраняет самосогласование (см., например, [87]). С аналогичными примерами приходится сталкиваться и при использовании более сложных стохастических методов типа Монте-Карло, когда равновесные и динамические версии программ не проходят тестов на взаимное согласование.

11-6. Другие системы. Перечисленные следствия для термодинамики и статистической термодинамики охватывают самые простейшие вопросы, для которых учет времен релаксаций процессов переноса импульса и массы меняет существующие теории. Среди них нет сложных систем и процессов с участием большого числа компонентов сложных молекул, внешних полей и зарядов. В настоящее время большинство теоретических подходов для практически важных ситуаций основано на неявном использовании приоритета механики нал термодинамикой. поэтому эти подходы могут находиться в противоречии с экспериментальными данными о временах релаксации (1). К таким ситуациям относятся процессы: 1) меняющие фазовое состояние, 2) с механическими нагрузками на твердые тела (механохимии и деструкции), включая процессы с наночастицами, 3) формирования новой фазы,

которые обычно протекают в сильнонеравновесных условиях в разных агрегатных состояниях (паре, жидкости или твердых телах), 4) влияния окружающей среды на поверхность и внутренние перестройки малых частиц, 5) коррозии в деформированных материалах, 6) с участием пористых тел и внутри пористых тел и т.д.

Ряд из них включает в себя комбинации рассмотренных в данной работе эффектов:

1) ПН в системах с кулоновским зарядом для макрограниц и при наличии размерных эффектов; как учитывать электрокапиллярные явления, начиная от плоских до искривленных границ раздела фаз с величиной ПН, зависящей от радиуса кривизны;

2) полидисперсные системы с участием твердых тел и с выходом на физико-химическую механику в равновесии и динамике; 3) процессы в сильнофлуктуирующих системах с выходом в область сильнонеравновесных процессов (так называемая расширенная неравновесная термодинамика); 4) многомасштабность размерных шкал в системах с аэрозолями — выход на молекулярные модели, описывающие разные стадии формирования аэрозолей и их внутренних и поверхностных свойств (теория аэрозолей с шероховатой поверхностью); 5) фазовые переходы в ограниченных по объемам системах, и т.д.

12. ОБСУЖДЕНИЕ

Учет времен релаксаций по-новому ставит вопрос о сути второго начала термодинамики. Сама термодинамика — феноменологическая наука о наиболее общих тепловых свойствах макроскопических тел. Она изучает тепловую форму движения материи — законы теплового равновесия и превращения теплоты в другие виды энергии.

12-1. Формулировка Клаузиуса. Формулировка второго начала термодинамики Клаузиусом включала способ учета немеханических процессов переноса энергии в первом начале термодинамики. Эта формулировка достаточно сложна по своей сути, так как одновременно отражает и процесс стремления в замкнутой системе к достижению равновесия, и само это предельное состояние равновесия. Количественной мерой процесса, рассматриваемого во втором начале термодинамики, служит энтропия, характеризующая тепловое движение материи. Значение энтропии в предельном по времени равновесном состоянии системы не зависит от пути перехода к нему, и максимально по сравнению со всеми другими состояниями (на конечных временах рассмотрения). Этим выделяется понятие квазистатического процесса как процесса, протекающего только по равновесным состояниям с бесконечно большим временем релаксации, от других нестатических процессов, идущих с конечными временами релаксации, и поэтому их энтропия зависит от пути перехода между начальным и конечным состояниями.

12-2. Термодинамика Гиббса. В своей термодинамике Гиббс взял за основу положения Клаузиуса о предельных состояниях равновесных систем, обладающих экстремальными свойствами энтропии. Это позволило работать с состояниями, между которыми не конкретизируется путь перехода, и ограничило математическую формулировку объединенного уравнения термодинамики (7) знаком равенства. Фактически Гиббс разделил второе начало термодинамики Клаузиуса на две части: равновесную и неравновесную. Это разделение продолжается и сегодня. (Многие специалисты имеют конкретную направленность исследований и плохо представляют состояние смежной области.)

12-3. Плюсы разделения термодинамики. Термодинамика Гиббса представляет собой практически совершенный математический анализ всех следствий, которые вытекают из первого и второго начал термодинамики для очень широкого круга приложений. Концепция Гиббса о расширении механистического принципа поиска равновесия в рамках теории механической статики Лагранжа позволила сформулировать общий путь поиска термодинамических равновесий. Добавление новых термодинамических параметров к ранее известным механическим параметрам состояния системы рассматривалось по той же схеме виртуальных приращений всех параметров состояния и с поиском условий на их нулевые смещения. Фундаментальным является обобщение Гиббсом термодинамики на макроскопические гетерогенные системы, потребовавшее введение новых термодинамических понятий: фаза и поверхностное натяжение. Это автоматически привело к появлению новых понятий "компонент" и "химический потенциал".

Гиббсом разработана новая ветвь механики – статистическая механика, которая стала основной для последующей разработки всей статистической физики. Это – крупнейший шаг в развитии науки. Хотя Гиббс ориентировался на статистические разработки Больцмана для газов, но не обсуждал неравновесных состояний.

Аппарат статистической механики оказался настолько мощным, что он позволил проанализировать основы термодинамики и выявить проблемы, связанные с разделением термодинамики на две части. Путеводным в этом анализе стало понятие о времени релаксации термодинамических параметров, которое позволило разобраться и решить все проблемы.

12-4. Минусы разделения термодинамики. Исторически сложилось так, что в пренебрежении понятием о временах релаксации в термодинамике гетерогенных систем при добавлении новых термодинамических параметров к механическим параметрам при поиске условий равновесия был заложен приоритет механики над термодинамикой $(\tau_{imp} \gg \tau_{mas})$. Это неявно изменило физическую природу поверхности: вместо прямого контакта молекул сосуществующих фаз появилась инородная пленка, препятствующая установлению химического равновесия [11, 25]. Появление химического потенциала было связано с тем, что каждая из фаз рассматривается как подсистема, обменивающаяся частицами с другими фазами, т.е. каждая из фаз является открытой (при общей замкнутости всей системы). Но реальные соотношения (1) не были учтены в фазовом равновесии до последнего времени [11]. Хотя этот вопрос был обозначен при обсуждении трех частных равновесий [2], отвечающих понятию полного фазового равновесия Гиббса [1]. Неточность трактовок из-за приоритета механических над термодинамическими параметрами привела к искажению описания равновесных поверхностных свойств на границах раздела всех фаз.

Методы статистической механики позволили контролировать результаты термодинамических построений на предмет их корректности. Было получено, что понятие о полном фазовом равновесии ставит вопрос о необходимости учета времен релаксаций во всех уравнениях статфизики. Это никогда не делалось, и наоборот, вся статфизика подстраивалась под термодинамику! При анализе соответствий теории упругости [23] и термодинамики также ранее не был сделан вывод об их несовместности, так как не привлекался самый главный критерий – понятие о полном фазовом равновесии.

В результате две области термодинамики, относящиеся к малым системам (причем речь не идет об очевидной необходимости учета флуктуаций) и твердым телам, оказались некорректными. Даже для объемных фаз везде условия фазового равновесия записываются как $\mu = \mu(P, T)$, тогда как, согласно временам релаксации, должно быть $P = P(\mu, T)$. Парадоксально, но у самого Гиббса последняя запись появляется при учете внешних полей гравитации, и тот факт им специально обговорен [1] (см. также [88]), но корректная форма данной зависимости в литературе практически не встречается. В статистической термодинамике, обеспечивающей получение выражения для уравнения состояния, давление обычно находится через температуру и плотность, которая связана с химическим потенциалом. В термодинамике уравнение состояния отсутствует, но в ней имеется возможность нахождения давления для любых фаз через химический потенциал по уравнению Гиббса-Дюгема [1-10], что очень редко делается.

При разделении второго начала термодинамики на две части, естественно, было опущено требование при формулировке основ термодинамики о самосогласованности описания скоростей реакций и равновесного состояния. Ориентация шла на существующий закон действующих масс, а он не выполняется в неидеальных системах, которых большинство в реальных процессах. Требование самосогласованности не стало обязательным для теоретических работ по кинетике неидеальных/плотных реакционных систем (нет его и во всех работах Пригожина). Этого требования нет также и для процессов транспорта, где оно необходимо при расчете диссипативных коэффициентов.

12-5. Времена релаксации необходимы при анализе свойств систем даже в состоянии равновесия. Эти экспериментальные данные нельзя отбрасывать при общем термодинамическом аналюбых систем. Концепция лизе времен релаксаций необходима для анализа любых процессов как равновесных, так и неравновесных в целом и для отдельных их подсистем. Исключение времени из описания процессов сводит их к идеализации с очень медленной реализацией (с очень большими временами релаксации), при которой пренебрегается спецификой каждого из свойств, стремящихся к своему равновесию. Это делает свойства системы одинаково не связанными с временами реализаций, и необходим контроль за близостью к данной идеализации.

Шкала времен релаксаций дает микроскопическое обоснование введению энтропии для любого состояния системы, а не только для равновесного. Химический потенциал — более медленная переменная состояния системы по сравнению с давлением (механическая переменная) и температурой (тепловая переменная). В этом отношении любые иные математические построения для разрешения увеличения числа термодинамических переменных избыточны.

Важность кинетического взгляда на состояние равновесия дает мощный рабочий инструмент, который ранее отсутствовал в теории: это – принцип самосогласованного описания равновесия (равенство скоростей элементарных стадий в прямом и обратном направлениях). Расшифровка этапа производства энтропии дает обоснование выделения минимального числа стадий и определения их типов для моделирования сложных многостадийных процессов, а также оценки характерных времен их реализации. Это особенно важно для описания процессов с участием твердых тел, которые, как правило, находятся в неравновесных состояниях, и для которых имеется большой диапазон времен релаксаций (до 10-15 порядков). Это относится и к поверхностным процессам с участием твердых тел. Наиболее

близкие к квазистатическим процессам реализуются процессы перераспределения масс в парожидкостных системах. Однако граница раздела даже этих фаз должна рассматриваться в рамках прямого стадийного описания компонентов разных фаз без введения механистических моделей при расчете ПН и других сопутствующих характеристик.

В заключение следует отметить, что связь между тремя последовательно развивавшимися науками (механика, термодинамика и статфизика) очень тесная – она построена на одном базисе: это – базис механики как первоосновы. У Гиббса в термодинамике был заложен приоритет механики. Позже статфизика развивалась с ориентацией на термодинамику, и это также привело к ряду проблем. Поэтому сегодня, помимо уже указанных проблем в разделе 11, требуется анализ возможных последствий в предыдущих теориях, основанных на совместных подходах механики, термодинамики и статистической термодинамики для исключения нарушения экспериментального соотношения (1). Одни механические построения для равновесных состояний правомочны только при отсутствии химического равновесия. При наличии или при допущении о существовании химического равновесия всегда механическое состояние – функция температуры и химического потенциала.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-03-00030а).

Приложение 1

Что общеизвестно в термодинамике о малых системах [1–9, 64, 65]:

1) для малых фаз уравнение Лапласа $p_{\varkappa u d} = p_{nap} + 2\sigma/R$ связывает давление внутри капли $p_{\varkappa u d}$ радиуса R и в паре p_{nap} , σ – поверхностное натяжение;

2) уравнение Кельвина связывает давление $\ln (P(r)/P_0) = -\frac{\sigma V_L}{r_{pore}RT}$ насыщенного пара P(r) над искривленной (радиуса r_{pore}) и над плоской поверхностью P_0, V_L – молярный объем, R – газовая постоянная, T – температура;

3) работа образования зародыша выражается формулой Гиббса $W = \sigma A/3$, где A – площадь поверхности;

4) в правиле фаз Гиббса $n \le k + r$ (k – число компонентов, n – число фаз, r = 2 отвечает T и P) в качестве *третьей* (r = 3) переменной выступает площадь поверхности раздела.

И что следует из анализа [11], согласно экспериментальным данным (1), для этого списка:

 уравнение Лапласа относится только для механической подсистемы в отсутствие химического равновесия, оно неявно подразумевает наличие инородной пленки между сосуществующими фазами и несовместно с условием химического равновесия всей системы, так как противоречит экспериментальным данным (1);

2) уравнение Кельвина ошибочно, так как получено при условии приоритета механического равновесия над химическим $\tau_{imp} \gg \tau_{mas}$, оно запрещено в адсорбционной порометрии, дает неверные результаты при $r_{pore} < 12-15$ нм;

 формула ошибочная: при ее выводе нарушены исходные понятия "фаза" и "поверхностное натяжение", введенные для макросистем самим Гиббсом; в ней должно отсутствовать деление на 3;

4) формула ошибочна, так как любая граница фаз является "неавтономной фазой" вследствие смешения математической формы записи термодинамических потенциалов и их физического смысла; значение *r* остается равным 2.

Общий вывод: проведенный анализ [11], основанный на соотношении (1), показал, что термодинамика в принципе не может быть применена к малым системам и к вычислению ПН любых границ раздела фаз.

Приложение 2

Анализ основ термодинамики и теории упругости твердого тела [24, 25], проведенный в рамках представлений Гиббса о фазовом равновесии в гетерогенных системах, выявил их противоречия. (Ниже курсив текст из [23].)

1. В исходном недеформированном теле расположение молекул отвечает его тепловому равновесию. При этом все его части находятся в механическом равновесии друг с другом. При деформировании тела в нем возникают силы, стремящиеся вернуть его в первоначальное состояние равновесия. Эти внутренние силы, возникающие при его деформировании, называются внутренними напряжениями. Если тело не деформировано, то внутренние напряжения отсутствуют.

Исключение внутренних напряжений твердого тела исключает возможность описания внутренних деформаций в термодинамике. Исходный постулат 1 механики приводит к исключению понятия о неравновесном состоянии твердого тела в отсутствие внешней нагрузки. Этот постулат 1 появился у Гиббса в связи с использованием им понятия о "пассивных силах", которое заменяет понятие о временах релаксации параметров в реальных системах.

2. Считается, что деформированные системы следует рассматривать как обобщение термодинамических равновесных состояний, относящихся к системам без нагрузки.

Поэтому давление при всестороннем сжатии P не является равновесным давлением P_e на макроскопической границе с мобильной фазой при данной температуре: $P = \mathbf{p} + P_e$. И тензор напряжения "**p**" вводится как избыточная величина к равновесному давлению!

3. Принимается условие, что "процесс деформирования совершается настолько медленно, что в каждый момент времени в теле успевает установиться состояние термодинамического равновесия, соответствующее тем внешним условиям, в которых тело в данный момент находится (фактически это условие почти всегда выполняется). Тогда процесс будет термодинамически обратимым." [23].

Приведенная формулировка исключает понятие химического равновесия в системе, так как рассматривается квазиоднокомпонентное гомогенное тело. Она противоречит всем реальным экспериментальным значениям времен релаксаций для твердых тел $\tau_{imp} \ll \tau_{mass}$ (1).

4. Выражение для свободной энергии тела F как функции от тензора деформации получается разложением в ряд по степеням малости деформаций u_{ik} , причем в разложении F по степеням u_{ik} должны отсутствовать линейные члены. С точностью до членов второго порядка получается выражение для свободной энергии деформированного изотропного тела $F = F_0 + \lambda u_{ii}^2/2 + \mu u_{ik}^2$, где λ и μ – коэффициенты Ламе, F_0 – свободная энергия недеформированного тела. Постоянный член F_0 – свободная энергия недеформированного тела – обычно опускается из рассмотрения, под F подразумевается одна только свободная (упругая) энергия деформации: $F = \mu (u_{ik} - \delta_{ik} u_{ll}/3)^2 + K u_{ll}^2/2$, где $K = \lambda + 2\mu/3$ – модуль всестороннего сжатия, μ – модель сдвига.

Постоянный член F_0 — свободная энергия недеформированного тела, является главной термодинамической функцией, зависящей от T и плотности (без F_0 нет равновесной термодинамики она полностью исключается!). На практике в механике величина F_0 может быть любой, в том числе и неравновесной (что и бывает в подавляющем числе случаев), ее использование означает, что времена релаксации процесса переноса массы велики, и этот перенос не реализуется в ходе эксперимента.

Суть рассогласования состоит в том, что любое твердое тело считается равновесным, хотя свободная энергия выбрасывается из рассмотрения, и речь идет только об упругой компоненте свободной энергии, хотя условие $\tau \gg \tau_{mas}$ не выполняется.

Приложение 3

Уравнение Паули записывается для матрицы плотности вероятности $\rho(n, t)$ нахождения слабовзаимодействующих частиц в совокупности Δn близко расположенных энергетических состояний (это – аналог фазовой ячейки в классической механике) в виде [38]

$$\frac{\partial \rho(n,t)}{\partial t} = \sum_{n'} v_n P_{n'n} \rho(n',t) - \sum_{n'} v_n P_{nn'} \rho(n,t), \quad (\Pi 3-1)$$

где v_n – число состояний в Δn ; $P_{nn'}$, $P_{n'n}$ – вероятности переходов в единицу времени из состояния *п* в состояние *n*', и наоборот. Здесь первая сумма в правой части выражает прирост плотности вероятности за счет переходов из ячеек *n*' в ячейку *n*, а вторая — убыль за счет обратных переходов из ячейки п в ячейки п'. Приращение временного аргумента Δt относится к шкале времени, превышающей время одного перехода. Данное выражение записано в марковском приближении, когда последующее состояние системы полностью определяется его текущим состоянием в момент времени t, и не зависит от значений заселенности уровней на предыдущих временах t' < t. Такая структура уравнения описывает монотонное приближение системы к равновесию.

Если в качестве примера рассматривается мономолекулярная реакция в термостате инертного газа с постоянной концентрацией, то это уравнение запишется как [38]

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \sum_j \omega P_{ji} n_j(t) - \sum_j \omega P_{ij} n_i(t) - k_i n_i(t) + R_i(t), \quad (\Pi 3-2)$$

где n_i — концентрация реагирующих молекул в *i*-м энергетическом состоянии в момент времени *t*; P_{ij} — вероятность перехода при столкновении реагирующей молекулы с молекулой термостата из *j*-го состояния в *i*-е энергетическое состояние (отнесенное к одному столкновению); P_{ji} — вероятность обратного перехода, k_i — коэффициент скорости химической реакции для *i*-го энергетического уровня, $R_i(t)$ — скорость возбуждения *i*-го уровня извне, ω — частота столкновений.

Уравнения (П3-1) и (П3-2) имеют чисто "балансовую" природу, и позволяют рассматривать с единой точки зрения многочисленные процессы переходов между уровнями, включая химические реакции. Для химических реакций поведение колебательных степеней свободы можно считать независимыми от состояний поступательных τ_{tran} , вращательных τ_{rot} и электронных степеней свобо-ды, связанных с диссоциацией τ_{dis} и ионизацией $\tau_{ion}(\tau_{tran} \sim \tau_{rot} \ll \tau_{vib} \ll \tau_{dis} < \tau_{ion})$.

Приложение 4

Кинетические уравнения в МРГ и неравновесные потенциалы. Физической причиной неравновес-

ности состояний твердых тел является диффузионное торможение перераспределения компонентов в их локальных объемах. Эволюция таких процессов описывается кинетическими уравнениями диффузионного типа. Кинетический подход отражает самое главное свойство равновесного состояния – его динамический характер. МРГ обеспечивает построение кинетических уравнений на всех временных шкалах, и она применима для всех агрегатных состояний веществ [45]. В рамках КХП все вероятности многочастичных конфигураций, описывающие влияние окружающих частиц на скорости элементарных процессов, выражаются через локальные концентрации θ_{f}^{i} и парные функции θ_{fg}^{ij} . Структура замкнутой системы уравнений для унарных и парных ΦP , относящихся к ближайшим соседям, записывается (здесь символ α относится к номеру стадии многостадийного процесса) в виде:

$$\frac{d}{dt}\theta_{f}^{i} = \sum_{\alpha} P_{f}^{i}(\alpha)(U_{f}^{i}(\alpha), U_{fg}^{ij}(\alpha)),$$

$$\frac{d}{dt}\theta_{fg}^{ij} = \sum_{\alpha} P_{fg}^{ij}(\alpha)(U_{f}^{i}(\alpha), U_{fg}^{ij}(\alpha)).$$
(Π4-1)

Правые части уравнений содержат вклады $P_f^i(\alpha)$ и $P_{fg}^{ij}(\alpha)$ от скоростей элементарных стадий: $U_f^i(\alpha) = U_f^i(\alpha | \theta_f^i, \theta_{fg}^{ij}) -$ скорости элементарных одноузельных процессов $i \leftrightarrow b$ на узлах типа f, $U_{fg}^{ij}(\alpha) = U_{fg}^{ij}(\alpha | \theta_f^i, \theta_{fg}^{in}) -$ скорости элементарных двухузельных процессов $i + j_{\alpha} \leftrightarrow b + d_{\alpha}$ на парах соседних узлов fg. Более подробно структура уравнений пояснена в [45, 46, 84], а правые части (П4-1) пояснены в Приложении 5.

Наличие парных функций θ_{ij} позволяет учесть предысторию процесса, которая задается не только начальными распределениями концентраций, но и начальными значениями парных ФР. Парные функции играют ключевую роль в кинетических уравнениях: они не только описывают влияние предыстории процесса в динамике, но и обеспечивают самосогласованность описания равновесия и скоростей элементарных стадий в равновесном состоянии [45, 46, 84].

Неравновесные термодинамические потенциалы. Зная решение кинетических уравнений (П4-

1) относительно θ_{f}^{i} и θ_{fg}^{ij} , в каждый момент времени можно рассчитать любые термодинамические функции, зависящие от них как от аргументов, в том числе и неравновесные термодинамические потенциалы. Обсудим этот вопрос на примере энергии Гельмгольца F = E - TS, где E – энергия и S – энтропия системы. Энергия и энтропия системы выражается через указанные неравновесные функции (для простоты рассмотрим однородную систему) как [11, 88]

$$E = N \left\{ \sum_{i=1}^{s-1} \left[\theta_i \beta^{-1} \ln(a_i) + z \sum_{j=1}^{s-1} \varepsilon_{ij} \theta_{ij} / 2 \right] \right\},$$
$$S = N k_{\rm B} \sum_{i=A}^{s} \left\{ \theta_i \ln(\theta_i) + (\Pi 4-2) \right\}$$

+
$$z/2\sum_{j=A}^{s} \left[\theta_{ij}(r) \ln \theta_{ij}(r) - \theta_i \theta_j \ln(\theta_i \theta_j)\right]$$

где ε — параметр взаимодействия ближайших соседей, z — число соседних узлов, a_i — константа удерживания частиц сорта i, $1 \le i \le s_c$ — число компонентов смеси, $\beta = (k_B T)^{-1}$.

Таким образом, выражения (П4-2) записывают неравновесную энергию Гельмгольца в любой момент времени, включая и равновесное состояние системы. При наличии неравновесных состояний твердых тел, как указано в работе [89], в таких ситуациях можно говорить о неравновесных аналогах равновесных потенциалов контактируюших твердой и мобильных фаз. Теоретическое описание на микроскопическом уровне в МРГ приводит к тому, что все термодинамические потенциалы одинаково выражаются через унарные и парные ФР вне зависимости от состояния системы. Отличие между равновесием и динамикой заключается в способе описания самих унарных и парных ФР. В равновесии унарные и парные ФР связаны уравнениями, не содержащими время. В динамике унарные и парные ФР явным образом связаны кинетическими уравнениями через временной аргумент (П4-1). Детальные уравнения диффузионного типа, описывающие процессы в твердотельных матрицах, были построены в [11, 45, 85].

Таким образом, все уравнения для свободной энергии и любых других термодинамических функций, включая ПН, выраженные через унарные и парные ФР, в неравновесных условиях представляют собой выражения для расчета неравновесных аналогов равновесных термодинамических функций.

Приложение 5

Самосогласованность описания равновесия и динамики элементарных стадий. В кинетической теории для любых фаз ключевой является проблема самосогласованности выражений для скоростей элементарных реакций (стадий) и состояния равновесия реакционной системы. Суть такого утверждения состоит в том, что, приравнивая выражения для скоростей реакции любой из стадий, протекающих в прямом и обратном направлениях, должны получать уравнения, описывающие равновесное распределение молекул данной системы.

Это утверждение хорошо знакомо на примере закона действующих масс для элементарных стадий химических реакций в газовой фазе. Для описания скоростей реакций используют закон действующих масс, который был эмпирически установлен Гульдбергом и Вааге [90-92]. Для обратимых реакций общего вида можно записать $\sum_{i} v_i[A_i] \xleftarrow{k_1}{k_2} \sum_{j} v_j[A_j]$, где символы A_i и A_j в квадратных скобках означают различные реагирующие частицы, величины V, и V, равны отрицательным и положительным значениям стехиометрического коэффициента (знак коэффициента определяется местом их расположения: в левой или правой части уравнения); k₁ и k₂ – константы скорости реакции в прямом и обратном направлениях. Численно они равны скорости реакции при единичных значениях концентрации каждого из реагентов в прямом направлении.

Скорость рассматриваемой реакции в рамках действующих масс запишется закона как $w = k_1 \prod_i c_i^{v_i} - k_2 \prod_j c_j^{v_j}$. В состоянии равновесия скорость равна нулю (w = 0), из чего следует, что константы скорости в прямом и обратном направлениях связаны между собой. $k_1/k_2 = \prod_j c_j^{v_j} / \prod_i c_i^{v_i} = K$, где $K = k_1/k_2$ представляет собой константу равновесия данной стадии. Таким образом, константа равновесия может быть определена разными путями: либо из равновесных, либо из кинетических измерений. В этом смысле можно считать, что эмпирические закономерности для описания скоростей реакции и равновесия в рассматриваемой системе, дают самосогласованное описание данного процесса на любых временных интервалах, включающих конечные отклонения равновесного состояния, как и сам предельный случай равновесия.

Однако закон действующих масс полагает, что реализуется равновесное распределение молекул в реакционной системе, и что лимитирует стадия химического превращения, а также отсутствуют: 1) диффузионный транспорт на макроскопическом уровне (равномерное распределение по макрообъему), 2) влияние внешних полей, 3) диффузионно-контролируемый режим реакции на молекулярном уровне, 4) влияние межмолекулярных взаимодействий, и 5) доля частиц, реагирующих в единицу времени, настолько мала, что она не искажает равновесного распределения молекул в системе.

Для большинства реальных процессов требуется учет неидеальности реакционной системы, и кинетическая теория в МРГ дала выражения для скоростей элементарных стадий в уравнении (П4-1), выразив их слагаемые $U_f^i(\alpha)$ – скорости элементарных одноузельных процессов $i \leftrightarrow b$

том 95

 $N_{0}4$

2021

ции неидеальности для скорости перескока. Произведение в (П5-1) берется по соседним узлам п (для центрального узла f) и χ (для центрального узла g), исключая связь fg, что отмечено звездочкой в z_f^* и z_g^* . В отсутствие учета эффектов корреляции функции $S_{f\eta}^{i}$ перепишутся как $S_{f\eta}^{i} = \sum_{m=1}^{s} \theta_{\eta}^{m} \times$ $\times \exp[\beta(\epsilon_{f\eta}^{im*} - \epsilon_{f\eta}^{im})]$ в хаотическом приближении и $S_{f\eta}^{i} = \sum_{m=1}^{s} \exp[\beta(\epsilon_{f\eta}^{im*} - \epsilon_{f\eta}^{im})\theta_{\eta}^{m}]$ в приближении среднего поля. Качественным отличием выражений (П5-1) для скоростей является их зависимость от парных $\Phi P \, \theta_{f\eta}^{im}$ – они отражают эффекты влияния сосед-

них молекул на функцию неидеальности. Их на-

личие также обеспечивает учет предыстории для

неравновесных состояний системы, а в пределе

больших времен решение кинетических уравне-

ний (П4-1) в замкнутой системе обязательно пе-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

$U_{fg}^{iV}(\alpha) = K_{fg}^{ij}(\alpha) \theta_{fh}^{iV} \prod_{\eta \in \mathbb{Z}_{\ell}^{*}} S_{f\eta}^{i} \prod_{\gamma \in \mathbb{Z}_{\ell}^{*}} S_{g\chi}^{V},$

Все скорости элементарных стадий $U_f^i(\alpha)$ и

 $U_{fg}^{ij}(\alpha)$ рассчитываются в рамках теории абсолют-

ных скоростей реакций для неидеальных реакци-

онных систем. выписанных в КХП-учете межча-

стичного взаимодействия [11, 45, 85]. Свойства

активированного комплекса в теории абсолют-

ных скоростей реакций для неидеальных реакци-

онных систем зависят от взаимодействия между

частицами в переходном и основном состояниях.

Это требует, помимо знания величин ε_{ij} в основном состоянии, знание взаимодействий частиц в

переходном состоянии є:. Поэтому формулы для

скоростей $U_{f}^{i}(\alpha)$ и $U_{fg}^{ij}(\alpha)$ зависят как от ε_{ij} , так и

В качестве примера приведем выражения для

скоростей диффузионного смещения $U_{fg}^{iV}(\alpha)$ при

учете взаимодействия ближайших соседей

где $K_{fh}^{ij}(\alpha)$ – константа скорости элементарной ста-

рез унарные и парные ФР.

от энергии ϵ_{ii}^* .

дии миграции, $S_{f\eta}^{i} = \sum_{m=1}^{s} \theta_{f\eta}^{im} \exp[\beta(\varepsilon_{f\eta}^{im*} - \varepsilon_{f\eta}^{im})]/\theta_{f}^{i},$

 $S_{h\chi}^{V} = \sum_{m=1}^{3} \theta_{h\chi}^{Vm} \exp(\beta \epsilon_{h\chi}^{im*}) / \theta_{f}^{V}$ – сомножители функ-

(здесь $h \in z_f$), $U_{fg}^{ij}(\alpha)$ – скорости элементарных двухузельных процессов $i + j_{\alpha} \leftrightarrow b + d_{\alpha}$ ($h \in z_{f}^{*}$) че-

 $(\Pi 5-1)$

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ, ТЕРМОДИНАМИКА ГИББСА

В рамках МРГ для любых конденсированных фаз были найдены требования, при которых выполняются условия самосогласованности описания скоростей реакций и равновесия системы [11, 45, 46]. Доказано: теория обеспечивает самосогласованное описание динамики и равновесия на всех пространственных масштабах для любых плотностей, температур, интенсивностей латеральных взаимодействий и внешних полей только в случае учета эффектов корреляции как минимум для ближнего порядка.

В противном случае условие самосогласованности нарушается, поэтому: 1) приближение молекулярного/среднего поля. 2) хаотическое приближение, и 3) метод функционала плотности не могут быть использованы для описания кинетических процессов в плотных фазах. Для них в результате их приравнивания скоростей реакции в противоположных направлениях не получаются аналогичные уравнения для изотерм в тех же приближениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
- 2. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.
- 3. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. 376 c.
- 4. Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. М.: Изд-во МГУ. 1987. 192 с.
- 5. Кричевский И.Р. Понятия и основы термодинамики. М.: Химия 1970. 140 с.
- 6. Зоммерфельд А. Термодинамика и статистическая физика. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. 480 с.
- 7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 c.
- 8. *Кубо Р.* Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с.
- 9. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002. 462 с.
- 10. Хазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.
- 11. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с.
- 12. Yang C.N., Lee T.D. // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 404.
- 13. Lee T.D., Yang C.N. // Ibid. 1952. V. 87. P. 410.
- 14. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 c.
- 15. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
- 16. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
- 17. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.

- 18. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 231.
- 19. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. //* Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 11. С. 2127.
- 20. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Там же. 2010. № 4. С. 663.
- Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Там же. 2010. № 4. № 4. С. 839.
- Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 10. С. 1882.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 7. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 246 с.
- 24. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 2. С. 204.
- 25. Товбин Ю.К. // Там же. 2020. Т. 94. № 3. С. 457.
- Гельфер Я.М. История и методология термодинамики и статистической физики. М.: Высшая школа, 1981. 354 с.
- 27. *Clausius R*. Abhandlungen uber der MechanischeWarmetheorie. Braunschweig, 1864, Abhandl. IX, §14.
- 28. Clausius R. // Ann. Phys. 1865. 125, S. 390.
- 29. *Больцман Л*. Избранные труды. М.: Наука, 1984. 589 с.
- Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
- де Донде Т., ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства (Книга принципов). М.: Металлургия, 1984. 134 с.
- 32. Onsager L. // Phys. Rev. 1931. V. 37. P. 405.
- 33. *де Гроот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
- 34. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. М.: Мир, 1974. 304 с.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. VI. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 734 с.
- Берд Р., Стюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса. М.: Химия, 1974.
- Седов Л.И. Механика сплошной среды. М.: Наука, 1970. Т. 1. 492 с.
- Pauli W. In: Probleme der modernen Physik. Zum A. Sommerfeld 60. Geburtstage. Leipzig, Springer-Verl., 1928. S. 30.
- To Iman R.C. The Principles of Statistical Mechanics. Oxford, 1938.
- 40. Полак Л.С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение. М.: Наука, 1979. 248 с.
- Никитин Е.Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Наука, 1970. 455 с.
- 42. Крылов О.В., Шуб Б.Р. Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990. 286 с.
- Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 119 с.
- Крылов Н.С. Работы по обоснованию статистической физике. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1950.
- Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ—твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.

- 46. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с.
- Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 1: Теория равновесных систем: Термодинамика. М.: Едиториал УРСС, 2002. 238 с.
- 48. *Маделунг Э*. Математический аппарат физики. М.: Наука. 1968. 620 с.
- 49. *Путилов К.А.* Термодинамика. М.: Наука, 1971. 375 с.
- 50. *Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш*. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1977. 552 с.
- 51. Caratheodory C. // Math. Ann. 1909. V. 61. P. 355.
- 52. *Сычев В.В.* Дифференциальные уравнения термодинамики. М.: Высшая школа, 1991. 224 с.
- 53. *Коган М.Н.* Кинетика разреженного газа. М.: Наука, 1967. 440 с.
- 54. Соболев С.Л. // УФН. 1997. Т. 167. № 10. С. 1095.
- 55. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир. 1979.
- 56. Айзеншиц Р. Статистическая теория необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 128 с.
- 57. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 9. С. 1461.
- 58. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 387 с.
- 59. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 6. С. 853.
- 60. Товбин Ю.К. // Там же. 2018. Т. 92. № 12. С. 1902
- 61. Товбин Ю.К. // Там же. 2019. Т. 93. № 9. С. 1311.
- 62. Товбин Ю.К. // Там же. 2020. Т. 94. № 8. С. 1131.
- 63. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С. //* Там же. 2019. Т. 93. № 9. С. 1437.
- 64. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
- 65. *Шукин Е.Д., Перцев А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1992. 416 с.
- 66. *Rusanov A.I.* // Surface Science Reports, 2005. V. 58. P. 111.
- 67. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С. //* Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 12. С. 1889.
- 68. Ursell H.D. // Proc. Cambr. Phil. Soc. 1927. V. 23. P. 685.
- 69. *Майер Дж., Гепперт-Майер М.* Статистическая механика. М.: Мир. 1980.
- Мартынов Г.А. Классическая статическая физика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 326 с.
- 71. Frenkel J. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 200.
- 72. Band W. // Ibid. 1939. V. 7. P. 324.
- 73. Band W. // Ibid. 1939. V. 7. P. 927.
- 74. Hill T.L. // Ibid. 1955. V. 23. P. 617.
- 75. *Фишер И.З.* Статистическая теория жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1961. 280 с.
- 76. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 2: Теория разновесных систем: Статистическая физика: Учебное пособие. Изд. 2-е, сущ. перераб. и доп. М.: Едиториал УРСС, 2002. 432 с.

- 77. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 4. С. 485.
- 78. *Товбин Ю.К., Вотяков Е.В.* // Там же. 2020. Т. 94. № 9. С. 1427.
- 79. Титов Е.В., Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Сборник тезисов докладов 27 Симпозиум "Современная химическая физика", Туапсе, 2015, 337 с.
- 80. *Френкель И.Я.* Введение в теорию металлов. М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. 384 с.
- 81. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир. 1976. 556 с.
- 82. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 7. С. 1097.
- 83. *Кривоглаз М.А., Смирнов А.А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
- Смирнов А.А. Теория сплавов внедрения. М.: Наука, 1979. 365 с.

- 85. Tovbin Yu.K. // Progress in Surface Science. 1990.
 V. 34. № 1-4. P. 1-235.
- 86. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 273.
- 87. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973. 328 с.
- 88. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, Ч. 1 и 2. 1967. 447 с.
- 89. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 11. С. 1788.
- 90. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
- 91. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1976. 374 с.
- 92. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. 528 с.

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.1

МЕЖФАЗНЫЙ СИНТЕЗ: МОРФОЛОГИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕЖФАЗНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В СИСТЕМАХ ЖИДКОСТЬ-ЖИДКОСТЬ

© 2021 г. Е. Н. Голубина^{а,*}, Н. Ф. Кизим^а

^а Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия *e-mail: Elena-Golubina@mail.ru Поступила в редакцию 10.04.2020 г. После доработки 20.08.2020 г. Принята к публикации 20.08.2020 г.

Обобщены результаты исследований в области межфазного синтеза и межфазных образований в системах жидкость—жидкость. Рассмотрены механизмы формирования межфазных образований. Приведены результаты исследований в области самосборки наночастиц, пленок, 3D-материалов. Описаны свойства материалов межфазных образований в системах с редкоземельными элементами и ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой, полученных как при локальном колебательном воздействии, так и при его отсутствии. Установлено, что материалы, полученные при локальном колебательном воздействии в межфазном слое, обладают более высокой плотностью, температурой плавления, магнитной восприимчивостью, более низкой электропроводностью. Уделено внимание влиянию параметров силового поля на свойства формирующихся межфазных образований. Рассмотрены практические приложения и перспективы исследований в области межфазных образований.

Ключевые слова: колебательное воздействие, межфазный синтез, наноматериалы, самосборка, редкоземельный элемент

DOI: 10.31857/S0044453721040075

Синтез в гетерофазных жидкостных системах, заключающийся в протекании химической реакции между веществами, изначально находящимися в разных жидких фазах, называют межфазным синтезом. Реакция может протекать на плоской поверхности, разделяющей несмешивающиеся жидкости, или неплоской поверхности в микроэмульсиях. По микроэмульсиям имеется подробный обзор [1], поэтому в данной работе реакции в микроэмульсиях не обсуждаются. Межфазной реакцией может быть реакция полимеризации, давно используемая для получения пленок полимеров. В обзоре по реакции полимеризации отражены лишь публикации, в которых рассматривают получение наноматериалов [2, 3].

В результате гетерофазной реакции на границе раздела жидкость—жидкость возникают молекулы нового вещества, которые могут локализоваться на межфазной поверхности или распределиться в объеме жидкости. Локализованные на межфазной поверхности молекулы могут образовать наночастицы (НЧ); в этом случае реализуется получение наноматериалов по методу "снизу вверх". Граница жидкость—жидкость способствует самоорганизации и самосборке НЧ. Самосборка НЧ широко обсуждается в публикациях. В обзорах [4—10] описаны подходы к созданию упорядоченных структур из наночастиц, приведены примеры формирования упорядоченных структур, проанализированы движущие силы процесса самоорганизации и особенности физико-химических свойств их упорядоченных ансамблей. Авторы [4] обращают внимание на важность понимания сил, движущих межфазной сборкой, расширение спектра методов, применяемых в качестве зондов межфазной сборки, контроля над взаимодействиями частиц и возможностью внешнего влияния. В [7] представлен обзор от основ до приложений использования границы раздела жидкость-жидкость для создания сложных, полностью жидкостных устройств с множеством потенциальных применений. В обзоре [8] основное внимание уделено модифицированию межфазной границы сборками наночастиц золота или нанопленок. Поведение самосборки биологических и синтетических частиц обсуждается в [9]. По мнению авторов, межфазная сборка одностенных углеродных нанотрубок на жидких границах раздела будет играть ключевую роль в таких приложениях, как фракционирование нанотрубок, изготовление тонких пленок, синтез пористых пенопластов, полимерных композитов. Применение функционализированных границ раздела двух несмешивающихся растворов электролитов в областях электрокатализа и электроанализа модифицированных границ рассматривается в работе [10].

Интерес к межфазным образованиям в системах с органическими кислотами и солями *d*- и *f*-элементов обусловлен возможностями их использования на практике и получения на их основе наноматериалов с заданными свойствами. Более того, свойства данных материалов зависят от условия их получения, в частности, наличия внешнего силового поля, которое может оказывать влияние как на реакцию межфазного синтеза, так и на самосборку наночастиц на межфазной границе.

По влиянию поля колебаний на межфазный синтез, формированию межфазных образований имеются публикации [11, 12], но нет обзора. В настоящей работе предпринята попытка устранить этот пробел. Представлен межфазный синтез веществ, приводящих к получению наночастиц металлов, оксидов металлов и солей металлов на межфазной границе жидкость-жидкость, пленок, гелей, осадков, а также получение материалов, в том числе и в силовых полях. Отражены особенности межфазных образований в системах с органическими кислотами и солями d- и f-элементов, изменения их свойств в зависимости от условий синтеза и параметров локального колебательного воздействия, что может быть использовано при получении материалов с улучшенными свойствами. Рассмотрены практические приложения и перспективы.

Улучшение нашего понимания химической реактивности в неоднородных средах, таких как граница раздела жидкость—жидкость, имеет первостепенное значение, поскольку она определяет фундаментальные процессы в биохимии, биофизике, катализе [13] и от себя добавим — коллоидной химии и химии поверхностей раздела фаз.

МЕЖФАЗНЫЙ СИНТЕЗ

При межфазном синтезе реакция протекает на границе раздела фаз жидкость—жидкость. При этом неважно, являются ли жидкости смешивающимися или несмешивающимися, поскольку микропроцессы, протекающие в переходной области, подобны [14, 15]. В случае смешивающихся жидкостей вследствие больших перепадов концентраций реагентов возникает переходный слой и, как считают авторы [14, 15], межфазное натяжение.

Образование молекул новых веществ, их агрегация и последующая коагуляция происходят в переходном слое. Этот "нанореактор" характеризуется высокой неоднородностью, что влияет и на продукты реакции. Продукты реакции накапливаются на межфазной границе или распределяются в одной или в обеих фазах, чаще всего в коллоидном состоянии.

Согласно Brust [16], получение коллоидных металлов в двухфазной системе было установлено Фарадеем, который восстановил растворимую в воде соль золота фосфором в сероуглероде и получил рубиновый водный раствор дисперсных частиц золота. Впоследствии этот подход был использован для получения наночастиц золота на межфазной поверхности с применением алкантиолов и выращивания металлических кластеров с одновременным прикреплением самособирающихся монослоев тиола к растущим ядрам. В присутствии алкантиола в водно-толуольной системе восстановлением $AuC1^{4-}$ борогидридом натрия получены наночастицы золота размером 1-3 нм с поверхностным покрытием из тиола [16].

Межфазные реакции восстановления на границе раздела жидкость—жидкость могут быть очень эффективно использованы для получения различных наноструктур [17, 18]. Получение ультратонких пленок не только металлов, но и сульфидов, халькогенидов, оксидов на границе раздела жидкость—жидкость включает реакцию металл-органического соединения в органической фазе и соответствующего реагента для восстановления, сульфидирования и т. д. в водной фазе. Результаты [17] демонстрируют универсальность и потенциал межфазного синтеза для получения наноматериалов и ультратонких пленок.

Межфазным восстановлением на границе неполярный растворитель/ вода получены коллоидные системы с частицами Au, Ag, Pd, Ag-Pd в одну стадию без стабилизирующих добавок тиолов, аминов, которые обычно используют для стабилизации органогелей [19–24]. Металлы получали при взаимодействии борогидрида натрия, растворенного в водной фазе, и комплексных соединений металлов с четвертичными аммониевыми соединениями, растворенными в органической фазе [25]. В системе гексан/вода [26-28] использовали N,N,N-тридецил-(3-аза-3-децилтридекан)аммоний иодид. Он растворялся в неполярных растворителях (гексан, октан) в виде комплексных соединений с металлами, поэтому Au, Ag, Pd переходят в органическую фазу [25]. Вначале в органической фазе образуется дисперсия Ag, но спустя 3-4 ч на дно сосуда осаждается металлическое серебро: частицы сферические или близкие к сферической форме. Максимум на кривой распределения частиц по размеру отвечает 26 нм.

Золото в отличие от серебра после восстановления присутствует в органической фазе (растворитель – гексан) в дисперсном виде, и со стороны водной фазы – в виде фиолетовой пленки на стенке реакционного сосуда. Частицы в органической фазе сферические, размером 2.6 нм в точке максимума на кривой распределения, со временем укрупняются и седиментируют. В осадке золота содержится комплекс [Au(CN)₂]NR', R" [25]. Частицы золота образуют скопления, не имеющие плотной упаковки, среднее значение фрактальной размерности 1.8. Пленка золота на стенках со стороны водной фазы образована кристаллическими частицами золота. Максимум на кривой распределения соответствует размеру 8.2 нм [25].

Синтез наночастиц золота проводят на межфазной поверхности, в результате гетерофазной реакции между хлоридом золота, растворенным в волной фазе, и раствором лекаметилферропена в гексане [29]. Используя поток капель, изменяя их размер, получают НЧ золота сферической и несферической формы от нанометровых до микронных размеров [29]. Добавление других наночастиц в каплю позволяет легко образовывать частицы ядро-оболочка, и, по мнению авторов [29], это может быть универсальным способом крупномасштабного производства частиц ядрооболочка. Реакция между декаметилферроценом в гексане и солью металла (Ag⁺) в водной фазе приводит к образованию НЧ Ад, которые накапливались на границе раздела, сохраняя форму капли [29].

Дисперсия Pd в органической фазе образуется при межфазном восстановлении его комплексной соли NaBH₄. Частицы сферические диаметром 0.8–2.8 нм образуют скопления, не имеющие определенной формы и размера. Со временем выпадает рентгеноаморфный осадок Pd [25].

Наночастицы сульфиды меди, цинка и кадмия получали обменным взаимодействием их олеатов в гексане (хлороформе) и сульфида натрия в водном растворе. Сульфид меди находился в водной фазе в виде дисперсии. Сульфид кадмия присутствовал одновременно и в каждой фазе, и в виде осадка на межфазной границе. В системе хлороформ/вода при взаимодействии олеата цинка с сульфидом натрия объемный белый осадок сульфида цинка образовывался на границе раздела фаз [25].

Межфазным синтезом получают наночастицы в оболочке из металлов, частицы Fe_3O_4 в оболочке из Au или Ag; или неметаллов Fe_3O_4/CdS [30–33]. Синтез наночастиц Fe_3O_4 с золотой оболочкой проводили, используя раствор комплексного соединения золота в октане и магнитную жидкость [30]. Восстановление золота осуществляли борогидридом натрия, растворенным в воде. Синтезированные наночастицы ядро-оболочка имеют размер частиц 12.8 нм при толщине золотой оболочки ~1.2 нм, демонстрировали пик поверхностного плазмонного резонанса при 590 нм [30]. Гетеронаночастицы Fe_3O_4/Ag получали на межфазной границе дихлорметан / вода [33]. Межфазный синтез биметаллических частиц Pd-Ni проводили в результате взаимодействия водного раствора комплексного соединения палладия с раствором четвертичной аммониевой соли (тетрадециламмоний нитрат) в смеси гексан хлороформ в соотношении 5 : 1. Биметаллические частицы Pd-Ni локализовывались в водной фазе, а на границе раздела фаз образовывался гель [34].

Информация о динамике межфазной реакции при взаимодействии органического производного золота(III), растворенного в толуоле с восстановителем в водном растворе, указывает на образование монослоя кластеров, содержащих 13 наночастиц золота диаметром 12 Å, 1 в центре и 12 окружающих ее в компактной сферической оболочке, имеющей органическую оболочку [35].

Нанокомпозит из полипиррола и многостенных углеродных нанотрубок с высокой кристалличностью синтезируется посредством межфазной полимеризации на границе раздела между водной и органической фазами. Углеродные нанотрубки, равномерно распределенные в полимерной матрице, покрыты полимером [2]. Синтез коллоидных наночастиц с оболочкой из полиметакриловой кислоты и липидного ядра посредством межфазной полимеризации описан в [3].

При межфазном синтезе возникают молекулы нового вещества, которые могут привести к формированию межфазных образований.

МЕЖФАЗНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ

На субмикроскопическом уровне граница раздела фаз в системе из двух чистых несмешивающихся жидкостей представляет собой переходную область, протяженность которой оценивается от 0.4-0.6 нм (система вода/алкан) [36] до десятков мкм (система *n*-ксилол/этиленгликоль) [37], в которой свойства одной жидкости переходят в свойства другой. Значительные изменения претерпевают диэлектрическая проницаемость, электрический потенциал, вязкость, а иногда и плотность, причем эти изменения имеют особый характер [38]. На макроскопическом уровне граница раздела жидкость-жидкость считается не имеющей толщины поверхностью, разделяющей несмешивающиеся жидкости. Вследствие изначальной энергетической однородности, граница раздела жидкость-жидкость служит идеальным местом для сборки наноматериалов, обеспечивая воспроизводимые условия для создания организованных структур.

Если жидкости являются растворами веществ, способных вступать в химическое взаимодействие, то протекает химическая реакция или на границе раздела фаз, или в прилегающих к ней частях одной из жидкостей. Образующиеся моле-

МЕЖФАЗНЫЙ СИНТЕЗ



Рис. 1. Межфазные образования: наночастицы (а), сборки наночастиц (б), организованные сборки наночастиц (в), монослой наночастиц (г), пленка (д), гель (е); Янус-частицы (частицы, имеющие гидрофильную и гидрофобную части) (ж); частицы "ядро-оболочка" (з), эмульсия Пикеринга (эмульсия, стабилизированная адсорбированными твердыми частицами) (и); эмульсии, стабилизированные ПАВ (к); нанотрубки, наностержни, нанопластинки (л); пленки из нанокристаллов (м).

кулы нового вещества могут локализоваться на межфазной границе, образуя наночастицы, которые могут кристаллизоваться, образовывать агрегаты, оставаться неагрегированными, взаимодействовать или с одинаково заряженными или с противоположно заряженными частицами [39], образовывать монослойную [40] или многослойную упорядоченную структуру или неупорядоченные скопления [41–43], пленки [44–47], гели [34], осадки [25, 48–54]. Спектр межфазных образований весьма широк (рис. 1). Обладая особыми свойствами динамический межфазный слой [55, 56], способствует самоорганизации [5, 57] и самосборке наночастиц [44, 58–61].

Особое место занимает граница раздела двух несмешивающихся растворов электролитов (ГРНРЭ). Процессы переноса заряда через эту границу имеют большое значение в различных областях химии и биологии. Возможна управляемая сборка молекул и нанообъектов; электрогенерация *in situ* наноматериалов и мембран [10]. Авторы работ [62–64] показали, что разность гальванипотенциалов на ГРНРЭ может эффективно применяться для манипулирования реакционной способностью золотых наночастиц через изменение уровня Ферми (как химически, так и электрохимически), а также через изменение положения наночастиц на границе раздела жидкость—жидкость. Установлено, что классическая электроаналитическая методология с твердым электродом может быть непосредственно перенесена на ГРНРЭ, что позволяет легко отслеживать и интерпретировать обратимые реакции переноса заряда [65]. Электрохимические методы позволяют осуществлять синтез наночастиц металлов, электропроводящих полимеров и металлополимерных нанокомпозитов [66, 67], применяемых в производстве биосенсоров, суперконденсаторов и электрокатализаторов. Функциональность ГРНРЭ, может быть заметно улучшена путем модификации надмолекулярными сборками или твердыми наноматериалами [8].

Эмульсии вода-в-толуоле, образованные путем самоэмульгирования и стабилизированные наночастицами CdSe–ZnS, предоставили хорошую модель для исследования динамики наночастиц. На границе раздела жидкость–жидкость НЧ образуют неупорядоченные или подвижные узлы, которые диффундируют в плоскости границы раздела. По мере того, как удельная плотность НЧ на границе увеличивается, доступная межфазная площадь уменьшается, изменяется и межфазная динамика сборок НЧ, указывая на переход из жидкого состояния в твердообразное [68]. Динамику наночастиц на межфазной поверхности можно контролировать [69].

Механизм формирования межфазных образований

Управляемая сборка наночастии на границе раздела жидкость-жидкость становится центральной темой, как в физической, так и в коллоидной химии. Эффективное манипулирование самосборками НЧ возможно путем выбора системы и условий ее проведения, поверхностных свойств НЧ и их размеров [70, 71]. Поиск стратегии организации наночастиц на межфазной поверхности через самосборку обусловлен уникальностью свойств образующихся материалов. Иметри подхода [59]: кристаллизация ются наночастиц, приводящая к трехмерному упорядочению; направленное (электростатическое) взаимодействие наночастиц и поверхности; использование границы раздела двух жидкостей, особенно несмешивающихся, характеризующихся высокой поверхностной энергией.

Самосборка наночастиц на межфазной границе обсуждается в рамках термодинамического подхода, в котором учитывается действие вандер-ваальсовых и электростатических взаимодействий, тепловых колебаний, стерические факторы [41, 72]. Теория самосборки наночастиц на межфазной поверхности жидкость-жидкость предложена Binks [73-75]. Эта проблема тесно связана с проблемой стабилизации эмульсий Пикеринга [76]. Согласно этой теории, высокая межфазная энергия может быть понижена при появлении на межфазной поверхности монослоя частиц, разделяющих жидкие фазы. Важно, чтобы частицы находились именно на границе раздела, а, следовательно, краевой угол должен быть равен 90° (рис. 2). Контактный угол охватывает практически все аспекты поведения частицы на границе раздела: термодинамику (энергию связи с границей раздела), динамику (движение и сопротивление на границе раздела) и взаимодействие с границей раздела (адсорбция и смачивание) [77].

Частицы на межфазной поверхности уменьшают поверхностную энергию, изменение которой выражается как разность энергий масло/вода и энергий частица/масло и частица/вода. Изменение свободной энергии, сопровождающее десорбцию сферической частицы с границы раздела масло/вода к любой объемной фазе, отвечает формуле

$$\Delta A = \pi r^2 \gamma_{\rm ow} (1 \pm \cos \theta)^2,$$

где *r* — радиус частицы, γ_{ow} — межфазное натяжение масло—вода, знак плюс относится к десорбции в масло, знак минус относится к десорбции в воду. Значения ΔA для субмикронных частиц на границе раздела масло—вода обычно на порядки превышают тепловую энергию частицы (например, для сферической частицы радиусом 1 мкм при величине $\gamma_{ow} = 50 \text{ мH/м в } 10^8 \text{ раз}$), так что ча-



Рис. 2. Частицы на границе раздела вода – масло (под маслом здесь понимают любую органическую жидкость, не смешивающуюся с водой), γ_i – межфазное натяжение на *i*-й границе, θ –контактный угол.

стицы можно рассматривать как необратимо связанные с поверхностью раздела жидкостей. Можно считать, что изолированная частица с краевым углом ~90° находится в глубокой энергетической яме. Это согласуется с экспериментальными наблюдениями, согласно которым, плотноупакованная двумерная структура частиц образуется на границах раздела масло/вода эмульсионных капель, стабилизированных частицами [78].

Если краевой угол меньше или больше 90°, то считается, что наночастицы адсорбированы на межфазной поверхности. Энергия адсорбции нелинейно зависит от радиуса частиц, причем лучше адсорбируются более крупные частицы. На основе данных по флуоресценции адсорбированных частиц CdSe размером 2.7 и 4.2 нм на межфазной поверхности толуол/вода авторами [79, 80] подтверждена преимущественная адсорбция более крупных частиц. Частицы в межфазном слое подвижны; формируют образования без упорядоченной структуры.

Локализация наночастиц в межфазном слое [58, 81, 82], обусловленная защитным действием лигандов (концевые группы сложного эфира карбоновой кислоты), приводит к самосборке наночастиц в плотно упакованные пленки и, таким образом, позволяет создавать двух- или трехмерные гомо- или гетерогенные самосборки.

Для регулирования самосборкой в работе [39] предложено наночастицы золота или серебра функционализировать смешанными монослоями, содержащими лиганды группы карбоновой кислоты, а также положительно заряженные лиганды четвертичного аммония. Последние группы вызывают электростатические межчастичные отталкивания, которые частично компенсируют водородные связи между карбоновыми кислотами. Именно баланс между этими двумя взаимодействиями приводит к самосборке.

Формирование поверхностных структур может происходить по двум механизмам. Согласно первому, они возникают в результате ассоциации промежуточных или побочных продуктов. Эти продукты обладают поверхностно-активными свойствами и являются часто координационноненасыщенными. В силу этого они не только концентрируются на межфазной границе, но и образуют здесь (за счет сил когезии) конденсированные пленки. Согласно второму механизму, происходит адсорбция на межфазной поверхности гидролизованных форм, ассоциатов, коллоидных частиц и взвесей, заранее присутствующих в растворе, приводящая к образованию гелеподобных поверхностных структур [83–86].

Наночастицы, пленки, 3D-материалы

Наночастицы, локализованные на межфазной поверхности, различаются размером и формой. Их размер определяется составом системы, концентрацией реагентов, наличием и концентрацией пАВ и соПАВ и зависит от температуры, при которой проводится процесс их получения, вязкости среды и времени. Размер наночастиц определяется концентрацией, температурой, вязкостью и временем. Морфология наночастиц может изменяться. В системе раствор Cu(C₆H₅N₂O₂)₂ в толуоле – водный раствор Na₂S после 1 ч реакции на границе раздела образуются аморфные частицы, а после 12 ч – кристаллические [87].

На примере межфазного синтеза сульфата бария показано, что природа ПАВ (стеариновая кислота, октадециламин) или модификатора (ЭДТА, аминокарбоксилат) влияет на размер и форму частиц [88, 89]. Замена водного раствора $Y(NO_3)_3$ на его раствор в тетрагидрофуране приводит к уменьшению размера частиц агрегатов в 4.5 раза [90]. Синтез наночастиц в межфазном слое разных систем представлен в работах [19, 91–95].

Методы получения наночастиц золота, содержащих на поверхности координационно-связанные ионы металла, описаны в обзоре [96]. Поверхность НЧ модифицируется серосодержащими органическими лигандами с дополнительными терминальными группировками. Образование координационных соединений на поверхности НЧ позволяет получать новые материалы.

Наночастицы α-Fe размером 10 нм синтезированы методом дугового разряда на границе вода/толуол. Наночастицы сферические с частичной агрегацией характеризуются высокой намагниченностью [97].

Непрерывный и сверхбыстрый метод получения квантовых точек сульфида серебра реализован в микрокапельном варианте, с реакцией на границе раздела жидкость—жидкость [98]. Получаемые НЧ имеют средний размер 4,5 нм и характеризуются узким распределением.

Пленки, формирующиеся на межфазной поверхности, могут быть результатом уплотнения и агрегации НЧ металлов, оксидов, халькогенидов, или результатом полимеризации, коагуляции. Пленки монослойные и многослойные, аморф-

ществ или композиты, жидкие или твердообразну, ные. Пленки извлекают (переносят на подложку) или методом Ленгмюра—Блоджет, или испарением растворителя. Свойства пленок зависят от тех же факторов, что и наночастиц. Пленки могут быть прозрачными [99], с высокой отражательной способностью [100], гибкими [99], высоко-эластичными [99], вязкоупругими [101], обратимо деформируемыми [102].

золота, серебра и халькогенидов кадмия и меди получены на межфазной поверхности толуол / вода [101]. Свойства пленок зависят кроме указанных факторов от воздействия механических колебаний. Пленки золота и серебра монослойные; обладают вязкоупругими свойствами [101].

ные или кристаллические, индивидуальных ве-

Методика приготовления упорядоченных гидрофильных наночастиц металлов в плотноупакованные двумерные матрицы на границе раздела гексан-вода с алкантиолом в гексановом слое представлена в [103]. Поверхность наночастицы Аи была покрыта in situ алкантиолами с длинной цепью, присутствующими в гексановом слое. Адсорбция алкантиола на поверхности наночастиц привела замене электростатического взаимодействия ван-дер-ваальсовым, что обусловило формирование высокоупорядоченных массивов наночастиц [103]. Сборка наночастиц Аи размером 25-100 нм в плотноупакованные двумерные массивы на межфазной поверхности с высокой степенью локального порядка осуществлена с использованием алкантиолов. Структура пленки зависит от концентрации 1-додекантиола [104].

Монослойные сверхрешетки наночастиц золота, в которых частицы скреплены длинноцепочными алкантиолами, описаны в [19]. Введение этанола может увеличивать гидрофильность системы наночастиц Au, стабилизированной солью лимонной кислоты, на межфазной границе вода/гептан, и создавать плотно упакованный монослой [105]. Самосборные пленки наночастиц золота, иммобилизованные на границе раздела гидрозоль—органический раствор, стабилизированные ПАВ, быстро растут на подложке [106].

При межфазном восстановлении серебра и палладия из иодидных комплексов металлов в водной фазе образуется пленка на межфазной границе, которая состоит из сферических неагрегированных частиц диаметром 1.5—4.6 нм [25]. В пленке содержится 64% серебра и 36% палладия. Частицы укрупняются, и спустя 3 ч наблюдается выпадение осадка рентгеноаморфного палладия с диаметром частиц 1.5—3.5 нм. Метод получения наночастиц палладия на границе раздела 1,2-дихлорэтана/вода описан в [107]. Установлено, что первичный размер частиц находится в диапазоне 50–100 нм, и начальный рост частиц контролируется диффузией. Пленки наночастиц серебра на межфазной границе дихлорметан/вода жидкие, заживают сразу после разрыва, имеют высокую отражающую способность [100], но не являются проводящими [102].

В присутствии антрацена на границе раздела жидкость/жидкость образуется высокоэластичная пленка, которая может быть перенесена на подложку при испарении растворителя [108, 109].

Реакция полимеризации приводит к самоорганизующимся нанокомпозитным тонким пленкам из НЧ, локализованным в межфазном слое [99]. Их структура и морфология зависит от соотношения реагентов и времени реакции. Пленки гомогенны, стабильны, гибки и обладают обратимыми электрохромными свойствами, что делает их пригодными для применения в различных системах и устройствах.

Метод получения многослойных пленок из наночастиц сульфида кадмия на границе водного раствора карбоната кадмия/раствор CS_2 в тетрахлорметане без применения стабилизатора описан в [110]. На границе раздела вода/толуол самосборкой наночастиц получены пленки из CdSe и CdTe; причем в случае CdTe из наночастиц заданного размера [80].

Нанокристаллические пленки Au, возникшие в результате межфазного синтеза на границе толуол-вода, проявляют зависимость электрического сопротивления от температуры. Аналогично на жидкой межфазной границе получены тонкие пленки других металлов: Ag, Pd и Cu. Пленки CuS и CuSe, приготовленные по реакции купферроната меди, растворенного в толуоле, с Na₂S и Na₂Se в водном слое, являются монокристаллическими [18].

Образование монослойных межфазных пленок наночастиц золота с производными краунэфира на границе раздела масло/вода и перенос их на слюдяную подложку описан в [40].

Реологические свойства сборки монослоя НЧ поверхностно-активного вещества на границе раздела после достижения равновесного покрытия можно оценить путем колебательного расширения межфазной зоны, измеряя составляющие межфазного натяжения [19]. Реологические исследования [101, 111] показывают, что монокристаллическая пленка CuS и многослойная пленка CdS проявляют вязкоупругое поведение, сильно напоминающее стекловидные системы. Пленки CuS, и CdS демонстрируют предел текучести при постоянном сдвиге. Пленки CdS разрушаются при высоких скоростях сдвига [101, 111]. Пленки наночастиц серебра на границе вода/дихлорметан подвергаются обратимой деформации, при которой двумерная форма замещается трехмерной [102].

Граница раздела жидкость—жидкость может быть использована для получения неорганических наноматериалов.

Наночастицы оксида цинка получают обменным взаимодействием олеата цинка и гидроксида натрия в системе декан/вода. Изменение условия осаждения (температура, соотношение концентраций реагентов и состава системы декан/вода или декан/этанол) позволяет получать разные частицы оксида цинка. В системе декан/вода частины оксила шинка в осалке игольчатые длиной 200-500 нм, толщиной 90-150 нм. При стехиометрическом соотношении растворов оксид цинка образуется в органической фазе в виде золя с частицами 10-250 нм. Полученный при межфазном синтезе оксид цинка существует в виде сферических частиц диаметром 90-170 нм, а осажленный из водного раствора — в виде сросшихся игольчатых частиц длиной 270-460 нм и толщиной 50-100 нм [25].

Получение наноматериалов на границе жилкость/жидкость и возможность их извлечения методом Ленгмюра–Блоджетт показана в работах [112–114]. Монодисперсные сферы из диоксида кремния диаметром 220-1100 нм получали гидролизом тетраэтилортосиликата в спиртовой среде в присутствии воды и аммиака. Путем прививки винильных или аминогрупп на поверхности кремнезема с использованием связующих агентов аллилтриметоксисилана и аминопропилтриэтоксисилана соответственно получают амфифильные кремнеземные сферы, которые можно организовать для образования стабильной пленки Ленгмюра. Контролируемый перенос этого монослоя частиц на твердую подложку позволил строить трехмерные правильные кристаллы с четко определенной толщиной и организацией [112].

Метод послойного нанесения, являющийся альтернативой метода Ленгмюра—Блоджетт, заключается в последовательном погружении подложки в дисперсную систему. Данным методом получены композитные пленки из наночастиц CdTe, размер которых увеличивается с ростом толщины пленки [115]. Следует отметить, что метод послойного нанесения позволяет получать упорядоченные слои наночастиц с заданным градиентом их концентраций [5].

Межфазные образования в системах с d- или f-элементами и Д2ЭГФК

Образование на межфазной границе соли металла при контакте водного раствора соли d- или f-элемента и раствора ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) (или ее натриевой соли) или других кислых экстрагентов, или трибутилфосфата в неводном растворителе, не смешивающимся с водой, рассмотрено в ряде работ [43–48,

МЕЖФАЗНЫЙ СИНТЕЗ



Рис. 3. Микроскопическое изображение фрагмента межфазной поверхности через указанное время после начала опыта для системы 0.1 М водный раствор ErCl₃(pH 5.3)/0.05 М Д2ЭГФК в гептане и фрагмента межфазных образований, извлеченных из переходного слоя экстракционной системы (внизу справа).



Рис. 4. Фотографические изображения неодимовой соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (а, б) и материала межфазных образований (в, г), адгезированного к стеклянной пластинке.

55, 83—86, 116—121]. В результате взаимодействия катионов редкоземельного элемента (РЗЭ) с молекулами Д2ЭГФК протекают химические реакции, образуется в основном средняя соль ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, которая накапливается в переходном слое системы.

При невысокой концентрации реагентов появляется межфазная пленка [44–46], при более высоких концентрациях и pH среды образуется осадок (межфазная взвесь) со свойствами твердого тела с разной долей кристалличности [48–53, 121–124]. Так как при самосборке наночастицы могут образовывать структуры, обладающие определенной степенью упорядоченности и плотностью частиц, могут наблюдаться ближний и дальний порядки.

РЗЭ	Растворитель	а, нм	<i>b</i> , нм	С, НМ	α	β	γ
без колебаний							
Ho(III)	гексан	1.03	1.28	1.35	100.0	116.1	73.3
	гептан	1.05	1.38	1.33	109.3	107.9	74.2
	декан	1.20	2.45	1.29	90.0	90.6	90.0
Pr(III)	гексан	0.80	2.02	1.78	90.0	91.5	90
Yb(III)		1.07	1.13	1.12	94.8	112.3	70.1
с колебаниями							
Ho(III)	гексан	1.25	1.25	0.85	91.1	89.7	120
	гептан	1.09	1.09	0.72	90.0	89.2	117
	декан	1.18	1.18	0.68	91.2	92.0	122
Pr(III)	гексан	1.50	1.50	1.05	90.2	89.7	117
Yb(III)		1.22	1.22	1.02	90.8	91.7	122

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки ММОЛ в системе 0.1 М водный раствор хлорида празеодима рН 5.3/0.05 М раствор Д2ЭГФК в растворителе

Обозначения: *a*, *b*, *c*, α, β, γ – координаты и углы между осями.

Межфазные образования наблюдаются визуально. Их внешний вид изменяется во времени, они могут сжиматься, расширяться, деформироваться [53]. Они легко извлекаются из межфазного слоя (рис. 3). Их можно перенести на любую подложку, например, стеклянную пластинку (рис. 4).

Материал межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида (ММОЛ) неоднороден, прослеживаются участки с кристаллической и аморфной структурой. ММОЛ – результат самосборки НЧ, образуемых солями металлов с Д2ЭГФК, адсорбированной Д2ЭГФК, не израсходованной на реакцию, и небольшим количеством воды [122, 123]. Синтезированные кристаллы ММОЛ имеют триклинную сингонию. Параметры кристаллической решетки ММОЛ (табл. 1) зависят от природы РЗЭ и растворителя Д2ЭГФК [125].

Основа конденсационной структуры — линейные полимеры, в которых грани связаны между собой мостиковыми связями $Ln-(O-P-O)_3-Ln$, на что указывает наличие полос в ИК-спектрах при 1180 и 1090 см⁻¹, относящихся к колебаниям асимметричных и симметричных мостиковых алкилфосфатных групп в линейных полимерах [126, 127]. Наряду с образованием полимеров с невысокой степенью полимеризации, происходит образование агрегатов [116, 117]. Свойства ММОЛ представлены в работах [11, 122–124].

ВЛИЯНИЕ СИЛОВЫХ ПОЛЕЙ

Внешнее силовое поле воздействует на протекание химических реакций, фазовые переходы, рекристаллизацию, гомогенизацию, релаксационные процессы, оказывая тем самым влияние на структуру и свойства материалов.

Внешнее силовое поле может способствовать самоорганизации наночастиц, локализованных в межфазном слое. Эффекты влияния магнитного поля хорошо иллюстрируют результаты работ [128, 129]. При испарении в магнитном поле с напряженностью <1 Тл капли дисперсии, содержашей нанокристаллы железа и кобальта. образуются двумерные коллоидные кристаллы, а в поле 6 Тл формируются 3D-кристаллы. Если магнитное поле направлено перпендикулярно подложке, происходит формирование 2D-структур с гексагональной упаковкой наночастиц кобальта [128]. Осаждение наночастиц кобальта размером 8 нм из капли дисперсии на подложку из графита при испарении растворителя в магнитном поле, направленном перпендикулярно подложке, приводит к образованию гексагональной структуры [129]. При ориентации магнитного поля вдоль подложки формируются параллельные "нити" из наночастиц толщиной 2 мкм, расположенные равноудалено. В магнитном поле возможно получение жидкокристаллических оболочек с контролируемой дефектной структурой [130].

Воздействие стоячей электромагнитной волны на коллоидную систему изменяет формирующуюся структуру; наблюдается переход к кристаллоподобному порядку [131].

Влиянию акустических колебаний посвящено множество работ в физике, химии, материаловедении, химической технологии. Акустические колебания ускоряют кристаллизацию [132], при


Рис. 5. Влияние формы виброэлемента на размер кристаллита (а), долю кристалличности (б), плотность (в), магнитную восприимчивость (г) ММОЛ. Виброэлемент 1 (в1) – треугольная призма из фторопласта, обращенная к межфазной поверхности ребром; виброэлемент 2 (в2) – цилиндр с плоским торцом из нержавеющей стали; виброэлемент 3 (в3) – прямоугольная призма из фторопласта.

определенных условиях приводят к взрывоподобному зарождению мелких кристаллов [133], влияют на морфологическую нестабильность при кристаллизации [134–136], на свойства сплавов [137-139], структуру полимеров [140] и композиционных материалов [141], формирование микроструктуры [142, 143], пластичность [144], дефектность структуры [145], рост тонких пленок [146], колебания поверхности жидкости [147], интенсивность массообмена при жидкостной экстракции [114, 119, 148–150], лиганд-рецепторное связывание [151], кинетику химической реакции [152]. В последнем случае влияние осуществляется через константу скорости реакции, которая, по мнению авторов [152], зависит от подводимой к реакционной смеси энергии.

Вибрация влияет на самосборки наночастиц золота. В отсутствие вибрации получены однослойные пленки толщиной 2.3 нм, состоящие из наночастиц золота диаметром 1.2 нм, с органическим покрытием 1.1 нм. При влиянии вибрации образуются более толстые пленки [153]. Звуковое воздействие частотой 16 кГц улучшает качество покрытия нитридом титана методом PVD биомедицинского сплава Ti–Zr–Nb [154]. Самосборка ансамбля коллоидных частиц может регулироваться акустическим воздействием [155]. Акустическая кавитация использована при самосборке наночастиц серебра [134].

Ультразвук (УЗ) достаточно широко используется в лабораторной практике и в производстве. УЗ-обработка расплавов интенсифицирует процесс дегазации, препятствует дендритной ликвации и положительно влияет на однородность структуры материала. Механизм УЗ-воздействия детально описан в многочисленных публикациях.

Вместе с тем УЗ высокой интенсивности – инструмент создания наноматериалов, получение которых недоступно обычными методами. Локальный перегрев (до 5000 К) и высокое давление (до 1000 атм) позволяют протекать тем химическим реакциям, которые не протекают при обычных условиях. Особенность состоит в действии УЗ на среду, которое проявляется в виде кавитации или распыления [156].

Однако акустическое воздействие в упомянутых выше случаях оказывалось на систему в целом. Локальное колебательное воздействие в переходном слое системы жидкость—жидкость также оказывает влияние и на межфазные процессы, и на свойства межфазных образований, но механизм здесь иной, поскольку подводимая энергия значительно меньше.

Механическое колебательное воздействие на гетерофазную жидкостную систему, в которой протекает реакция и возникают межфазные образования, позволяет снизить их влияние на скорость экстракции [52, 150, 157]. Это достигается путем возвратно-поступательного движения ленты через межфазную поверхность [150], или искусственно возбуждаемым эффектом Марангони [158].

Свойства ММОЛ, полученных при локальном колебательном воздействии в переходном слое гетерогенной жидкостной системы [11, 12, 159], отличаются от свойств материалов, сформированных в отсутствие внешнего воздействия [48–50, 160]. Локальное колебательное воздействие осуществляется с помощью виброэлемента, устанавливаемого в начале опыта на межфазную поверхность. Форма виброэлемента, его положение в ячейке и ее форма влияют на структуру и свойства ММОЛ (рис. 5).

При локальном колебательном воздействии в межфазном слое накопление РЗЭ возрастает до 45% от первоначально взятого количества [118]; при его отсутствии не превышает 20% [116].

Процесс межфазного синтеза осложнен спонтанной поверхностной конвекцией (СПК), проявляющейся при невысоких концентрациях реагентов в виде колебаний межфазной поверхности [122, 123, 161]. Внешнее локальное колебательное воздействие обусловливает эффективное поглощение механической энергии, если частота внешних колебаний будет близка к одной из мод СПК [52, 161], что приводит к интенсификации межфазного массообмена. Такая резонансная частота действительно наблюдается [162, 163], при этом коэффициент ускорения экстракции максимален [52, 148, 149, 162, 163]. При частоте ниже или выше резонансной образуется меньшее количество ММОЛ, а структура поверхностного слоя материала, адгезированного к стеклянной пластинке, менее выражена (рис. 4г).

При интенсивной СПК происходит нарушение сплошности межфазной поверхности. Явление самоэмульгирования использовано при получении на границе жидкость—жидкость цветкообразных микрочастиц [164]. Подвод энергии на уровне частиц на границах раздела жидкость жидкость приводит их в движение и влияет на сборки наночастиц [165].

Влияние поля колебаний на свойства ММОЛ

ММОЛ, синтезируемый в поле колебаний, имеет гексагональную сингонию. Полимерные цепи расположены параллельно друг другу вдоль оси *с* элементарной ячейки (табл. 1). Расстояние межу соседними, одинаково ориентированными радикалами, составляет *с* нм. Между двумя такими радикалами размещается третий радикал, принадлежащей соседней цепи. Каждая цепь окружена шестью соседними цепями на расстоянии *а* нм, образуя каркас из полимеров [49, 50, 126, 127].

ММОЛ, полученный в отсутствие внешнего колебательного воздействия, имеет волокнистую структуру (рис. 4а), а в поле колебаний формируется материал безволокнистой структуры (рис. 4б).

ММОЛ, синтезированный при колебательном воздействии в переходном слое, отличается по температуре плавления, причем максимальную температуру плавления имеет ММОЛ, полученный при резонансной частоте колебаний. Этот материал имеет минимальный размер кристаллита, а доля кристалличности максимальна [124]. Существование температурного диапазона плавления ММОЛ указывает на наличие в его составе нескольких солей и/или изменение доли полимеров [11, 48]. Температура плавления ММОЛ на основе редкоземельных элементов иттриевой подгруппы выше, чем температура плавления материала на основе редкоземельных элементов цериевой подгруппы, что коррелирует с долей кристалличности материала (рис. 4). Влияние уменьшения размера кристаллита на температуру плавления можно объяснить наличием поверхностного давления [48].

Свойства ММОЛ, сформировавшегося при локальном колебательном воздействии в переходном слое, определяются природой РЗЭ и разбавителя Д2ЭГФК (рис. 6). Эффект влияния поля колебаний на свойства ММОЛ зависит как от состава системы (рис. 6), так и от условий проведения процесса (частоты и амплитуды колебаний).

Электрические свойства наноматериалов представляют интерес в связи с их физическими приложениями. Пленка НЧ серебра является непроводящей [102]. Разрабатываются стратегии создания проводящих наноматериалов [66, 69, 166].

Электропроводность ММОЛ, извлеченного из межфазного слоя и помещенного на электроды, невелика и зависит от состава системы, наличия локального колебательного воздействия при его синтезе. При наличии колебаний электропроводность ниже (рис. 7). Малая электропроводность ММОЛ обусловлена низкой концентрацией носителей тока. Основными носителями тока, являются ионы водорода и хлорид-ионы, образующиеся при реакции и оставшиеся в ММОЛ после отмывки [50].

При локальном колебательном воздействии молярная масса и вязкость ММОЛ ниже, чем в его отсутствие, что приводит к повышению электропроводности [118].

ММОЛ рассматривают как возможный материал для устройств магнитной записи. При создании устройств для хранения и записи информации магнитные наночастицы представляют большой интерес ввиду однодоменности. Поскольку уменьшение размера частицы приводит к увеличению доли поверхностных атомов, то магнитные свойства наночастиц отличаются от свойств объемных материалов.

Магнитные свойства ионов РЗЭ обусловлены незаполненной 4*f*-подоболочкой ($4f^n5s^25p^65d^{0(1)}6s^2$, где n = 1 - 14), которая расположена глубоко внутри атома и заэкранирована от действия кристаллического поля вышележащими электронными слоями $5s^2$, $5p^6$ и $5d^{0(1)}$. У гадолиния число 4f-электронов равно 7, что соответствует наполовину заполненной 4f-подоболочке. Незаполненность 4fподоболочки (за исключением лантана и лютеция) приводит к появлению нескомпенсированного спинового (S) и орбитального (L) моментов [167]. Согласно правилам Хунда, при заполнении электронной оболочки у РЗЭ цериевой подгруппы (от церия до европия) должны иметь в основном состоянии ориентированные навстречу друг другу орбитальные и спиновые моменты, т.е. J == L - S, а для элементов иттриевой подгруппы (от гадолиния до иттербия) - должны быть параллельны, J = L + S [168, 169].

При комнатной температуре магнитная восприимчивость ММОЛ зависит от природы РЗЭ. Как и в случае оксидов [167, 168], она выше у солей Ho(III), Yb(III). Однако магнитная воспри-



Рис. 6. Влияние природы РЗЭ и природы растворителя Д2ЭГФК на размер кристаллитов (а, в) и долю кристалличности (б, г) ММОЛ при наличии колебаний (а,1), (б,2), (в,2), (г,2) в системе 0.1 М водный раствор Ln(III) pH 5.3 / 0.05 М раствор Д2ЭГФК в растворителе при времени контакта фаз 60 мин.

имчивость ММОЛ зависит и от природы растворителя Д2ЭГФК. Материал, полученный при локальном колебательном воздействии, имеет более высокую магнитную восприимчивость (рис. 7).

Твердые материалы с адгезированными ММОЛ обладают гидрофобностью, что может найти применение в энергосбытовых, сервисных и других службах при модификации поверхности проводов, керамических плиток и т.п.

Величина краевого угла ММОЛ, адгезированного к твердому носителю, зависит от условий его получения и природы носителя (табл. 2). Измерения контактного угла на плоских стеклянных подложках показывает на гидрофильность нано-



Рис. 7. Эффект влияния колебательного воздействия на плотность (а), магнитную восприимчивость (б), электропроводность (в) ММОЛ в системе 0.1 М водный раствор Ln(III) pH 5.3 / 0.05 М раствор Д2ЭГФК в растворитель. С нижним индексом 0 – свойство ММОЛ в отсутствие колебательного воздействия.

частиц на межфазной поверхности [170], которая облегчает синтез материалов с заданной смачиваемостью. Нередко частицы можно сделать более гидрофильными, просто увеличив pH водной фазы [170]. В поле механических колебаний получаемый материал гидрофобен, в его составе меньше воды. Смачиваемость адгезированного к стеклу ММОЛ зависит от параметров силового поля (частоты колебаний, амплитуды), влияющих на шерохова-

Таблица 2.	Величина краевого	угла ММОЛ (Ө	Э, град) а	адгезированных к	разным носителям
------------	-------------------	--------------	------------	------------------	------------------

Материал	Ι	II	III	IV	V
Стекло	27	116 ± 3	89 ± 2	74 ± 2	81 ± 3
Медный провод	45	110 ± 4	86 ± 2	67 ± 2	74 ± 3
Хлопчатобумажная ткань	0	20 ± 1	27 ± 1	12 ± 1	23 ± 1
Алюминиевый провод	48	122 ± 3	95 ± 2	72 ± 2	80 ± 2
Кожа	67	102 ± 3	95 ± 2	70 ± 2	75 ± 2
Платина	55	107 ± 3	87 ± 2	70 ± 2	77 ± 3
Нихром	65	103 ± 4	93 ± 2	78 ± 2	83 ± 3

Обозначения: I – без нанесения на поверхность ди-(2-этилгексил)фосфата РЗЭ; II–V – при нанесении на поверхность ди-(2-этилгексил)фосфата РЗЭ (II, IV) и полученного при колебательном воздействии (III,V); РЗЭ = Er(II, IV) и Nd(III, V).

том 95

тость поверхности, конструктивных особенностей экспериментальной установки, состава системы [12, 159]. Известно, что смачивание зависит не только от шероховатости поверхности, но и от кристаллической природы и химического состояния поверхности [171].

Краевой угол (θ) ММОЛ, адгезированного к стеклу, зависит от времени контакта фаз при его синтезе. С увеличением времени формирования структуры в межфазном слое она приобретает гидрофобные свойства. Гидрофобность ММОЛ зависит от частоты колебаний. При изменении частоты колебаний при синтезе материала изменяется и его смачиваемость, причем зависимость соѕ θ от частоты вынуждаемых колебаний проходит через минимум [159]. Замена растворителя Д2ЭГФК на алифатический углеводород позволяет получать гидрофобное покрытие на основе ММОЛ с величиной краевого угла смачивания более 120°.

Уникальность ММОЛ состоит в зависимости его свойств от условий получения. При локальном колебательном воздействии в межфазном слое в системе формируется материал с более высокими плотностью, температурой плавления, магнитной восприимчивостью, более низкой электропроводностью. Синтез материала с прогнозируемыми свойствами можно считать элементом совершенствования технологии получения покрытий, что расширяет знания в области свойств структурированных пленок и их получения по принципу "снизу-вверх".

ПРИМЕНЕНИЕ

В настоящее время одно из наиболее активно развиваемых направлений исследований управляемая самосборка НЧ ПАВ, синтезированных на границе жидкость-жидкость. Наиболее привлекательная тема, имеющая большие перспективы, - создание жидкостных диссипативных структур, иначе "3D-печать жидкости в жидкость" [9, 68, 70, 172-175]. Идею можно проиллюстрировать на следующем примере. Если жидкость с малой вязкостью, например, толуол тонкой цилиндрической в сечении струйкой направить в воду, то практически сразу произойдет расслоение жидкостей, и толуол как более легкая жидкость будет плавать на поверхности воды. Но если при вытекании струйки толуола на границе раздела толуол-вода будет протекать быстрая реакция образования молекул ПАВ. их самосборка в НЧ и закрепление на межфазной границе в виде монослоя, отделяющего воду от толуола, то он будет находиться в этой оболочке, и, благодаря ее эластичности, можно придать этой жидкости желаемую форму. Таким образом будет создана полностью жидкостная структурированная система. В качестве ПАВ предложено использовать: карбоксиметилцеллюлозу натрия, которая образуется и собирается на границе раздела масловода [173]; ПАВ, образуемые растворимыми в воде полиоксометаллатами, взаимодействующими с концевой аминогруппой полидиметилсилоксана, растворенного в толуоле, на границе раздела вода / толуол [175]. Свойствами оболочки можно управлять, изменяя состав системы или условия синтеза. Оболочку можно функционализировать введением в нее других веществ, например, ферментов, катализаторов или ионов в водную фазу [176]. Биосовместимые оболочки могут быть использованы для герметизации и адсорбции активных материалов [173]. Плотность упаковки НЧ ПАВ на границе раздела может быть изменена путем варьирования степени экранирования добавлением катионов с различными радиусами в гидратированном состоянии [175]. Такие конструкции могут проявлять раздельную реакцию на раздражители. На основе молекулярного распознавания "хозяин-гость" на границе раздела масло-вода синтезировано фотореагирующее поверхностно-активное вещество из наночастиц для структурирования жидкостей. Сборка наночастиц может быть обратимо изменена с помощью внешнего воздействия [174].

Полимерные поверхностно-активные соединения на границе раздела масло-вода можно использовать для получения полупроницаемой мембраны, проточные каналы изготовить с использованием структурированных 2D-пленок и 3D-печати жидкость в жидкости. Стенки устройства могут быть функционализированы молекулами ферментов, НЧ с каталитической активностью. Эти полностью жидкостные системы автоматизируются с помощью насосов, детекторов и систем управления, проявляя скрытую способность к логике и обучению [176]. Использование полностью жидкостных систем позволит создавать новый класс биомиметических, реконфигурируемых и адаптивных материалов [172], класс материалов, который объединяет свойства жидкостей со структурной стабильностью твердого тела [9].

Полностью жидкостные системы могут применяться в биологии, катализе и химическом разделении [173], в инкапсуляции, системах доставки лекарств, микрофлюидных устройствах [174].

"Мягкие" наночастицы являются перспективными "умными" эмульгаторами благодаря их высокой степени деформируемости и проницаемости. Наногели на границах раздела жидкость жидкость могут быть настроены на определенную смешиваемость жидкостей, поглощающую и инвазивную способность, что важно при химическом разделении [177].

"Мягкие" полимерные наночастицы Януса, изготовленные из смеси полистирола-полибута-

Наноматериал	Применение (предназначение)	Область применения	Литература						
Неорганические наночастицы									
Платины	катализ	топливный элемент	[184-187]						
	добавки к кремам	косметика	[188–190]						
	антиоксидант, противовоспали- тельное	медицина	[191–193]						
Серебра	антиоксидант, противовоспали- тельное	медицина	[191–194]						
	добавки к кремам	косметика	[188–190]						
	покрытия добавки к краскам краски, лаки, порошки	судостроение, строительство	[194–196]						
	катализ		[187, 194]						
Золота	наноработы с ДНК для улучшения репарации клеток, заживления ран	медицина	[191–193]						
	адресная доставка лекарств	медицина	[197, 198]						
		косметика	[188–190]						
		биосенсорика	[199–201]						
Оксида цинка		электроника	[202, 203]						
	адресная доставка лекарств	медицина	[191–193, 204–206]						
	стимуляторы роста растений	биология	[204, 205, 207]						
	Компо	ЗИТЫ							
Углеродные,	покрытия	космос, авиация	[208-220]						
металл-углеродные	очистка воды	экология	[208, 217, 221, 223]						
		топливные элементы	[208, 213, 214, 216]						
		электроника	[208, 211–217]						
Полимерные,		электроника	[224]						
металл-полимерные	покрытия	космос, авиация	[225-227]						
		медицина	[228, 229]						

Таблица 3. Применение некоторых наноматериалов

диен—полиметилметакрилат, собираются в монослой на границе раздела вода—масло. Чем длиннее полимерные цепи относительно ядра, тем они мягче, что приводит к сборке наночастиц Януса с более низкой плотностью упаковки, что может быть полезным при проектировании интеллектуальных адаптивных жидкостных систем [178].

Высокую каталитическую активность проявляют: нанокомпозитная микроструктура, сформированная на границе жидкость—жидкость, включающая наночастицы меди, внедренные в самосборку полимерных молекул [179], самосборки с золотыми и серебряными наночастицами [180, 181]. Установлено, что 55-атомные наночастицы золота размером около 1 нм, нанесенные на инертные материалы [182], являются хорошим катализатором селективного окисления стирола кислородом.

Нанопленки золота на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов оказывают влияние на электрокатализ, работу датчиков на основе поверхностного плазмонного резонанса, а также на электровизируемые оптические устройства [67].

Самосборка наночастиц ядро-оболочка (НЧ) на границах раздела жидкость-жидкость, сборка которых облегчается контролем *in situ* процесса во время его развития, могут использоваться для изготовления мембран, доставки лекарств и стабилизации эмульсий [183].

Межфазная сборка одностенных углеродных нанотрубок на жидких границах раздела будет иг-

рать ключевую роль в таких приложениях, как фракционирование нанотрубок, изготовление тонких пленок, синтез пористых пенопластов, полимерных композитов [9].

Области применения некоторых наноматериалов, обсуждаемых в данном обзоре, приведены в табл. 3. Наноматериалы на основе наночастиц карбидов и нитридов переходных металлов посредством совместной сборки с амином на границе жидкость—жидкость могут быть использованы для изготовления функциональных сборок [230].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Межфазный синтез лежит в основе получения наноматериалов по принципу "снизу-вверх". На границе жидкость-жидкость протекают реакции восстановления, продуктом которых являются металлы, ионного обмена – при образовании оксидов, сульфидов, халькогенидов металлов, полимеризации – при синтезе ПАВ, которые накапливаются в переходном слое системы жидкостьжидкость. Установлены механизмы локализации наночастиц на межфазной поверхности. Изучена термодинамика и динамика наночастиц на поверхности раздела жидкость-жидкость. Разработаны стратегия и методы получения различных наноматериалов на поверхности раздела жидкость-жидкость. На границе раздела фаз жидкость-жидкость синтезируют квантовые точки, двумерные и трехмерные структуры из наночастиц, тонкие пленки, монослойные или многослойные упорядоченные структуры или неупорядоченные скопления. Стратегия основывается на самоорганизации и самосборке наночастиц на межфазной поверхности. Самосборка наночастиц ядро-оболочка, наночастиц Януса на границах раздела жидкость-жидкость позволяет получать новые наноматериалы, имеющие большой потенциал для применений. Изучены свойства межфазных образований. Определены направления их использования. Большое внимание уделено созданию полностью жидкостных устройств, имеющих большие перспективы. Синтез и удерживание наночастиц на границах раздела жидкость-жидкость превращается в универсальный подход для придания жидкостям сохраняемой формы. Способность их перестройки путем внешнего воздействия фото-, электро- или магнитным полем существенно расширяет управляемость таких устройств.

Межфазный синтез в силовом поле позволяет получить материал с улучшенными свойствами. Привлекательным является получение уникальных материалов, приготовление которых обычными методами невозможно.

Установление закономерностей и механизмов самоорганизации и самосборки на границе раздела жидкость—жидкость открывает путь к промышленному производству наноматериалов этим методом. Однако есть много нерешенных задач. Эти методы сложны в практической реализации, необходимы упрощения. Не отработан контроль самосборки НЧ, слабо разработаны методы управления самосборкой НЧ, получаемые НЧ различаются по форме и размерам. Слабо разработано моделирование самоорганизации и самосборки НЧ. Однако уникальность получаемых материалов и большие перспективы практических приложений делают это направление исследований и разработок актуальным.

Обзор написан при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 19-13-50177, № 19-03-00194) и грантами Правительства Тульской области ДС/160 от 27.11.2019 г. и ДС/166 от 29.10.20 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Товстун С.А., Разумов В.Ф. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 996. Tovstun S.A., Razumov V.F. // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 10. Р. 953. https://doi.org/10.1070/RC2011v080n10ABEH004154
- Saheeda P., Jayaleksmi // Optical Materials. 2020. V. 104. № 6. P. 109940.
- 3. *Viriyakitpattana N., Sunintaboon P. //* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2020. V. 603. P. 125180.
- Booth S.G., Dryfe R.A.W. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 23295.
- Ролдугин В.И. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 2. C. 123. Roldughin V.I. // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. № 2. P. 115. https://doi.org/10.1070/RC2004v073n02ABEH000866
- 6. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 11. С. 995. Summ B.D., Ivanova N.I. // Russ. Chem. Rev. 2000. V. 69. № 11. Р. 911. https://doi.org/10.1070/RC2000v069n11ABEH000616
- 7. *Forth J., Kim P.Y., Xie G. et al.* // Advanced Materials. 2019. V. 31. № 18. P. 1806370.
- 8. *Scanlon M.D., Smirnov E., Stockmann T.J. et al.* // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 7. P. 3722.
- Toor A., Feng T., Russell T.P. // Eur. Phys. J. E. 2016. V. 39. P. 57.
- Poltorak L., Gamero-Quijano A., Herzog G. et al. // Applied Materials Today. 2017. V. 9. P. 533.
- Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М. // Докл. AH. 2015. Т. 465. № 3. С. 320. Golubina E.N., Kizim N.F., Chekmarev A.M. // Doklady Physical Chemistry. 2015. V. 465. Part 1. P. 283. https://doi.org/10.1134/S001250161511007X
- Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М. // Там же. 2019. Т. 488. № 3. Р. 738. Golubina E.N., Kizim N.F., Chekmarev A.M. // Doklady Physical Chemistry. 2019. V. 488. Part 1. Р. 134. https://doi.org/10.1134/S0012501619090069
- 13. Benjamin I. // Chem. Rev. 1996. V. 96. P. 1449.

- Богуславский Л.И. // Вестн. МИТХТ. 2010. Т. 5. № 5. С. 3.
- 15. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Тарасов В.В. //* Хим. технология. 2015. Т. 16. № 2. С. 125.
- 16. *Brust M., Walker M., Bethell D. et al.* // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1994. № 7. P. 801.
- Rao C.N.R., Kulkarni G.U., Agrawal V.V. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 289. P. 305.
- Bera M.K., Sanyal M.K., Banerjee R. et al. // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 461. P. 97.
- Huang C., Cui M., Sun Z. et al. // Langmuir. 2017. V. 33. № 32. P. 7994.
- 20. Leff D.V., Brandt., Heath J. // Ibid. 1996. V. 12. № 20. P. 4723.
- 21. Johnson S.R., Evans S.I., Mahon S.W. et al. // Supramolecular Science. 1997. V. 4. № b-A. P. 329.
- 22. *Kang S.V., Kim K.* // Langmuir. 1998. V. 14. № 1. P. 226.
- 23. Fan C., Jiang L. // Ibid. 1997. V. 13. № 11. P. 3059.
- Meguro K., Torizuka M., Esumi K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988. V. 61. № 2. P. 341.
- 25. Лесникович А.И., Воробьева С.А. // Выбраныя навуковыя праыцы БДУ. 2001. Т. 5. С. 60.
- Vorobyova S.A., Sobal N.S., Lesnikovich A.I. // Colloid and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Asp. 2001. V. 176. № 2–3. P. 273.
- Воробьева С.А., Собаль Н.С., Лесникович А.И. и др. // Докл. НАН Беларуси. 2000. Т. 44. № 1. С. 57.
- Vorobyova S.A., Lesnikovich A.I., Sobal N.S. // Colloid and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Asp. 1999. V. 152. № 3. P. 375.
- 29. Sachdev S., Maugi R., Wooley J. et al. // Langmuir. 2017. V. 33. № 22. P. 5464.
- 30. Семенова Е.М., Воробьева С.А., Лесникович А.И. и др. // Вестник БГУ. Сер. 2. 2010. № 2. С. 126.
- Воробьева С.А., Ржеусский С.Э. // Вестник РГМУ. 2018. № 6. С. 111.
- 32. Semenova E.M., Vorobyova S.A., Lesnikovich A.I. // Optical Materials. 2011. V. 34. № 1. P. 99.
- Gu H., Yang Z., Gao J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 1. P. 34.
- Кудлаш А.Н., Воробьева С.А., Лесникович А.И. и др.// Вестник БГУ. 2007. Сер. 2. № 2. С. 37.
- 35. Sanyal M. // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 4300.
- 36. *Schlossman M.L., Li M., Mitrinovic D.M. et al.* // High Perform. Polym. 2000. V. 12. № 4. P. 551.
- 37. *Serio M.D., Bader A.N., Heule M. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 380. № 9. P. 47.
- Shpyrko O., Huber P., Grigoriev A. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 115405.
- Pillai P., Kowalczyk B., Grzybowski B. // Nanoscale. 2016. V. 8. № 1. P. 157.
- 40. *Lee K.Y., Bae Y., Kim M. et al.* // Thin Solid Films. 2006. V. 515. № 4. P. 2049.
- 41. Bresme F, Oettel M. // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. № 41. P. 413101.
- 42. *Синегрибова О.А., Чижевская С.В. //* Журн. неорг. химии. 1997. Т. 42. № 8. С. 1397.

- 43. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. // Изв. ТулГУ. Естественнее науки. 2014. Вып. 1. Ч. 2. С. 198.
- 44. Yagodin G.A., Tarasov V.V., Ivakhno S.Y. // Hydrometallurgy. 1982. T. 8. № 3. P. 293.
- 45. *Tarasov V.V., Yagodin G.A.* // Ion Exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances. 1988. V. 10. P. 141.
- 46. *Кизим Н.Ф., Давыдов Ю.П.* // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1985. № 6. С. 20.
- Кизим Н.Ф., Ларьков А.П. // Радиохимия. 1988. Т. 30. № 2. С. 190.
- Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 457. Kizim N.F., Golubina E.N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2018. V. 92. № 3. Р. 565. https://doi.org/10.1134/S003602441803010X
- 49. *Golubina E.N., Kizim N.F., Sinyugina E.V., Chernyshev I.N.* // Mend. Commun. 2018. V. 28. № 1. P. 110.
- 50. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 3. С. 517. Кігіт N.F., Golubina E.N., Chekmarev A.M. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 3. Р. 502. https://doi.org/10.1134/S0036024413030138
- Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 9. С. 1429 // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. № 9. Р. 1594. https://doi.org/10.1134/S0036024414090155
- 52. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.* // Радиохимия. 2016. T. 58. № 3. C. 248. Kizim N.F., Golubina E.N. // Radiochemistry. 2016. V. 58. № 3. Р. 287. https://doi.org/10.1134/S1066362216030103
- Golubina E., Kizim N., Alekseeva N. // Chemical Engineering & Processing: Process Intensification. 2018. V. 132. № 10. P. 98.
- 54. *Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.* // Журн. неорг. химии. 2012. Т. 57. № 9. С. 1363. Golubina E.N., Kizim N.F. // Russ. J. Inorgan Chem. 2012. V. 57. № 9. Р. 1280.
- 55. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М. // Докл. AH. 2013. T. 449. № 5. С. 539. Golubina E.N., Kizim N.F., Chekmarev A.M. // Doklady Physical Chemistry. 2013. V. 449. Part 2. P. 71. https://doi.org/10.1134/S0012501613040052
- 56. *Тарасов В.В., Сян Ч.Д.* // Докл. АН. 1996. Т. 350. № 5. С. 647. Tarasov V.V., Xiang Z.D. Doklady Physical Chemistry. 1996. Т. 350. № 4–6. Р. 271.
- 57. Wyrwa D., Beyer N., Schmid N. // Nano Lett. 2002. V. 2. № 4. P. 419.
- Duan H., Wang D., Kurth D.G. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 5639.
- 59. *Binder W.H.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. № 33. P. 5172.
- 60. *Popp N., Kutuzov S., Böker A.* // Adv. Polym. Sci. 2010. V. 228. № 1. P. 39.
- 61. *Dai L., Sharma R., Wu C.Y.* // Langmuir. 2005. V. 21. Nº 7. P. 2641.
- 62. Suárez-Herrera M.F., Cazade P.-A., Thompson D. et al. // Electrochem. Comm. 2019. V. 109. P. 106564.
- 63. Suárez-Herrera M.F., Scanlon M.D. // Electrochimica Acta. 2019. V. 328. P. 135110.
- 64. Gschwend G.C., Smirnov E., Peljoa P. et al. // Faraday Disc. 2017. V. 199. P. 565.

- 65. *Peljo P., Girault H.* Liquid/Liquid Interfaces, Electrochemistry at. Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd. 2012. P. 1.
- 66. *Divya V., Sangaranarayanan M.V.* // J. Nanoscience and Nanotechnology. 2015. V. 15. P. 6863.
- Gamero-Quijano A., Herzog G., Scanlon M.D. // Electrochimica Acta. 2020. V. 330. P. 135328.
- 68. *Cui M., Miesch C., Kosif I. et al.* // Nano Lett. 2017. V. 17. № 11. P. 6855.
- 69. Daher A., Ammar A., Hijazi A. Dynamics of Solid Nanoparticles near a Liquid–Liquid Interface // Proceedings of the 21st International ESAFORM Conference on Material Forming. 2018. P. 080001.
- Shi S., Russell T.P. // Advanced Materials. 2018. V. 30. № 44. P. 1800714.
- 71. Lee K.Y., Kim M., Kwon S. et al. // Materials Letters. 2006. V. 60. № 13–14. P. 1622.
- Faraudo J., Bresme F. // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 14. P. 6518.
- Binks B.P., Lumsdon S.O. // Langmuir. 2000. V. 16. № 6. P. 8622.
- 74. *Binks B.P., Fletcher P.D.I.* //Ibid. 2001. V. 17. № 16. P. 4708.
- 75. Binks B., Clint J.H. // Ibid. 2002. V. 18. № 4. P. 1270.
- 76. Liu K., Jiang J., Cui Z., Binks B. // Ibid. 2017. V. 33. № 9. P. 2296.
- 77. Zanini M., Isa L. // J. Physics: Condensed Matter. 2016. V. 28. № 31. P. 313002.
- Levine S., Bowen B., Partridge S. // Colloids and Surfaces. 1989. V. 38. № 2. P. 325.
- 79. Lin Y., Böker A., Skaff H. et al. // Langmuir. 2005. V. 21. № 1. P. 191.
- Lin Y., Skaff H., Ermick T. et al. // Sci. 2003. V. 299. № 1. P. 226.
- Tran P., Wang T., Yin W. et al. // Intern. J. Pharmaceutics. 2019. V. 566. P. 697.
- 82. *Mao Z., Guo J., Bai S. et al.* // Angewandte Chemie International Edition. 2009. V. 48. № 27. P. 4953.
- 83. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. // Хим. технология. 2006. № 6. С. 26. Yurtov E.V., Murashova N.M. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2007. Т. 41. № 5. Р. 737.
- 84. Юртов Е.В., Мурашова Н.М., Даценко А.М. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 4. С. 728. Yurtov E.V., Murashova N.M., Datsenko A.M. // Russ. J. Inorgan. Chem. 2006. Т. 51. № 4. С. 670.
- 85. *Юртов Е.В., Мурашова Н.М.* // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 7. С. 1209. *Yurtov E.V., Murashova N.M.* // Ibid. 2003. V. 48. № 7. Р. 1096.
- 86. *Юртов Е.В., Мурашова Н.М. //* Коллоидн. журн. 2004. Т. 66. № 5. С. 702. *Yurtov E.V., Murashova N.M. //* Colloid Journal. 2004. Т. 66. № 5. С. 629.
- 87. Gautam U.K., Ghosh M., Rao C.N.R. // Langmuir. 2004. V. 20. № 25. P. 10778.
- 88. Jones F., Clegg J., Oliveira A. et al. // Cryst. Eng. Comm. 2001. V. 40. № 3. P. 1.
- Sastry M. // Current Science. 2003. V. 85. № 12. P. 1735.
- 90. *Мищихина Е.А., Христич Э.А., Попенко В.И. и др. //* Вестн. МИТХТ. 2011. Т. 6. № 6. С. 93.

- Dell O., Lebaigue O. // Mechanics & Industry. 2017. V. 602. P. 1.
- 92. *Isa L., Kumar K., Mller M. et al.* // ACS Nano. 2010. V. 4. № 10. P. 5665.
- 93. Суходолов Н.Г., Иванов Н.С., Подольская Е.П. // Научное приборостроение. 2013. Т. 23. № 1. С. 86.
- 94. *Хомутов Г.Б.* // Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. 2012. Т. 4. № 2. С. 38.
- 95. Yamaki T., Shinohara R., Asai K. // Thin Solid Films. 2001. V. 303. P. 154.
- 96. Белоглазкина Е.К., Мажуга А.Г., Ромашкина Р.Б. и др. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 1. С. 65.
- 97. Kelgenbaeva Zh., Omurzak E., Takebe Sh. et al. // J. Nanopart. Res. 2014. V. 16. P. 2603.
- 98. *Liu Q., Pu Y., Zhao Z. et al.* // Transactions of Tianjin University. 2019. № 12. P. 259.
- 99. Inagakia C., Oliveira M., Zarbin A. // J. Colloid and Interface Science. 2018. V. 516. P. 498.
- 100. Yogev D., Efrima S. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 5754.
- 101. *Rao C.N.R., Kalyanikutty K.P.* // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. № 4. P. 489.
- 102. Schwartz H., Harel Y., Efrima S. // Langmuir. 2001. V. 17. № 13. P. 3884.
- 103. Park Y., Yoo S., Park S. // Ibid. 2007. V. 23. № 21. P. 10505.
- 104. Park Y., Park S. // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 6. P. 2388.
- 105. Reincke F., Hickey S.G., Kegel W.K. et al. // Angewandte Chemie. 2004. V. 116. P. 458.
- 106. Mayya K.S., Sastry M. // Langmuir. 1999. V. 15. № 6. P. 1902.
- 107. Lee W., Chen H., Dryfeb R. et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2009. V. 343. № 1–3. P. 3.
- 108. Flath J., Meldrum F.C., Knoll W. // Thin Solid Films. 1998. V. 327–329. P. 506.
- 109. Meldrum F.C., Kotov N.A., Fendler J.H. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 17. P. 4506.
- 110. Sathaye S.D., Patil K.R., Paranjape D.V. et al. // Langmuir. 2000. V. 16. № 7. P. 3487.
- 111. *Rao B.G., Mukherjee D., Reddy B.M.* // Nanostructures for Novel Therapy Synthesis, Characterization and Applications Micro and Nano Technologies. 2017. P. 1–36.
- 112. *Hsu Ch.-M., Connor S.T.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 133109.
- 113. *Khomutov G.B.* // Advanced in Colloid and Interface Science. 2004. V. 111. P. 79.
- 114. *Reculusa S., Masse P. //* J. Colloid and Interface Science. 2004. V. 279. P. 471.
- 115. *Mamedov A.A., Belov A., Giersig M. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. P. 7738.
- 116. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.* // Хим. технология. 2009. Т. 10. № 5. С. 296.
- 117. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. //* Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. № 6. С. 19.
- 118. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. // Хим. технология. 2010. Т. 11. № 7. С. 424.

- 119. *Gradov O.M., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. //* Chem. Engineering and Processing. 2018. V. 131. P. 125.
- 120. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М. //* Хим. технология. 2014. Т. 15. № 3. С. 173. Kizim N.F., Golubina E.N., Chekmarev A.M. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2015. V. 49. № 4. Р. 550. https://doi.org/10.1134/S0040579515040107
- 121. *Рябов Д.Д., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. //* Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 10. С. 47.
- Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 12. С. 2286. Kizim N.F., Golubina E.N. // Russ. J. Phys. Chem. 2003. V. 77. № 12. Р. 2064.
- 123. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. // Там же 2009. Т. 83. № 7. С. 1384. Kizim N.F., Golubina E.N. // Ibid. 2009. V. 83. № 7. Р. 1230. https://doi.org/10.1134/S0036024409070334
- 124. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М. // Докл. АН. 2012. Т. 447. № 5. С. 519. Golubina E.N., Kizim N.F., Chekmarev A.M. // Doklady Physical Chemistry. 2012. V. 447. Part 2. P. 220. https://doi.org/10.1134/S0012501612120032
- 125. Чернышев И.Н., Сафронова Е.В., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 13. С. 11.
- 126. Трифонов Ю.И., Легин Е.К., Суглобов Д.Н. // Радиохимия. 1992. № 3. С. 138.
- 127. Трифонов Ю.И., Легин Е.К., Суглобов Д.Н. // Там же. 1992. № 3. С. 144.
- 128. *Hilgendorff M., Tesche B., Giersig M.* // Aust. J. Chem. 2001. V. 54. № 8. P. 497.
- 129. Legrand J., Ngo A., Petit C. et al. // Adv. Mater. 2001. V. 13. № 1. P. 58.
- Ishii Y., Zhou Y., He K. et al. // Soft Matter. 2020. № 6. P. 754.
- Loudiyi K., Ackerson B.J. // Physica A. 1992. V. 184. № 1-2. P. 1.
- 132. Gutnikov S.I., Pavlov Y.V., Zhukovskaya E.S. // J. Non-Crystalline Solids. 2018. V. 501. P. 71.
- 133. Fedorov O.P., Zhivolub E.L. // Crystallography Reports. 2002. V. 47. 3. P. 519.
- 134. Ubbenjans B., Frank-Rotsch Ch., Virbulis J. et al. // Cryst. Res. Technol. 2012. V. 47. № 3. P. 279.
- 135. *Lan C., Lyubimov D.V., Lyubimova T.P. et al.* // Fluid Dynamics. 2008. V. 43. №. 4. P. 51.
- 136. Wang F., Han X. // Journal of Materials Science. 2000.
 V. 35. № 8. P. 1907.
- 137. Chirita G., Stefanescu I., Soares D. et al. // Materials and Design. 2009. V. 30. P. 1575.
- 138. Ерофеев В.К., Воробьева Г.А., Лукьянов Г.А. и др. // Металлообработка. 2007. № 4. С. 21.
- Belyaev S., Volkov A., Resnina N. // Ultrasonics. 2014.
 V. 54. № 1. P. 84.
- 140. *Руденко О.В., Коробов А.И., Коршак Б.А. и др.//* Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 7-8. С. 63.
- 141. Мошков Ю.К., Негров Д.А., Калистратова Л.Ф. // Омский научный вестник. 2008. Т. 73. № 4. С. 23.

- 142. Zhang L., Eskin D.G., Miroux A. et al. // Light Metals. 2012. P. 999.
- 143. Puga H., Barbosa J., Costa S. et al. // Materials Science&Engineering A. 2013. V. 560. P. 589.
- 144. *Xingjia H.U., Xinhe L.I., Qingyuan Q.I.* // Applied Mechanics and Materials. 2014. V. 470. № 1. P. 162.
- 145. Алехин В.П., Алехин О.В., Крылова Е.В. // ВАНТ. 2012. Т. 78. № 2. Р. 120.
- 146. *Qi L., Guobing M.* // Surface Review and Letters. 2009. V. 16. № 6. P. 895.
- 147. *Tuziuti T., Yasui K., Kozuka T. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 27. P. 7321.
- 148. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 5. С. 715. Golubina E.N., Kizim N.F. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. № 5. P. 828. https://doi.org/10.1134/S1070427218050142
- 149. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. // Там же. 2016. Т. 89. № 11. С. 1386. Golubina E.N., Kizim N.F. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. № 11. Р. 1757. https://doi.org/10.1134/S1070427216110045
- 150. *Tarasov V.V., Xiang Z.D., Larin G.G.* // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2000. V. 34. Nº 2. C. 166.
- Xue B., Wang W. // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 194912.
- 152. Kulagina T.P., Smirnov L.P., Andrianova Z.S. // MOJ Biorg Org Chem. 2018. V. 2. № 3. P. 163.
- 153. Bera M.K., Sanyal M.K., Banerjee R. et al. // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 461. P. 97.
- 154. *Shah A., Izman S., Ismail S. et al.* // Metals. 2018. V. 8. Nº 5. P. 317.
- 155. Лебедев-Степанов П.В., Руденко О.В. // Акуст. журн. 2009. Т. 55. № 6. С. 706.
- 156. *Bang J.H., Suslick K.S. //* Advanced Materials. 2010. V. 22. № 10. P. 1039.
- 157. *Тарасов В.В., Кизим Н.Ф., Чжан Дун Сян //* Вода: Химия и экология. 2010. № 12. С. 41.
- 158. *Тарасов В.В., Чжан Д.С., Хуан Х. и др.//* Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 7. С. 1132. Tarasov V.V., Zhang D.X., Hung-Ching H. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2003. Т. 76. № 7. Р. 1099.
- 159. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.* Способ получения лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты. Патент 2534012. 2014. Бюл. № 33. 9 с.
- 160. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Пфайфер И.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 6. С. 113.
- 161. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 7. С. 1005. Kizim N.F., Golubina E.N. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2020. V. 93. № 7. P. 1042. https://doi.org/10.1134/S1070427220070149
- 162. *Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М.* // Докл. РАН. 2003. Т. 392. № 3. С. 362. Kizim N.F., Golubina E.N., Chekmarev A.M. // Dokl. Phys. Chem. 2003. V. 392. № 1-3. Р. 362.
- 163. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М. // Там же. 2006. Т. 411. № 5. С. 638. Kizim N.F., Golubina E.N., Chekmarev A.M. // Ibid. 2006. V. 411. Part 2. P. 411. https://doi.org/10.1134/S0012501606120037

- 164. Chao Y., Hun L.T. // Soft Matter. 2020. V. 16. P. 6050.
- 165. *Fei W., Gu Y., Bishop K.J.M. //* Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2017. V. 32. P. 57.
- 166. Cai D., Richter F.H., Thijssen J.H.J. et al. // Mater. Horiz. 2018. V. 5. P. 499.
- 167. Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М.: Изд-во МГУ, 1989. 248 с.
- 168. *Тейлор К., Дарби М.* Физика редкоземельных соединений. М.: Мир. 1974, с. 373.
- 169. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
- 170. *Binks B.P., Lumsdon S.O.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. Issue 13. P. 2959.
- 171. Shirolkar M.M., Phase D., Sathe V. et al. // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 123512.
- 172. *Forth J., Liu X., Hasnain J., Toor A. et al.* // Advanced Materials. 2018. V. 30. № 16. P. 1707603.
- 173. *Xu R., Liu T., Sun H. et al.* // Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 15. P. 18116.
- 174. Sun H., Li L., Russell T.P. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 19. P. 8591.
- 175. *Huang C., Chai Y., Jiang Y. et al.* // The Interfacial Assembly of Polyoxometalate Nanoparticle Surfactants. Nano Letters, 2018. V. 18. № 4. P. 2525.
- 176. Feng W., Chai Y., Forth J. et al. // Nature Communications. 2019. V. 10. P. 1095.
- 177. Arismendi-Arrieta D.J., Moreno A.J. // J. Colloid and Interface Science. 2020. V. 570. P. 212.
- 178. Jiang Y., Chakroun R., Gröschel A.H. et al. // Angewandte Chemie International Edition. 2020. V. 59. P. 548.
- 179. *Diao Q., Li X., Diao M. et al.* // J. Colloid and Interface Science. 2018. V. 522. № 7. P. 272.
- Li S., Han M., Liu H.-G. // Applied Surface Science. 2020. V. 516. P. 146136.
- 181. Velleman L., Sikdar D., Turek V.A. et al. // Nanoscale. 2016. V. 8. № 46. P. 19229.
- 182. Turner M., Golovko V.B., Vaughan O.P.H. et al. // Nature. 2008. V. 454. P. 981.
- 183. Isa L., Calzolari D.C.E., Pontoni D. et al. // Soft Matter. 2013. V. 9. P. 3789.
- 184. Зенченко В.О. // Успехи современной науки. 2016. Т.6. № 11. С. 187.
- Borisov R.V., Belousov O.V. // J. Siberian Federal University. Chemistry. 2014. V. 7. P. 331.
- 186. Borisov R.V., Belousov O.V., Zhizhaev A.M. et al. // J. Siberian Federal University. Chemistry. 2015. V. 8. P. 377.
- 187. *Ершов Б.Г.* // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45. № 3. С. 20.
- 188. Nnorom I.C., Igwe J.C., Oji-Nnorom C.G. et al. // J. Biotechnol. 2005. P. 1133.
- 189. Nohynek G.J., Antignac E., Re T. et al. // Toxicol Appl Pharmacol. 2010. V. 243. P. 239.
- 190. *Loretz L.J., Api A.M., Babcock L. et al.* // Food Chem Toxicol. 2008. V. 46. P. 1516.
- 191. Абаева Л.Ф., Шумский В.И., Петрицкая Е.Н. и *др.//* Альманах клинической медицины. 2010. № 22. С. 10.

- 192. Dykman L., Khlebtsov N. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. № 6. P. 2256.
- 193. Elahi N., Kamali M., Baghersad M.H. // Talanta. 2018.
 V. 184. P. 537.
- 194. Сосенкова Л.С., Егорова Е.М. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 2. С. 317. Sosenkova L.S., Egorova E.M. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85. № 2. P. 264. https://doi.org/10.1134/S0036024411020324
- 195. Теплов И.С., Нестерова Н.В., Чмутин И.А. и др.// Медицинское образование и вузовская наука. 2018. № 3-4. С. 109.
- 196. *Крутиков Ю.А., Кудринский А.А., Олейник А.Ю. и др.* // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 242. Krutyakov Yu.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Yu. et al. // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. № 3. Р. 233. https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH0037 51
- 197. Xu J.J., Li L.L., Shi H. // Inorg. Chem. Commun. 2019. V. 107. P. 107456.
- 198. *Kim D., Jeong Y.Y., Jon S.* // ACS Nano. 2010. V. 4. Nº 7. P. 3689.
- 199. *Malmsten M.* // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2013. V. 18. № 5. P. 468.
- 200. Doria G., Conde J., Veigas B. // Sensors. 2012. V. 12. Nº 2. P. 1657.
- 201. Хлебцов Н.Г., Богатырев В.А., Дыкман Л.А. и др. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 3-4. С. 69.
- 202. Бураков В.С., Тарасенко Н.В., Невар Е.А. и др. // Журн. техн. физики. 2011. Т. 81. Вып. 2. С. 89.
- 203. Авдеева А.В., Цзан С., Мурадова А. и др.// Изв. вузов. Электроника. 2016. Т. 21. № 2. С. 152.
- 204. *Xia J., Diao K., Zheng Zh.* // RSC Advanses. 2017. V. 7. P. 38444.
- 205. Uboldi Ch., Urbán P., Gilliland D. // Toxicology in Vitro. 2016. V. 31. P. 137.
- 206. Потапов В., Мурадов С., Сивашенко В. и др.// Наноиндустрия. 2012. Т. 33. № 3. С. 32.
- 207. Захарова О.В., Гусев А.А. //Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 9-10. С. 3.
- 208. Wu B., Kuang Y., Zhang X. et al. // Nano Today. 2011. V. 6. № 1. P. 75.
- 209. Иванов А.В., Максимова Н.В., Малахо А.П. и др. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 6. С. 578. Ivanov A.V., Maksimova N.V., Malakho A.P. et al. // Inorgan. Materials. 2017. V. 53. № 6. С. 568. https://doi.org/10.1134/S0020168517060061
- 210. Shornikova O.N., Malakho A.P., Govorov A.V. et al. // Fibre Chemistry. 2016. V. 47. № 5. C. 367.
- 211. *Крестинин А.В.* // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 9-10. С. 18.
- 212. Badamshina E.R., Gafurova M.P., Estrin Ya.I. // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79. № 11. P. 945.
- 213. Rakov E.G. // Ibid. 2013. V. 2. № 1. P. 27.
- 214. *Irzhak T.F., Irzhak V.I.* // Polymer Science. A. 2017.
 V. 59. № 6. P. 791.
- 215. *Qian H., Greenhalgh E.S., Shaffer M.S.P. et al.* // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 4751.

- 216. *Moniruzzaman M., Winey K.I.* // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 5194.
- 217. Coleman N., Khan U., Blau W.J. et al. // Carbon. 2006.
 V. 44. P. 1624.
- 218. Yengejeh S.I., Kazemi S.A., Ochsner A. // Computational Materials Science. 2017. V. 136. P. 85.
- 219. *Tsai Ch., Zhang Ch., Jack D.A.* // J. Nanosci. Nanothech. 2011. V. 11. P. 2132.
- 220. Halpin J.C., Karlos J.L. // Polym. Eng. Sci. 1976.
 V. 16. № 5. P. 344.
- 221. De Volder M.F.L., Tawfick S.H., Baughman R.H. et al. // Science. 2013. V. 339. P. 535.
- 222. Hummer G., Rasaiah J.C., Noworyta J.P. // Nature. 2001. V. 414. P. 188.
- 223. Holt J.K., Park H.G., Wang Y.M. et al. // Science. 2006. V. 312. P. 1034.

- 224. *Гусев А.В., Маилян К.А., Пебалк А.В. и др.* // Радиотехника и электроника. 2009. Т. 54. № 7. С. 875.
- 225. *Савин С.П.* // Изв. Самарского научного центра Российской академии наук. 2012. № 4. С. 686.
- 226. Зимбицкий А.В., Стасюк Ю.В. // Научный вестник МГТУ ГА. 2014. № 208. С. 99.
- 227. Носкова А.Р., Постников В.П. // Master's journal. 2018. № 1. С. 153.
- 228. Дыкман Л.А., Хлебцов Н.Г. // Успехи биол. химии. 2016. Т. 56. С. 411.
- 229. Pereira S.O., Barros-Timmons A., Trindade T. // Colloid Polym. Sci. 2014. V. 292. P. 33.
- 230. *Shi S., Qian B., Wu X. et al.* // Angew Chem. Int. Ed. Engl. 2019. V. 58. P. 18171.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 95, № 4, с. 529–533

_____ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА __ И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547.221:536.42

ПЛОТНОСТЬ ПЕРФТОРОКТАНА НА ЛИНИИ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ–ПАР

© 2021 г. Р. А. Хайрулин^{*a*,*}, С. В. Станкус^{*a*,**}

^a Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе, Hoвосибирск, Россия *e-mail: kra@itp.nsc.ru **e-mail: stankus@itp.nsc.ru Поступила в редакцию 09.09.2019 г. После доработки 27.08.2020 г. Принята к публикации 31.08.2020 г.

Методом гамма-просвечивания измерена плотность жидкого и газообразного перфтороктана C₈F₁₈ на линии насыщения в интервале температур 293–496 К. Определены координаты критической точки (критическая температура $T_{\rm C}$ = 496.97 ± 0.05 К, критическая плотность $\rho_{\rm C}$ = 596.6 ± 3.5 кг/м³) и критический показатель кривой сосуществования β = 0.35 ± 0.015. Проведено сопоставление полученных данных с результатами других авторов.

Ключевые слова: перфтороктан, плотность, жидкость, пар, критическая точка, гамма-метод **DOI:** 10.31857/S0044453721040117

Перфтороктан C_8F_{18} , как и многие другие фторорганические жидкости, обладает рядом уникальных физико-химических свойств. Он имеет высокую термическую стабильность, химическую и биологическую инертность, отличные диэлектрические характеристики, способен растворять в больших количествах легкие газы [1–3]. Перфтороктан используется как жидкий диэлектрик и теплоноситель в электротехнической промышленности, а также применяется в качестве газотранспортной жидкости в медицине [3, 4]. Ряд авторов предлагает использовать перфтороктан в качестве растворителя в процессах сверхкритической флюидной экстракции [5, 6].

Следует отметить, что многие термодинамические свойства перфтороктана, в том числе и плотность, исследованы недостаточно подробно и надежно [1, 2]. Мы нашли лишь две экспериментальные работы, где измерялась плотность жидкого перфтороктана [2, 5]. В обеих работах измерения проводились при атмосферном давлении и в очень узких температурных интервалах (295–353 и 288–313 К соответственно). Кроме того, в работе [4] методом герметичной ампулы (или, иначе, методом исчезновения мениска) [7] была оценена плотность перфтороктана в критической точке. Экспериментальных данных по плотности газообразного перфтороктана нами в литературе не обнаружено. Цель настоящей работы — измерение плотности жидкого и парообразного перфтороктана на линии насыщения, в интервале температур от 293 К до критической точки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения плотности перфтороктана проводились на гамма-плотномере П-1М Института теплофизики СО РАН [8-10]. Схема гамма-плотномера представлена на рис. 1. В качестве источника излучения использовалась ампула с изотопом цезий-137 (энергия гамма-квантов 662 кэВ, активность ~50 ГБк). Узкий пучок гамма-квантов диаметром 4 мм, формируемый двумя соосными коллиматорами, проходит через ячейку, содержащую находящиеся в равновесии жидкость и ее насыщенный пар. Герметичная измерительная ячейка высокого давления изготовлена из нержавеющей стали и представляет собой полый толстостенный цилиндр с внутренним диаметром 40 мм и длиной 140 мм. Внутренний объем ячейки через вентиль связан с вакуумным насосом, системой заполнения и регулирования уровня жилкости. В ходе экспериментов жилкая фаза все время занимала примерно половину объема ячейки. Температура ячейки измеряется платиновым термометром сопротивления, отградуированным по шкале МТШ-90 в Сибирском НИИ метрологии. Максимальный перепад температуры по ячейке в статическом режиме не превышает 0.005 К. Погрешность измерения температуры, которая



Рис. 1. Схема гамма-плотномера: *I* – источник гамма-излучения (¹³⁷Cs), *2* и *8* – коллиматоры, *3* – корпус, *4* – теплоизоляция, *5* – термопара, *6* – нагреватель, *7* – измерительная ячейка, *9* – сцинтилляционный счетчик гамма-квантов, *10* и *12* – платиновые термометры сопротивления, *11* – подъемное устройство, *13* – термостатирующий блок, *14* – капилляр с вентилем.

включает погрешности калибровки термометра и перепады температуры по ячейке, оценивается в ± 0.02 К при 293 К и не более ± 0.05 К при 500 К. При измерениях плотности температура ячейки поддерживается постоянной в пределах 0.002 К. Подъемное устройство позволяет перемещать установку в вертикальном направлении относительно пучка гамма-квантов. Это дает возможность измерять ослабление излучения как в жидкой, так и в паровой фазе.

Для нахождения плотности равновесных фаз использовался относительный вариант гаммаметода [10]. Плотность жидкости и пара рассчитывалась по формуле:

$$\rho(T) = \rho_0 \frac{\ln[J_0(T)/J(T)]}{\ln[J_0(T_0)/J(T_0)]} \frac{[1 + \alpha(T_0)(T_0 - 293)]}{[1 + \alpha(T)(T - 293)]}.$$
 (1)

Здесь *T* – температура, К; ρ – плотность, кг/м³; $\alpha(T)$ – средний линейный коэффициент теплового расширения материала измерительной ячейки, K^{-1} ; $J_0(T)$ – интенсивность излучения, прошедшего через пустую ячейку, с⁻¹; J(T) – интенсивность излучения, прошедшего через жидкую или паровую фазу, с⁻¹; ρ_0 – опорное значение плотности жидкости при температуре T_0 . Подробное описание методики измерений и, в частности, вывод формулы (1) приведены в [8–10]. Погрешность измерения плотности, согласно проведенным ранее оценкам [10, 11], не превышает ±1.5 кг/м³. Эти оценки были подтверждены результатами исследования плотности дистиллированной воды вдоль линии насыщения, в интервале температур 290—530 К [11] и сопоставлением их со справочными данными [12].

Исследовался образец перфтороктана производства компании "ПиМ Инвест" (Россия) [13] с заявленной чистотой 99 мол. %. Перед экспериментами жидкость кипятилась на воздухе для удаления летучих примесей и растворенных газов. После этого одна часть образца использовалась для определения плотности жидкости при комнатной температуре методом гидростатического взвешивания, а вторая часть незамедлительно помещалась в измерительную ячейку, предварительно откачанную до 2×10^{-2} мм рт. ст. Согласно результатам гидростатического взвешивания, опорное значение плотности ρ_0 составило 1764.1 ± 0.5 кг/м³ при атмосферном давлении и температуре $T_0 = 294.35$ К.

Измерения плотности жидкого и газообразного перфтороктана на линии насыщения проводились следующим образом. Термостатирующий блок нагревался до требуемой температуры. После этого проводилась длительная изотермическая выдержка измерительной ячейки для установления равновесия в образце. Время установления равновесия определялось по моменту, когда интенсивность проходящего через образец излучения в течение 10—15 мин оставалась постоянной в пределах случайной погрешности. После этого проводились измерения интенсивности проходящего излучения на различных высотах выше и ниже мениска (т.е. в жидкой и паровой фазах). Время измерения интенсивности на каж-



Рис. 2. Зависимость плотности от высоты в двухфазном образце перфтороктана при температуре, близкой к критической; темные точки – экспериментальные данные по плотности жидкости и пара; светлые точки – данные, полученные в области, где пучок гамма-излучения проходит через две фазы; $h_{\rm M}$ – высота мениска; линии – аппроксимация экспериментальных точек, полученных в однофазных областях и их экстраполяция к $h_{\rm M}$; $\rho_{\rm L}$ и $\rho_{\rm V}$ – значения плотности равновесных фаз.

дой высоте составляло 800—1000 с, случайные погрешности усредненных значений *J* не превышали 0.05%. По формуле (1) рассчитывались плотности находящихся в равновесии жидкости и пара.

При высоких температурах ($T_{\rm C} - T \le 3$ K, где *T*_C – критическая температура) измерения плотности осложнял эффект аномально высокой сжимаемости вещества [14]. В наших опытах этот эффект проявлялся в том, что плотность жидкости и пара начинала зависеть от высоты вследствие переменного гидростатического давления (см. рис. 2). Так как вблизи мениска пучок гамма-квантов проходит одновременно через две фазы, то измеренный скачок плотности при пересечении межфазной границы оказывается размытым на интервале, равном диаметру пучка. Поэтому процедура определения плотности находящихся в равновесии фаз выполнялась следующим образом. Сначала по максимальному градиенту измеренной плотности в области ее резкого изменения находилось местоположение межфазной границы *h*_M. Затем экспериментальные точки, полученные на расстояниях от мениска, больших, чем радиус пучка, аппроксимировались полиномами. Плотность жидкой и паровой фаз (р. и $\rho_{\rm V}$), находящихся в равновесии друг с другом,



Рис. 3. Температурные зависимости плотности жидкого и газообразного перфтороктана на линии насыщения.

находилась экстраполяцией полиномиальных зависимостей к $h_{\rm M}$. Чтобы оценить дополнительные погрешности, возникающие при такой процедуре нахождения равновесной плотности жидкости и пара, аппроксимация и экстраполяция проводилась полиномами разной степени (в основном — второй и третьей). Согласно оценкам, дополнительная погрешность составляет 1–2 кг/м³.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 и на рис. 3 представлены экспериментальные значения плотности жидкости и насыщенного пара ($\rho_{\rm L}$ и $\rho_{\rm V}$) на линии равновесия. Кроме того, в табл. 1 приведена плотность пара ρ_{V}^{id} для интервала температур 293-373 К, рассчитанная по уравнению состояния для идеального газа (при расчетах мы использовали данные по давлению насыщенного пара C₈F₁₈ из работы [5]). Как видно, при температурах от 342 до 373 К экспериментальные данные по плотности газообразного перфтороктана отклоняются от расчетных значений ρ_V^{id} на 0.4–1.0 кг/м³, что меньше погрешности наших измерений. Очевидно, что при более низких температурах и соответственно более низких давлениях приближение идеального газа будет выполняться еще лучше, и его можно использовать для расчета термических свойств C₈F₁₈ в паровой фазе при T ~ 293 К. Точность этих расчетов, по-видимому, будет достаточна для большинства практических приложений.

Таблица 1. Экспериментальные значения плотности жидкого и газообразного перфтороктана на линии насыщения, кг/м³

<i>Т</i> , К	$ ho_L$	<i>Т</i> , К	$ ho_{V}$	ρ_V^{id}
293.347	1766.4	293.347	_	0.5
293.485	1766.6	293.485	_	0.5
303.066	1741.7	303.066	_	0.8
313.505	1714.5	313.505	_	1.4
322.529	1690.3	322.529	_	2.0
332.065	1663.6	332.065	_	3.0
342.351	1635.1	342.351	4.1	4.5
352.669	1605.1	352.668	6.1	6.6
363.019	1573.5	363.019	8.8	9.5
373.401	1541.8	373.402	12.4	13.4
383.221	1510.4	383.220	16.8	
393.116	1477.4	393.117	22.0	
403.596	1439.8	403.596	30.0	
413.584	1403.1	413.583	38.8	
423.071	1365.4	423.071	49.5	
432.709	1324.0	432.709	63.2	
443.314	1275.0	443.314	81.3	
448.629	1248.1	448.629	93.0	
453.942	1220.1	453.942	106.3	
458.735	1191.7	458.735	119.4	
463.551	1163.1	463.551	134.9	
468.364	1130.5	468.364	152.9	
473.186	1095.5	473.187	174.2	
477.472	1059.4	477.472	196.6	
481.237	1024.6	481.237	220.3	
485.005	983.5	485.007	249.4	
488.790	934.1	488.791	287.0	
491.997	879.0	491.997	331.3	
494.687	810.4	494.687	390.5	
495.779	765.1	495.779	430.5	
496.591	707.5	496.591	487.7	
496.865	667.1	496.865	527.1	

Примечание: данные по плотности равновесных фаз выше 492 К получены экстраполяцией (см. текст).

Чтобы найти критическую температуру линии равновесия жидкость—пар мы аппроксимировали полученные данные степенной зависимостью:

$$\rho_{\rm L} - \rho_{\rm V} = A \varepsilon^{\beta}. \tag{2}$$

Согласно современным представлениям о критических явлениях, эта зависимость описывает асимптотическое поведение линий равновесия вблизи критической точки [14]. Здесь $\varepsilon = (T_{\rm C} - T)/T_{\rm C} -$ относительная температура, β – критический индекс кривой сосуществования, А – критическая амплитуда. Как оказалось, асимптотическая зависимость (2) становится справедливой при ε < $< 2 \times 10^{-2}$ (см. рис. 4). Наилучшая аппроксимация достигается при следующих параметрах: критическая температура $T_{\rm C} = 496.97 \pm 0.05$ K; критический индекс $\beta = 0.35 \pm 0.015$. Полученная величина критического индекса близка к его теоретическому значению для модели Изинга: согласно различным методам расчета, теоретическое значение лежит в пределах 0.31-0.34 [14].

Среднее значение плотности ($\rho_L + \rho_V$)/2, в пределах погрешности измерений, линейно зависит от температуры при T > 450 К (см. рис. 3), т.е. подчиняется классическому "правилу прямолинейного диаметра" [14]. Экстраполяция линейной зависимости к T_C дает значение критической плотности $\rho_C = 596.6 \pm 3.5$ кг/м³.

Согласно работе [4], критическая плотность перфтороктана равна 611 ± 5 кг/м³ (чистота образца, как и в нашей работе, составляла 99 мол. %), а критическая температура лежит в интервале 497.9–498.5 К. Как видно, расхождения между значениями критических параметров, полученными в [4] и нашей работе, несколько превышают погрешности измерений. По нашему мнению, величины $\rho_{\rm C}$ и $T_{\rm C}$, измеренные в [4] методом исчезновения мениска, можно рассматривать лишь как оценочные. Фактически этот метод дает возможность определить только среднюю плотность образца с максимальной температурой исчезновения мениска. Реальная плотность сильно меняется по высоте образца из-за аномально высокой сжимаемости вещества вблизи критической точки. Кроме того, регистрация момента исчезновения и появления межфазной границы в образцах с околокритической плотностью затруднена вследствие явления критической опалесценции [7].

Сопоставление экспериментальных результатов по плотности жидкого перфтороктана с данными [2, 5] представлено на рис. 5. Наши данные очень хорошо согласуются с результатами измерений [2]: максимальное расхождение составляет всего лишь 0.2%. Значения плотности из работы [5] лежат в среднем на 0.6% выше зависимости $\rho_L(T)$, полученной нами. Отметим, что в [2] и нашей работе измерения плотности проводились на образцах перфтороктана примерно одинаковой



Рис. 4. Разность плотностей жидкого и газообразного перфтороктана на линии насыщения в зависимости от относительной температуры (в логарифмических координатах). Точки – результаты настоящей работы; линия – аппроксимация точек степенной зависимостью (2).



Рис. 5. Сопоставление экспериментальных результатов по плотности жидкого перфтороктана при умеренных температурах (*1*) с литературными данными [2] и [5] (2 и 3 соответственно).

чистоты (99.15 и 99 мол. % соответственно), тогда как в [5] исследовался образец чистотой 98 мол. %. По-видимому, расхождение данных по плотности жидкого перфтороктана при умеренных температурах, полученных разными авторами, связа-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 4 2021

но, в основном, с влиянием примесей, а не с погрешностями измерений.

Таким образом, в результате проведенного исследования получены надежные экспериментальные данные по плотности перфтороктана на линии насыщения в интервале температур 293–496 К. Измерения плотности пара и жидкости при температурах выше 353 К проведены, по-видимому, впервые. Анализ полученных результатов позволил уточнить координаты критической точки линии равновесия жидкость—пар перфтороктана.

Исследования выполнены в рамках государственного задания ИТ СО РАН (АААА-А17-117022850029-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Максимов Б.Н., Барабанов В.Г., Серушкин И.И. и др.* Промышленные фторорганические продукты: Справочник. Л.: Химия, 1990. 464 с.
- 2. Синицын Е.Н., Михалевич Л.А., Янковская О.П. и др. Теплофизические свойства фторорганических соединений. Экспериментальные данные и методы расчета: Справочник. Екатеринбург: Наука, 1995. 178 с.
- 3. *Nelson W.M., Tebbal Z., Naidoo P. et al.* // Fluid Phase Equilib. 2016. V. 408. P. 33.
- 4. Vandana V., Rosenthal D.J., Teja A.S. // Ibid. 1994. V. 99. P. 209.
- Dias A.M.A., Caço A.I., Coutinho J.A.P. et al. // Ibid. 2004. V. 225. P. 39.
- Dias A.M.A., Llovell F., Coutinho J.A.P. et al. // Ibid. 2009. V. 286. P. 134.
- 7. Experimental Thermodynamics. Volume 7: Measurement of the Thermodynamic Properties of Multiple Phases / R.D. Weir and T.W. de Loos (Editors). Amsterdam: Elsevier, 2005. 450 p.
- 8. Stankus S.V., Khairulin R.A. // Int. J. Thermophys. 2006. V. 27. P. 1110.
- 9. Хайрулин Р.А., Абдуллаев Р.Н., Станкус С.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1719. (Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. Р. 1946.)
- Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Попель П.С. Методика экспериментального определения плотности твердых и жидких материалов гамма-методом. Методика ГСССД МЭ 206–2013. М.: Стандартинформ, 2013. 54 с.
- Хайрулин Р.А., Груздев В.А., Станкус С.В., Верба О.И. // Теплофизика и аэромеханика. 2006. Т. 13. № 4. С. 623. (Khairulin R.A., Gruzdev V.A., Stankus S.V., Verba O.I. // Thermophysics and Aeromechanics. 2006. V. 13. P. 575).
- Александров А.А., Григорьев Б.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара: Справочник. М.: Изд-во МЭИ, 1999. 168 с.
- 13. http://en.fluorine1.ru
- 14. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 272 с.

_____ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ____ И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 543.422:628.3

ДЕГРАДАЦИЯ СТРУКТУРЫ ДРЕВЕСИНЫ *Populus tremula* ПРИ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ОЗОНОМ. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

© 2021 г. Н. А. Мамлеева^{*a*,*}, А. В. Шумянцев^{*a*}, А. Н. Харланов^{*a*}

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119992, Россия *e-mail: mamleevana@bk.ru Поступила в редакцию 17.05.2020 г.

После доработки 17.05.2020 г. Принята к публикации 10.07.2020 г.

Превращения древесины осины под воздействием озона исследованы методом ИК-спектроскопии и синхронного термического (ТГ) анализа, совмещенного с масс-спектрометрическим (МС) анализом неконденсируемых продуктов пиролиза. Проанализированы ТГ/ДТГ-кривые лигноцеллюлозных материалов (ЛЦМ), полученных при различных значениях удельного поглощения озона. Проведено моделирование кривых ДТГ компонентами Гаусса. Показано, что под воздействием озона в древесине снижается содержание гемицеллюлоз (ГЦ) и лигнина (ЛГ), содержание целлюлозы возрастает. Данные ИК-спектроскопии подтверждают разрушение ароматических структур ЛГ и указывают на образование кислородсодержащих продуктов озонирования биомассы по мере увеличения удельного поглощения озона. На основании ТГ/МС-анализа ЛЦМ и результатов моделирования установлены область расходов озона, соответствующая преимущественному разрушению ЛГ и ГЦ, и область реакций озона с продуктами озонирования ЛЦМ. Отмечена деградация структуры целлюлозы при высоких расходах озона.

Ключевые слова: озонирование, древесина осины, делигнификация, термический анализ, неконденсируемые продукты пиролиза биомассы, ИК-спектры **DOI:** 10.31857/S0044453721040166

Древесина — материал биологического происхождения с высоким содержанием целлюлозы (ЦЛ), что и определяет ее ценность с точки зрения получения ЦЛ и продуктов на ее основе [1]. Стенки растительной клетки состоят из волокон целлюлозы, включенных в матрицу из гемицеллюлоз (ГЦ) и лигнина (ЛГ), ковалентно-связанных между собой. Эта особенность структуры растительной биомассы ограничивает доступность целлюлозного волокна для ферментов, что снижает выход моносахаридов при биоконверсии ЦЛ в сахара [1–3].

Одним из решений проблемы является проведение предварительной обработки биомассы, направленное на удаление ЛГ при минимальной деструкции ЦЛ волокна, что может быть достигнуто с использованием озона. Будучи электрофильным агентом, озон характеризуется высокой реакционной способностью по отношению к фенольным структурам ЛГ [1–5]. ЦЛ и ГЦ относительно устойчивы к воздействию озона [2–4]. Авторами обзора [4] показана перспективность использования озона для деструкции ЛГ на этапе предварительной обработки лигноцеллюлозного материала (ЛЦМ) в процессах получения моносахаридов и биоэтанола. Основное препятствие для практического использования озонной делигнификации — значительные затраты озона, что сдерживает его внедрение в производство. В этой связи исследование превращений ЛЦМ при озонировании и определение условий проведения делигнификации, оптимальных с точки зрения расходов озона, имеет принципиальное значение.

Необходимое условие эффективной делигнификации озоном – присутствие воды в структуре ЛЦМ [4, 6–13]. Показано [9], что для обработки озоном древесины осины оптимально содержание воды 55–60%, когда степень делигнификации (СД) составляет 60–70% [6, 9]. Отмечено [4, 6, 12], что озонолитическая делигнификация ЛЦМ может сопровождаться деструкцией ГЦ и ЦЛ.

Озонированные ЛЦМ исследованы рядом физико-химических методов (ИК-, УФ-спектроскопия, рентгеновская дифракция, электронная микроскопия), проведено тестирование ЛЦМ в реакции ферментативного гидролиза в сахара; исследованы продукты озонирования древесины [6–13]. Авторами [13–15] для изучения превращений ЛЦМ при обработке озоном использован метод термического анализа.



Рис. 1. Кинетические кривые удельного поглощения озона древесиной осины. Продолжительность озонирования, с: <u>360</u>, <u>720</u>, **----** 3700.

Термогравиметрический (ТГ) анализ известен как информативный метод исследования биомассы растений и ее основных структурных компонентов [16-23]. Установлено [13, 15], что снижению термической устойчивости ЛЦМ способствует понижение содержания ЛГ, а по данным [21, 24] аналогично действует и снижение содержания кристал-ЦЛ. лической В комбинации с массспектрометрическим (МС) анализом газообразных продуктов пиролиза синхронный термический анализ используют для изучения продуктов термодеструкции ЛГ, ГЦ и ЦЛ, а также биомассы [16, 17, 22, 25-27]. В работе [15] данные ТГ/МС-анализа показали, что делигнификация древесины сосны озоном сопровождается разрушением гемицеллюлоз.

Цель данной работы – с помощью ТГ/МС-метода изучить превращения древесины осины на различных этапах озонирования и определить условия обработки озоном, оптимальные для делигнификации. Для решения этой задачи образцы ЛЦМ, полученные при разных значениях удельного поглощения озона, исследованы методом ТГ/МС. Проведено моделирование кривых ДТГ компонентами Гаусса. Проанализированы профили выделения неконденсируемых продуктов термодеструкции ЛЦМ в инертной атмосфере. Образцы ЛЦМ охарактеризованы методом ИК-спектроскопии диффузного отражения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил образец древесины осины (*Populus tremula*) (фракция с размером частиц ≤ 0.315 мм с содержанием воды 58–60% относительно массы абсолютно сухой древесины (а.с.д.)). Предварительная подготовка образцов описана в [11]. Озонирование проводили в проточной системе в реакторе с неподвижным слоем при концентрации озона 50–60 мг/л и скорости потока 4 л/ч. Количество поглощенного озона на 1 г а.с.д. (Q_r , ммоль/г) при различной продолжительности обработки образца определено, согласно [9, 11]. После обработки озоном образцы ЛЦМ промывали водой для удаления растворимых продуктов озонирования и сушили на воздухе. Спектры ИК-ДО образцов ЛЦМ регистрировали на ИК-фурье-спектрометре Equinox 55/S (Bruker) с приставкой диффузного отражения Selector (Specac). В качестве эталона использовали порошкообразную фракцию КВг, предварительно высушенную при 400°С в течение 8 ч. Полученные спектры отражения преобразовывали в единицы Кубелки–Мунка.

Термический анализ образцов проводили на синхронном термоанализаторе Netzsch 449 C Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром Netzsch 409 Aoelos. Образцы древесины анализировали при скорости нагрева 10 К мин⁻¹ в интервале от 40 до 600°C в атмосфере аргона, скорость потока газа — 8 мл/мин, масса образца 5–7 мг.

Деконволюцию ДТГ кривых на компоненты Гаусса проводили с помощью программного обеспечения OPUS 6.0 (Bruker) по алгоритму Левенберга—Марквардта. Среднеквадратичная ошибка аппроксимации составляла не более 0.05%/мин.

Интегрирование масс-спектров (МС) для различных масс проводили с учетом фоновой интенсивности ионного тока для каждой массы. Результат интегрирования нормировали к начальной навеске образца [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поглощение озона древесиной

На рис. 1 приведены кинетические кривые поглощения озона образцами древесины с содержанием воды 58–60%. Рисунок 1 представляет собой кинетический профиль поглощения озона, точками отмечены значения Q_r , соответствующие окончанию обработки озоном. На первом этапе за 360 с поглощено 1.0 ммоль O_3/r (кривая *I*); для поглощения 1.4 ммоль O_3/r (кривая *I*); для поглощения 1.4 ммоль O_3/r потребовалось 720 с (кривая *2*), а за 3700 с поглощено 2.8 ммоль O_3/r (кривая *3*). Разная скорость поглощения озона, характерная для выделенных участков, указывает на протекание различных процессов. Далее представлен анализ образцов, соответствующих точкам на рис. 1.

ИК-спектры

На рис. 2 представлены ИК-спектры диффузного отражения ЛЦМ при различных значениях удельного поглощения озона. Интенсивность полос 1508 и 1598 см⁻¹, относящихся к скелетным колебаниям ароматических структур, в спектрах озонированных образцов уменьшается. Это особенно заметно в спектре образца № 4. Полосу при 1660 см⁻¹ относят к валентным колебаниям С=Огрупп, конъюгированных с ароматическим кольцом [28, 29]. По мере увеличения Q_r интенсивность полос 1660 и 1465 см⁻¹ (деформационные С–Н-колебания (асимметричные) и колебания



Рис. 2. ИК-спектры озонированной древесины осины; $Q_r = 0$ (1), 1.0 (2), 1.4 (3) и 2.8 ммоль/г (4).

ароматических колец) уменьшается. ИК- спектры показывают, что у образцов № 3 и № 4 возрастает интенсивность полосы 1745 см⁻¹ колебаний С=О-групп с алифатическим заместителем [29]. С увеличением Q_r возрастает интенсивность полос 1080 и 1040 см⁻¹ валентных С–О- и С–О- С-колебаний, изменяется контур полосы валентных С–H-колебаний (2850–3000 см⁻¹). В спектре 4 видно плечо при 2954 см⁻¹ (валентных колебаний С–H в CH₃-группах [28]).

Полоса при 3440 см⁻¹ — валентные колебания ОН-групп, связанных водородной связью [28, 29]. С увеличением Q_r положение полосы сохраняется, полуширина полосы уменьшается от 360 см⁻¹ (спектр *I*) до 320 см⁻¹ (спектр *4*), что свидетельствует о разрушении сетки водородных связей полимера древесины. Таким образом, данные ИКС показали уменьшение содержания ароматики в озонированных ЛЦМ и увеличение содержания алифатических структур с С–О-, С–О–С- и С=О-заместителями.

Термический анализ

На рис. 3 приведены кривые ТГ/ДТГ исследованных образцов, а в табл. 1 представлены результаты ТГ/ДТГ-анализа. Как показывает ТГ-кривая на рис. 3 для образца исходной древесины (№ 1), в интервале 40-130°С (І интервал) потеря массы (Δm) составила 1.9%. Во втором интервале (130-600°С) $\Delta m = 71.7\%$. Остаточная масса ($m_{\text{ост}}$) составила 25.6%. Сравнение значений Δm и m_{oct} показывает, что по мере увеличения удельного поглощения озона потеря массы в указанном интервале температур возрастает (образцы № 2 и № 3), а остаточная масса соответственно уменьшается. У образца № 4 величины *Дт* и *m*_{ост} почти совпадают с полученными для образца № 2. У озонированных образцов положение максимума на кривых ДТГ смещается в область более низких температур, во втором интервале температур скорость потери массы возрастает (табл. 1. рис. 3). Очевидно, что наблюдаемые изменения ТГ/ДТГ-кривых обусловлены изменением состава ЛЦМ в зависимости от Q_r.

Термическую деструкцию древесины представляют как сумму реакций термического разложения отдельных компонентов – ГЦ, ЦЛ и ЛГ [18, 20, 21]. При этом известно, что интервалы термодеструкции ГЦ, ЦЛ и ЛГ перекрываются: гемицеллюлозы разрушаются при 225–325°С, целлюлоза – в интервале 305–375°С, а термодеструкция лигнина идет в широком интервале – от 150 до 500°С [20, 21]. Поэтому приведенные данные не позволяют оценить вклад этих структурных компонентов биомассы в потерю массы в

Таблица 1. Потеря массы ($-\Delta m$) в температурных интервалах I и II, остаточная масса (m_{oct}), температуры максимума скорости потери массы (T_{max}) для образцов ЛЦМ № 1–4, полученных при различных значениях удельного поглощения озона (Q_r)

No	$Q_{ m r}$, ммоль/г	$-\Delta r$	n, %	m %	T. °C	$T_{2\max}$, °C	
JN⊻		40-130°C	130-600°C	m _{oct} , /0	I_{1max}, C		
1	0	1.9	72.5	25.6	88	359	
2	1.0	2.4	74.9	22.7	89	341	
3	1.4	2.8	76.4	20.7	84	337	
4	2.8	2.0	74.8	23.2	89	338	



Рис. 3. ТГ- и ДТГ-кривые образцов древесины и деконволюция ДТГ-кривых на компоненты гауссовой формы; $Q_r = 0$ (а), 1.0 (б), 1.4 (в) и 2.8 ммоль/г (г); _____ экспериментальная кривая, •••••• модельная кривая, -•··-• пик воды; компоненты разложения ----- 1, _____ 2, ---- 3, _____ 4, •••••• 5, _____ 6, ----7, _____ 8, ____ 9.

условиях пиролиза. В работах [19, 21] для решения этой задачи предложено моделирование кривых ДТГ биомассы с помощью индивидуальных компонент Гаусса.

Для описания динамики деструкции озоном ГЦ, ЦЛ и ЛГ в структуре древесины нами использована математическая модель, основанная на деконволюции кривых ДТГ на симметричные компоненты гауссовой формы; определена интегральная интенсивность (площадь под кривой) каждой компоненты разложения и ее вклад в суммарную интегральную интенсивность модельной кривой ДТГ (Ar). Интегральная интенсивность отдельной компоненты соответствует относительной потере массы за счет данного индивидуального процесса. Результаты моделирования ДТГ-кривых для исходной древесины и озонированных ЛЦМ представлены на рис. 3. В табл. 2 приведены компоненты деконволюции и их параметры: температуры максимумов и вклад (Ar_c/Ar) компонент, относящихся к ГЦ, ЦЛ и ЛГ в биомассе (ГЦ_к, ЦЛ_к и ЛГ_к), а также компонент,

относящихся к примесям (образец № 1) и продуктам озонирования у образцов № 2–4. Отмечен вклад алифатического и ароматического углерода, формирующегося в ходе термического анализа биомассы. Сопоставление экспериментальных значений потери массы (Δm) в табл. 1 со значениями суммарной интегральной интенсивности модельной кривой ДТГ (Ar), показывает, что для всех образцов ошибка моделирования находится в пределах 2.5–4.5%.

На рис. 3 кривая ДТГ исходного образца представлена моделью из восьми симметричных компонент Гаусса. Полоса при 294°С относится к гемицеллюлозам, которые у лиственной древесины состоят, в основном, из пентозанов (преимущественно, ксилана) [18, 20] и характеризуются низкой термической устойчивостью [20]. Термодеструкция целлюлозы характеризуется двумя компонентами № 2 – при 347°С и № 3 – при 361°С, которые можно отнести к ЦЛ с различной степенью кристалличности [23]. ЛГ представлен широкой полосой с максимумом при 335°С. Компонен-

Компоненты		$Q_{\rm r}=0$		$Q_{\rm r} = 1.0$		$Q_{\rm r} = 1.4$		$Q_{\rm r} = 2.0$	
		$T_{\rm max}$, ${}^{\rm o}{\rm C}$	Ar _c /Ar, %	$T_{\rm max}$, ${}^{\rm o}{\rm C}$	Ar _c /Ar, %	$T_{\rm max}$, ${}^{\rm o}{\rm C}$	Ar _c /Ar, %	$T_{\rm max}$, ${}^{\rm o}{\rm C}$	Ar _c /Ar, %
ГЦ _к	Nº 1*	294	22.3	286	16.1	284	14.5	282	11.6
ЦЛ _{к1}	Nº 2	347	28.0	318	11.1	316	13,9	317	10.6
ЦЛ _{к2}	Nº 3	361	19.0	341	43.9	337	44.2	340	43.8
ЛΓ _к	Nº 4	335	25.7	300	14.3	300	13.2	300	12.6
Углерод алифатический	Nº 5	405	1.0	404	3.6	405	2.8	405	2.9
Углерод ароматический	Nº 6	450	3.3	448	8.8	450	8.9	450	9.2
Примеси**, продукты	Nº 7	240**	0.7	245	1.1	245	0.9	250	4.6
озонирования	Nº 8			185	0.8	185	0.8	190	4.0
	Nº 9							140	0.7
Ar, %		70	.9	72	2.2	72	.0	71	.9
<i>Аг</i> _с , % (вода)		89	1.9	88	2.3	81	2.5	88	2.0
ЛГ, % [9]		25	.3	13	5.7	11	.3	10	.0

Таблица 2. Температуры максимума (T_{max} °C) и вклад интегральной интенсивности компонент Гаусса (Ar_c/Ar , %) в суммарную интегральную интенсивность (Ar, %) в интервале II для образцов ЛЦМ, полученных при различных значениях удельного поглощения озона (Q_r , ммоль/г)

* Нумерация компонент соответствует номерам на рис. 3.

та № 7 относится к примесям, а высокотемпературные компоненты № 5 и № 6 — к алифатическому и ароматическому углероду в углях, образующихся в ходе термодеструкции биомассы [21].

Согласно предлагаемому подходу, вклад компоненты разложения рассматривается как эквивалент потери массы той структурой, к которой отнесена данная компонента модели. У образца № 1 для ЛГ Ar_c/Ar , составляет 25.7% от площади всех компонент разложения, что в рамках предлагаемого подхода соответствует такой же доле ЛГ в потере массы. Вклад ГЦ в потерю массы составляет 22.3%, а доля ЦЛ, представленная суммой двух компонент разложения (ЦЛ_{к1} + ЦЛ_{к2}), составляет 47.0%. Эти значения коррелируют с данными [20, 30] по составу лиственной древесины (46–48% ЦЛ, 19–28% ЛГ, 26–35% ГЦ).

Интегральная интенсивность гауссовой компоненты с максимумом 88°С составляет 1.9%, что ожидаемо совпадает со значением потери массы в I интервале температур, относящемся к физически адсорбированной воде. Для озонированных ЛЦМ положение максимума (T_{1max} в табл. 1) практически не меняется, а интенсивность единственной компоненты Гаусса в I интервале (табл. 2) согласуется с величиной – Δm в табл. 1.

У озонированных образцов максимум экспериментальных кривых ДТГ (T_{2max}) сдвигается в область более низких температур (табл. 1). В работах [13, 15] уменьшение термической устойчивости озонированных образцов связывали с уменьшением содержания ЛГ (самого термически устойчивого компонента биомассы). В данной работе вклад ЛГ_к по мере увеличения Q_r сни-

жается, в принципе коррелируя с изменением содержания ЛГ в озонированной древесине осины, определенном ранее для аналогичной серии эксперимента [9] и приведенной в табл. 2. Результаты моделирования также согласуются с уменьшением интенсивности полос поглощения ароматики в ИК-спектрах. У озонированных образцов доля компонент ГЦ_к, как и ЛГ_к, заметно уменьшается.

Компоненты разложения № 2 и № 3, относящиеся к ЦЛ, в озонированных образцах имеют максимумы при 316-318°С и 337-341°С, а суммарный вклад этих компонент (ЦЛ_{к1} + ЦЛ_{к2}) у озонированных образцов возрастает по сравнению с исходным образцом. Из табл. 2 следует, что Ar_{c}/Ar низкотемпературной компоненты ЦЛ_{к1} у озонированных образцов изменяется в зависимости от Q_{r} , а вклад компоненты № 3, относящейся к термически более устойчивой ЦЛ, близок к 44% и практически не меняется. При $Q_r = 1.4$ ммоль/г вклад низкотемпературной компоненты ЦЛ_{к1} максимален (13.9%), при $Q_{\rm r} = 2.8$ ммоль/г значение ЦЛ_{к1} уменьшается, что свидетельствует о разрушении части целлюлозы при озонировании. Для образца № 4 общий вклад целлюлозы (ЦЛ_{к1} + ЦЛ_{к2}) – 54.4%, а у образца № 2 при *Q*_г 1.4 ммоль/г он максимален и составляет 58.1%. Сопоставление этих значений с данными по содержанию ЦЛ в ЛЦМ из озонированной древесины осины (от 50 до 65% при разных Q_r [6]) свидетельствуют о том, что данные моделирования близки к реальным значениям по составу озонированных ЛЦМ.

Из данных рис. 3 и табл. 2 следует, что вклад компонент № 7–9 продуктов озонирования воз-



Рис. 4. Профили выделения H₂O (а, *M*/*z* 18), CO (б, *M*/*z* 28), CH₄ (в, *M*/*z* 15) и CO₂ (г, *M*/*z* 44) при термодеструкции образцов ЛЦМ; *Q*_r = 0 (*1*), 1.0 (*2*), 1.4 (*3*) и 2.8 ммоль/г (*4*).

растает при увеличении Q_r , а область температур их выделения расширяется при увеличении Q_r . Образование продуктов озонолиза ЛГ (глиоксалевая, муравьиная, щавелевая и др. кислоты) и других продуктов озонирования – алифатических спиртов, простых и сложных эфиров отмечено нами в [9, 11], их присутствие в порах озонированного ЛЦМ объяснимо. У образца № 4 общий вклад компонент № 7–9 в потерю массы – наибольший (9.3%).

Термодеструкция всех образцов сопровождается образованием алифатического ($T_{\rm max}$ 404–405°С) и ароматического углерода ($T_{\rm max}$ 448–450°С). Значения Ar_c/Ar соответствующих компонент разложения растет при увеличении Q_r (табл. 2).

Таким образом, данные ТГ/ДТГ и результаты моделирования ДТГ кривых образцов № 1–4 компонентами Гаусса позволяют отметить следующие основные тенденции: разрушение ГЦ, уменьшение вклада ЛГ и увеличение доли ЦЛ в потерю массы, возрастание продуктов углеобразования при увеличении Q_r . Основным отличием образца № 4 является присутствие значительного количества продуктов окислительной деструкции биомассы и уменьшение вклада ЦЛ в потерю массы.

Масс-спектры продуктов пиролиза

В ходе термодеструкции древесины в инертной среде образуются неконденсируемые продукты. Среди них, вода (M/z 18), CO₂ (M/z 44), CO (M/z 28), муравьиная кислота (M/z 46), уксусная кислота (M/z 60) и формальдегид (M/z 30). Кроме того, присутствует метан; для корректного определения его выделения используют M/z 15 [17]. Перечисленные соединения типичны для пиролиза растительной биомассы и ее структурных компонентов [16–18, 25]. Профили выделения некоторых продуктов пиролиза образцов № 1–4 представлены на рис. 4.

При пиролизе исходного образца наблюдаются два максимума выделения воды — при 90 и 360°С (рис. 4а). Максимум I относится к испарению физически сорбированной воды; его положение у всех образцов находится при близких значениях температур. Максимум II связан с образованием воды в ходе химических реакций, сопровождающих термодеструкцию. Профили всех продуктов пиролиза также характеризуются максимумом в области II температурного интервала потери массы. По сравнению с исходным у образцов № 2 и № 3 максимумы выделения продуктов смещены в область более низких температур, а для образца № 4 — в область более высоких температур, что согласуется с данными ДТГ.

Профили выделения продуктов пиролиза исходной древесины характеризуются небольшими максимумами в высокотемпературной области, которые относят к вторичному пиролизу продуктов первичного пиролиза биомассы [22]. На профилях выделения CO₂, CO и CH₄ (рис. 46–4г) образцов № 2–4 видны интенсивные плечи в области температур выше 400°С, присутствие которых согласуется с результатами моделирования. Возможно, как и в работе [15], высокотемпературное выделение этих соединений связано с пиролитической декомпозицией полимерных структур ЛГ, сформировавшихся при обработке ЛЦМ озоном. На кривых выделения CO_2 , CO и CH₄ (рис. 46–4г) образца № 4 видны интенсивные плечи при 200 и 270–280°С, положение которых коррелирует с данными рис. 3г.

Изучение состава продуктов пиролиза ЛГ, ГЦ и ЦЛ позволило оценить вклад этих компонентов биомассы в процесс образования CO, CO₂, H₂O, HCHO, CH₄ и других соединений при термолизе ЛЦМ [17, 18, 25]. Выделение CH₄ обусловлено термодеструкцией всех компонентов ЛЦМ – ЛГ, ГЦ и ЦЛ. Показано [17, 22], что выделение метана коррелирует с содержанием OCH₃-групп в лигнинах. По данным [22], CH₄ выделяется в ходе пиролиза ГЦ при 280°С, а также при 520°С, что объясняют протеканием вторичного пиролиза продуктов первичной термической декомпозиции полисахарида.

Согласно [25], количество CO_2 и H_2O , образующихся при пиролизе биомассы в инертной среде согласуется с содержанием кислорода в биоматериале, а источником кислорода для образования CO_2 в этих условиях является целлюлоза. Отмечают [17, 25], что CO образуется из метоксигрупп ЛГ и C–O-групп ГЦ и ЦЛ. Образованию CO_2 при пиролизе ЛГ способствует присутствие карбоксильных групп и C–O-связей [17, 18].

На рис. 5 представлено количество продуктов пиролиза ЛЦМ (в относительных единицах) в зависимости от Q_r . При повышении Q_r идет снижение выхода СН₄ и СО с минимумом при $Q_r =$ = 1.4 ммоль/г. При более высоких Q_r выход этих продуктов возрастает. Количество выделенного СО₂ монотонно возрастает по мере увеличения Q_r .

Наблюдаемые закономерности выхода продуктов пиролиза озонированных ЛЦМ объясняются сочетанием двух процессов - деструкции компонентов биомассы и сопровождающим ее образованием продуктов окисления. Отмеченное уменьшение интенсивности скелетных колебаний ароматики у озонированных образцов и приведенные в табл. 2 данные по их составу позволяют связать первоначальное уменьшение количества CH₄ с разрушением ЛГ при озонировании, тем более, что основным источником выделения СН₄ считают лигнин [22, 25, 26]. Как показали результаты моделирования ДТГ-кривых, делигнификация древесины озоном сопровождается разрушением ГЦ. О деградации ГЦ свидетельствуют и изменения профилей выхода СН₄, СО₂ и СО (рис. 4б−4г), на которых для образцов № 2 и № 3 видно уменьшение плеч в области термодеструкции ГЦ (270-280°C). Таким образом, совокупность данных указывает на то, что в отмеченном интервале $Q_{\rm r}$ происходит удаление ЛГ и ГЦ. Возрастание количества CH_4 при увеличении Q_r до 2.8 ммоль/г происходит за счет выделения газа при 170-250°C и при температурах выше 400°C,



Рис. 5. Количество продуктов пиролиза (отн. ед.) образцов ЛЦМ в зависимости от удельного поглощения озона (Q_r); СО, СО₂ – левая ось *Y*, СН₄ – правая ось *Y*.

где в ходе термического анализа формируется уголь (рис. 4в). По-видимому, увеличение выхода СН₄ связано с увеличением содержания в озонированных образцах алифатических структур, которые, как и ароматические, авторами [17, 25] отмечены как источник образования СН₄. Образование карбонильных и карбоксильных соединений объясняет увеличение выхода CO₂ при пиролитической деструкции образцов № 3 и № 4 (рис. 4). У образца № 4 выделение CO₂ возрастает как в области высоких температур, так и в области 200–280°С. Эти данные подтверждают выводы об образовании продуктов озонирования, сделанные на основании моделирования кривых ДТГ.

Превращение древесины на разных этапах озонирования

Исследованные образцы ЛЦМ получены на разных этапах обработки озоном в условиях оптимума содержания воды, и сопоставление их характеристик позволяет рассмотреть разные стадии превращения древесины при поглощении озона. Образец № 2 соответствует линейному участку зависимости $Q_{\rm r}(t)$ (рис. 1). На этом этапе озон взаимодействует с ароматическими структурами, происходит удаление из структуры биомассы лигнина и части ковалентно-связанных с ним гемицеллюлоз. Степень делигнификации, определенная по данным по содержанию ЛГ [9], при $Q_{\rm r} = 1.0$ ммоль/г составляет 45.8%. Удаление ЛГ и ГЦ приводит к падению термической устойчивости, свидетельствующей о дезорганизации структуры лигноуглеводной матрицы в целом и образованию материала, в котором содержание ЦЛ возрастает.

Образцу № 3 на рис. 1 соответствует кривая 2. В этом случае при поглощении озона делигнификация продолжается, при $Q_r = 1.4$ ммоль/г СД составляет 55.3%, разрушаются ГЦ. Одновременно образуются продукты окислительной деструкции озоном. Содержание ЦЛ в озонированном образце ЛЦМ максимально.

Образец № 4 получен при длительном озонировании (рис. 1, кривая 3). При $Q_r = 2.8$ ммоль O_3/Γ достигается СД 60.4%. Очевидно, что на заключительном этапе озонирования делигнификация древесины не является основным процессом. Преврашение ГШ также незначительно. Отмечено разрушение ЦЛ с термически неустойчивой структурой, к которой относятся аморфные области целлюлозного волокна. Это предположение основывается на данных работы [6], в которой отмечен процесс аморфизации целлюлозы при озонировании древесины осины, а также на известных данных по термической устойчивости кристаллической и аморфной целлюлозы. Показано [21, 24], что уменьшение степени кристалличности ЦЛ способствует понижению ее термической стабильности. Данные ТГ/ДТГ, МС и ИК-спектров указывают на заметный вклад продуктов озонирования в процессы пиролитической декомпозиции ЛЦМ. На этапе длительной обработки озоном идет также образование поликонденсированных структур, отмеченных при озонировании ряда ЛЦМ [10, 15, 31].

Результаты работы показывают, что, несмотря на относительную селективность озона по отношению к ароматическим группам, обработка озоном приводит к деградации всей структуры ЛЦМ. Тем не менее, на профиле поглощения озона рис. 1 можно выделить разные области Q_r : начальный линейный отрезок (∂ –1) – область преимущественного разрушения ЛГ и ГЦ. На участке (1–2) деструкция ЛГ и ГЦ в биоматериале продолжается. Достигается максимальное содержание ЦЛ в озонированном материале. Длинный участок (2–3) – область, где преимущественно идут реакции озона с разнообразными продуктами озонирования ЛЦМ, идет частичное разрушение целлюлозы.

Таким образом, с помощью метода термического анализа определена область значений удельного поглощения озона, оптимальная для делигнификации древесины, и показано преимущество кратковременной обработки биоматериала озоном для получения материала с высоким содержанием целлюлозы.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Физическая химия лигнина / Ред. К.Г. Боголицын, В.В. Лунин. Архангельск: Арханг. гос. технич. унт, 2009. 489 с.
- Li C., Wang L., Chen Z., Li Y. et al. // Bioresour. Technol. 2015. V. 183. P. 240.
- García-Cubero M.T., Coca M., Bolado S., Gonzalez-Benito G. // Chem. Eng. Trans. 2010. V. 21. P. 1273.
- Travaini R., Martín-Juárez J., Lorenzo-Hernando A., Bolado-Rodriges S. // Biores. Technol. 2016. V. 199. № 1. P. 2.

- 5. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 322 с.
- 6. *Mamleeva N.A., Autlov S.A., Bazarnova N.G., Lunin V.V.//* Russ. J. Bioorg. Chem. 2016. V. 42. № 7. P. 694.
- 7. García-Cubero M.T., Palacín L.G., González-Benito G. et al. // Bioresour. Technol. 2012. V. 107 .P. 229.
- 8. Бенько Е.М., Лунин В.В. // Химия растительного сырья. 2019. № 4. С. 305.
- 9. *Мамлеева Н.А., Кустов А.Л., Лунин В.В. //* Журн. физ. химии. 2018. Т. 91. № 9. С. 1402.
- 10. *Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Лунин В.В.* // Там же. 2020. Т. 94. № 9. С. 1337.
- 11. *Мамлеева Н.А., Бабаева Н.А., Харланов А.Н., Лунин В.В.* // Там же. 2019. Т. 93. № 1. С. 28.
- Мамлеева Н.А., Харланов А.Н., Чухчин Д.Г. и др. // Химия растительного сырья. 2019. Т. 1. С. 85.
- Andersen S.L., Castoldi R., Bracht A. et al. // Wood Sci. Technol. 2018. https://doi.org/10.1007/s00226-018-1061-7
- 14. Perrone O.M., Colombari F, Rossi J. et al. // Biores. Technol. 2016. V. 218. P. 69.
- 15. *Мамлеева Н.А., Шумянцев А.В., Лунин В.В. //* Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 3. С. 526.
- Шарыпов В.И., Гришечко Л.И., Тарасова Л.С. и др. // J. Siberian Federal Univ. Chemistry. 2011. V. 3. № 4. P. 221.
- 17. Jakab E., Faix O., Till F. // J. Anal. Appl. Pyrol. 1997. V. 40-41. P. 171.
- Wang S., Ru B., Lin H., Sun W. // Fuel. 2015. V. 150. P. 243.
- Carrier M., Loppinet-Serani A., Denux D. et al. // Biomass&Bioenergy. 2011. V. 35. P. 298.
- 20. Лоскутов С.Р., Шапченкова О.А., Анискина А.А. // Сибирский лесной журн. 2015. № 6. С. 17.
- 21. Labbé N., Kline L. M., Moens L. et al. // Biores. Technol. 2012. V. 104. P. 701.
- 22. Yang H., Yan R., Chen H. et al. // Fuel. 2007. V. 86. P. 1781.
- 23. Zhang J., Feng L., Wang D. et al. // Biores. Technol. 2014. V. 153. P. 379.
- Tsujiyama S., Miyamori A. // Thermochim. Acta. 2000. V. 351. P. 177.
- Chen Y. Duan., J., Luo Y.-H. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2008. V. 83. P. 165.
- Laryea-Goldsmith R. and Woolard C. // Renewable Energy. 2013, Article ID 508965. https://doi.org/10.1155/2013/508965
- 27. Di Blasi C. Progress in Energy and Combustion Science. 2008. V. 34. P. 47.
- Faix O., Böttcher J.H. // Holz als Roh- und Werkstoff. 1992. V. 50. P. 221.
- 29. Schwanninger M., Rodrigues J.C., Pereira H., Hinterstoisser B. // Vibr. Spectr. 2004. V. 36. № 1. P. 23.
- 30. *Kushnir E.Y., Autlov S.A., Bazarnova N.G.* // Russ. J. Bioorg. Chem. 2015. V. 41. № 7. P. 713.
- Kádár Z., Shultz-Jensen N., Jensen J.S. et al. // Biomass. Bioenergy. 2015. V. 81. P. 26.

_____ ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА _____ И КАТАЛИЗ

УДК 544.4

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ, ДОПИРОВАННОГО ДИСПРОЗИЕМ И МОДИФИЦИРОВАННОГО Ni, Cu, Ag, В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ КСИЛОЛОВ

© 2021 г. Е. О. Филиппова^{а,*}, Р. В. Шафигулин^а, А. В. Буланова^а

^а Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

**e-mail: fileona@mail.ru* Поступила в редакцию 30.04.2020 г. После доработки 30.04.2020 г. Принята к публикации 12.05.2020 г.

Исследованы каталитические свойства синтезированных материалов на основе мезопористых силикагелей, допированных диспрозием и модифицированных никелем, медью и серебром. Оценены кинетические характеристики этих катализаторов в реакциях гидрирования o-, n- и m-ксилолов. Физико-химические характеристики образцов изучены методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентного и рентгенодифракционного анализа, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Изучены каталитическая активность и селективность полученных катализаторов в реакциях гидрирования m-, n- и o-ксилолов в температурном интервале 130–170°С при давлении 3 атм. Установлено, что катализатор, содержащий серебро, проявляет повышенную селективность к n-ксилолу. Наибольшие значения констант скорости и конверсий ксилолов получены на катализаторе, модифицированном никелем.

Ключевые слова: темплатный синтез, мезопористые силикагели, допирование редкоземельными элементами, селективное гидрирование ксилолов

DOI: 10.31857/S0044453721040051

В настоящее время каталитические процессы являются неотъемлемой частью химической промышленности и науки; катализаторы позволяют провести химический процесс в более мягких условиях, удешевить процесс производства, повысить эффективность использования сырья и многих промышленных процессов. Среди носителей для катализаторов особое место занимают силикагели, интерес к которым обусловлен такими их свойствами как химическая инертность, развитая удельная поверхность, высокая химическая и механическая стабильность, низкая токсичность и биоспецифичность; все это делает их перспективными для использования в качестве носителей для катализаторов.

Один из способов улучшения кинетических характеристик катализатора — допирование носителей редкоземельными элементами методом соосаждения на этапе темплатного синтеза [1—8]. Использование редкоземельного элемента в качестве допанта при синтезе мезоструктурированного силикагеля обусловлено проведенным анализом литературы за последние годы из которого следует, что допирование носителей редкоземельными металлами на стадии их синтеза является более эффективной мерой улучшения свойств катализатора по сравнению с просто модифицированием их поверхности в случае получения полиметаллических катализаторов [9, 10]. В последнее время широко изучаются кинетические характеристики катализаторов на основе мезопористых силикагелей, допированных редкоземельными элементами и модифицированных различными металлами в процессах окисления органических [11] и неорганических [12] веществ, гидрирования [13], дегидрирования [14] и некоторых других [15—17]. В представленной работе в качестве редкоземельного элемента при синтезе мезоструктурированного силикагеля использовали диспрозий.

Ксилолы — важнейшие промежуточные продукты химической промышленности с широким диапазоном применений. Важным промышленным процессом также является разделение ксилолов и выделение из их смеси индивидуальных изомеров, в частности, выделение *n*-ксилола от более объемных *м*- и *o*-ксилолов, что имеет большое значение в нефтехимической промышленности для производства высококачественных продуктов, таких как терефталевая кислота, полиэфирная смола и лавсан [18]. Поэтому разработка новых типов катализаторов, обладающих различной селективностью к *м*-, *о*- и *n*-ксилолам — актуальная задача как фундаментальной, так и прикладной химической науки. Гидрирование ксилолов — также один из основных процессов нефтепереработки и нефтехимии. Цель данной работы — исследование кинетических характеристик синтезированных мезоструктурированных силикагелей, допированных диспрозием и модифицированных никелем, медью и серебром, и сравнение их каталитических свойств в реакциях гидрирования *м*-, *о*- и *n*-ксилолов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты

При синтезе катализаторов использовали следующие коммерческие реагенты: тетраэтоксисилан (ТЭОС) (abcr GmbH, Germany), диспрозия хлорид (abcr GmbH, Germany), никеля хлорид (abcr GmbH, Germany), меди сульфат (abcr GmbH, Germany), серебра нитрат (abcr GmbH, Germany), аммония гидроксид (abcr GmbH, Germany), этанол (abcr GmbH, Germany), цетилтриметаммоний бромид (ЦТАБ) (abcr GmbH. Germany), о-ксилол (abcr GmbH, Germany), м-ксилол (abcr GmbH, Germany), *n*-ксилол (abcr GmbH, Germany).

Приготовление катализаторов и исследование их физико-химических характеристик

Методом темплатного синтеза получали образцы мезопористых силикагелей (MPS), допированные диспрозием и модифицированные наночастицами никеля (Dy-Ni/MPS), меди (Dy-Cu/MPS) и серебра (Dy-Ag/MPS). Методика темплатного синтеза мезопористого кремнезема, допированного диспрозием (Dy/MPS) при оптимальном давлении и концентрациях реагентов, описана в [10]. Наличие диспрозия в структуре мезопористого силикагеля подтверждено методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Модифицирование допированного диспрозием мезоструктурированного силикагеля Dy/MPS никелем, медью и серебром проводили по следующей методике: навеску образца Dy/MPS помещали в водно-спиртовой раствор соответствующей соли и перемешивали в течение 2 ч. Раствор испаряли, и образцы MPS с никелем и медью подвергали температурной обработке в муфельной печи в токе водорода в течение 5 ч для восстановления металлов. Серебро восстанавливали путем термического разложения нитрата серебра в муфельной печи при 500°С. Наличие и идентификацию никеля, меди и серебра в образцах катализаторов осуществляли методом рентгенофлуоресцентного анализа (рис. 1а,б). Количественное содержание никеля, меди и серебра в образцах мезопористого кремнезема определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой; массовое содержание никеля, меди и серебра составляло ~7%, диспрозия — 1.3%. Результаты исследования образца Dy-Ni/MPS физико-химическими методами приведены в [10].

Рентгеноструктурный анализ синтезированных структур мезопористых силикагелей и идентификацию фазы никеля и серебра проводили с использованием дифрактометра Rigaku Miniflex 600 (Япония), оборудованного детектором с графитовым монохроматором и медным антикатодом, Си K_{α} -излучением ($\lambda = 1.54187$ Å) (рис. 1в). Характеристический пик в малоугловой области свидетельствует о наличии в структуре упорядоченной системы мезопор, соответствующей фазе типа МСМ-41. Присутствие серебра в форме металлической фазы с гранецентрированной металлической решеткой подтверждается наличием на дифрактограмме образца Dy-Ag/MPS характерного рефлекса ($2\theta = 39^\circ$).

Размеры и форму частиц полученных мезопористых материалов исследовали с помощью метода электронной микроскопии с применением сканирующего электронного микроскопа Carl-Zeiss EVO 50 с энергодисперсионной приставкой X-Max 80 (рис. 2).

Результаты исследования показали, что частицы имеют сферическую форму, и их средний размер для образцов Dy-Ni/MPS, Dy-Cu/MPS и Dy-Ag/MPS составляет 100, 230 и 100 нм соответственно.

Текстурные характеристики образцов определялись методом адсорбции-десорбции азота на приборе Quantochrome Autosorb-1. Удельная площадь поверхности рассчитывалась методом БЭТ. Катализаторы Dy-Cu/MPS и Dy-Ag/MPS характеризуются следующими величинами площадей поверхности 33 и 208 м2г-1 соответственно.

Гидрирование ксилолов проводили в статическом режиме, в интервале температур 130-170°С при давлении водорода 3 атм, на оригинальной установке, позволяющей в режиме on-line ocyществлять анализ реакционной смеси [18]. Кинетические характеристики рассчитывали по данным, полученным с использованием метода газовой хроматографии. Масса катализатора В реакторе составляла 0.3 г. Реагенты вводили в реактор в токе водорода. Для получения чистого водорода использовали генератор 6.400 фирмы "Хроматэк". Расчет констант скорости проводили по уравнению реакции первого порядка, так как водород брали в избытке.

Из полученных экспериментальных данных определяли

константу скорости реакции:



Рис. 1. РФА-спектр для образцов Dy-Ag/MPS (а) и Dy-Cu/MPS (б); в – дифрактограмма для Dy-Ag/MPS.



Рис. 2. СЭМ фотографии для образцов Dy-Ni/MPS (а), Dy-Cu/MPS (б) и Dy-Ag/MPS (в). ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 4

2021



Рис. 3. Зависимости конверсии *о*-ксилола на катализаторах Cu/MPS (1) и Dy-Cu/MPS (2) от времени протекания реакции гидрирования (150°С, давление водорода 3 атм).

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_t},\tag{1}$$

где c_0 и c_t — концентрации реагентов в начальный и момент времени *t* от начала реакции соответственно;

 – конверсию (*K*, %) исходных реагентов рассчитывали по формуле:

$$K = \left(1 - \frac{c_t}{c_0}\right) \times 100.$$
 (2)

Для расчета селективности (*S*) гидрирования *n*-, *о*- *и м*-ксилолов использовали значения констант скорости компонентов смеси [19]:

$$S = \frac{k_{\text{цел.р}}}{\sum k_i} \times 100\%,$$
(3)

где $k_{\text{цел.р}}$ – константа скорости целевой реакции, $\sum k_i$ – сумма констант скоростей всех реакций.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее проведены исследования [10] каталитических свойств мезоструктурированных силикагелей, модифицированных никелем, без допирования и с допированием диспрозием, в реакциях гидрирования ароматических углеводородов, в том числе и ксилолов. Показано, что удельная поверхность образцов (S_{ул}), содержащих наночастицы никеля, изменяется незначительно при допировании диспрозием (для Ni/MPS значение $S_{y_{T}} =$ = 235 м²/г, для Dy-Ni/MPS – 215 м²/г). Установлено, что наличие диспрозия в сетке структурированного силикагеля увеличивает каталитическую активность катализатора. Проведены исследования кинетики гидрирования ксилолов на мезопористом силикагеле, модифицированном медью, не содержащим и содержащим диспрозий, в которых катализатор, содержащий диспрозий, показал большую эффективность в реакциях гидрирования ксилолов. На рис. 3 приведена конверсия о-ксилола на катализаторах. содержаших и не содержаших диспрозий. Аналогичные зависимости были получены для м-и п-ксилолов.

В настоящей работе проведено гидрирование ксилолов на мезопористых силикагелях, также допированных диспрозием, но модифицированных несколькими металлами в целях изучения влияния природы переходного металла на кинетические характеристики катализатора — эффективность и селективность.

Константы скорости реакций гидрирования ксилолов на всех исследуемых образцах катализаторов закономерно возрастают с увеличением температуры (табл. 1).

Наибольшей каталитической активностью в реакциях гидрирования m-, n-, и o-ксилолов обладает образец, модифицированный никелем (рис. 4). Например, для n-ксилола через 30 мин после начала реакции при 150°С значение конверсии на катализаторе Dy-Ni/MPS выше 95%, в то время как для образца Dy-Ag/MPS конверсия не превышает 70%, для Dy-Cu/MPS – не выше 60%.

Ксилол	<i>T</i> , °C	Dy-Ni/MPS	Dy-Cu/MPS	Dy-Ag/MPS
М-	130	0.0703	0.0107	0.0107
	150	0.1391	0.0138	0.0242
	170	0.2083	0.0145	0.0538
0-	130	0.0560	0.0077	0.0239
	150	0.1155	0.0080	0.0289
	170	0.1676	0.0084	0.0361
n-	130	0.1142	0.0191	0.0386
	150	0.1657	0.0214	0.0450
	170	0.2977	0.0236	0.0504

Таблица 1. Константы скоростей (k, мин⁻¹) реакции гидрирования ксилолов на катализаторах Dy-Ni/MPS, Dy-Cu/MPS и Dy-Ag/MPS



Puc. 4. Зависимости конверсии ксилолов от времени протекания реакции на катализаторах Dy-Ni/MPS (1), Dy-Cu/MPS (2) и Dy-Ag/MPS (3); температура 150°C, давление 3 атм.



Рис. 5. Зависимости конверсии m-(1), n-(2) и o-ксилолов (3) от времени протекания реакции на катализаторах Dy-Cu/MPS (a) и Dy-Ag/MPS (6); температура 170°C, давление 3 атм.

При 170°С на катализаторе Dy-Cu/MPS через 45 мин от начала реакции конверсия n-ксилола значительно выше, чем m- и o-ксилолов, но полной конверсии за это время не происходит. На катализаторе Dy-Ag/MPS конверсия m- и n-ксилолов через 30 мин протекания реакции практически одинакова и несколько выше, чем для o-ксилола (рис. 5).

Установлено, что исследуемые катализаторы проявляют высокую селективность для n-ксилола при всех рабочих температурах, но наиболее ярко это проявляется при 130°С (рис. 6). На катализа-

торе Dy-Cu/MPS также наблюдается высокая селективность для *n*-ксилола и при температуре 170°С.

Установлено также, что катализатор Dy-Ag/MPS характеризуется низкой селективностью к *м*-ксилолу при 130°С, что позволяет выделить *м*-ксилол из смеси ксилолов при гидрировании их на этом катализаторе (рис. 6).

Исследования показали, что при гидрировании *м*-, *о*- и *n*-ксилолов на катализаторе Dy-Ag/MPS температура реакции значительно влияет на его селективность по отношению ко всем



Рис. 6. Зависимость селективности гидрирования ксилолов на катализаторах Dy-Ni/MPS, Dy-Cu/MPS и Dy-Ag/MPS при различных температурах проведения реакции.



Рис. 7. Значения селективности и конверсии ксилолов при различных температурах на исследуемых катализаторах.

этим изомерам, тогда как на других исследуемых катализаторах это влияние меньше (рис. 7). Наилучшей селективностью по отношению к *n*-ксилолу характеризуется Dy-Ag/MPS: при конверсии этого изомера 65% селективность составляет ~55%. На Dy-Cu/MPS конверсия *n*-ксилола составляет ~60% при селективности катализатора, равной 50%. Конверсия *n*-ксилола на Dy-Ni/MPS приближается к 90%-ной при селективности катализатора ~45%.

Катализатор Dy-Cu/MPS характеризуется самыми низкими показателями селективности и конверсии по отношению к *о*-ксилолу – конверсия этого изомера не превышает 30% при всех температурах реакции, селективность – 20%. На катализаторе Dy-Ni/MPS конверсии *о*- и *м*-ксилолов высокие и достигают 80%, но при этом значения селективности не превышают 35%. Катализатор Dy-Ag/MPS обеспечивает достаточно высокую конверсию *м*-ксилола (~75%) при селективности ~40%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы кинетические характеристики катализаторов в реакциях гидрирования ксилолов на основе мезоструктурированных силикагелей, лопированных лиспрозием, а также влияние на эти характеристики различных переходных металлов – никеля (Dy-Ni/MPS), меди (Dy-Cu/MPS) и серебра (Dy-Ag/MPS) – в качестве модификаторов. Установлено, что из синтезированных катализаторов наибольшей активностью в реакции гидрирования *м*-, *n*- и *о*-ксилолов обладает образец, модифицированный никелем. В большей степени температура реакции влияет на селективность при гидрировании на катализаторе, модифицированном серебром; селективность для образцов мезопористых силикагелей, модифицированных медью и никелем, меняется незначительно. Показано, что катализатор Dv-Ag/MPS при 130°C обладает низкой селективностью к м-ксилолу, вследствие чего при гидрировании смеси ксилолов на этом катализаторе можно вылелять м-ксилол.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта БРИКС № 19-53-80033, государственного гранта № FSSS-2020-0016 и Аспирантского гранта РФФИ № 19-33-90207.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Al-Fatesh A.S., Sadeq A., Atia H. et al. // Renewable Energy. 2019. V. 140. P. 658.

- 2. Boutros M., Moarbess G., Onfroy T., Launay F. // Comptes Rendus Chimie. 2018. V. 21. № 5. P. 514.
- Gong D., Guo Sh., Tang H. et al. // Appl. Surface Science. 2018. V. 434. P. 351.
- Wang Z., Yu S. // Catalysis Communications. 2016. V. 84. P. 108.
- 5. *Karnjanakom S., Suriya-umporn T., Bayu A. et al.* // Energy Conversion and Management. 2017. V. 142. P. 272.
- Costa J.A.S., de Jesus R.A., Dorst D.D. et al. // J. of Luminescence. 2017. V. 192. P. 1149
- 7. *Méndez F.J., Franco-López O.E., Bokhimi X. et al.* // Appl. Cat. B: Environmental. 2017. V. 219. P. 479.
- Cheng Z., Li J., Yang P., Zuo Sh. // Chinese J. Cat. 2018. V. 856. P. 39849.
- Han Y., Wen B., Zhu M. et al. //J. Rare Earths. 2018. V. 36. № 4. P. 367.
- 10. Shafigulin R.V., Filippova E.O., Shmelev A.A., Bulanova A.V. // Catalysis Letters. 2019. V. 149. P. 916.
- 11. Ambursa M.M., Sudarsanam P., Voon L.H. et al. // Fuel Processing Technology. 2017. V. 162. P. 87.
- Hajjami M., Cheraghi M. // Catalysis Letters. 2016. V. 146. P. 1099.
- Jibril B.Y., Ahmed S. // Catalysis Comm. 2006. V. 7. P. 990.
- 14. Deshmane V.G., Abrokwah R.Y., Kuila D. // International Journal of Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 1.
- 15. Zuo Sh. // Catalysis Comm. 2017. V. 94. P. 52.
- 16. Veisi H., Vafajoo S., Bahrami K., Mozafari B. // Catalysis Letters. 2018. V. 148. P. 2734.
- 17. Chen H. // Mol. Catalysis. 2017. V. 433. P. 346.
- Шафигулин Р.В., Филимонов Н.С., Филиппова Е.О. и др. // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. № 10. С. 1332.
- 19. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ "Академкнига", 2004. С. 61.

_____ ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА __ И КАТАЛИЗ ____

УДК 541. 572. 128

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕДЛЕННОГО ПЕРЕНОСА ПРОТОНОВ ОТ β-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРАЗИНОВ К ОРГАНИЧЕСКИМ ОСНОВАНИЯМ

© 2021 г. О. А. Петров^{а,*}

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

**e-mail: poa@isuct.ru* Поступила в редакцию 06.02.2020 г. После доработки 29.07.2020 г. Принята к публикации 06.10.2020 г.

Рассмотрены закономерности межмолекулярного переноса протонов от β-замещенных порфиразинов к диметилсульфоксиду, циклическим и ациклическим азотсодержащим основаниям в инертных растворителях. Установлены необычно низкие скорости процесса. Показано влияние кислотных свойств порфиразинового макроцикла, протоноакцепторной способности основания, а также диэлектрической проницаемости среды на кинетические параметры кислотно-основного взаимодействия. Обсуждены вопросы строения и устойчивости комплексов с переносом протонов порфиразинов.

Ключевые слова: порфиразины, кислотно-основное взаимодействие, перенос протона, комплексы с переносом протонов, реакционная способность, кинетика, азотсодержащие основания, диметилсульфоксид

DOI: 10.31857/S004445372104021X

Изучение физико-химических свойств порфиразиновых макроциклов (H₂PA) является предметом все более пристального внимания исследователей, поскольку наличие четких представлений о межмолекулярных взаимодействиях, протекающих с участием H₂PA, создает хорошую базу для использования результатов эксперимента в практических целях. В настоящее время порфиразины, благодаря разнообразным возможностям модификации их структуры, нашли применение в качестве жидкокристаллических, каталитических и сенсорных материалов, фотосенсибилизаторов синглетного кислорода, гасителей флуоресценции, нелинейной оптике и др. [1]. Расширить спектр полезных свойств этого класса соединений возможно при всестороннем изучении кислотно-основных взаимодействий, в которых Н₂РА проявляют ряд особенностей, не свойственных порфиринам [2].

Кислотные свойства β-замещенных порфиразинов

Под действием сильных оснований (гидроокись тетрабутиламмония) в среде диметилсульфоксида H_2PA подвергаются двухстадийной кислотной ионизации по внутрициклическим NH-связям, приводящей к образованию депротонированных дианионных форм [3]. При этом величины pK_{a1} и

pK_{a2} достаточно сильно зависят от сольватационных эффектов. Сравнение кислотных свойств порфиразинов в газовой фазе наиболее достоверно отражает взаимосвязь между протонодонорной способностью макроцикла и его строением, поскольку исключает влияние свойств среды [4].

Порфиразин (р $K_{a1} = 12.36$), благодаря наличию четырех мезо-атомов азота, обладает выраженными кислотными свойствами по NH-связям в отличие от порфина (р $K_{a1} = 22.35$). Введение в β-положения порфиразинового макроцикла электронодонорных заместителей приводит к увеличению р K_{a1} , а электроноакцепторных – к ее уменьшению. Для тетрабромпорфиразина (H₂PaBr₄) и тетрахлорпорфиразина (H₂PaCl₄) величины р*K*_{a1} равны 8.45 и 9.09 соответственно. Менее сильное влияние на кислотность молекулы оказывает фенильное замещение в порфиразине. Для октафенилпорфиразина ($H_2Pa(C_6H_5)_8$) величина р $K_{a1} = 10.36$. Дальнейший рост протонодонорной способности следует ожидать при введении в фенильные кольца H₂Pa(C₆H₅)₈ электроноакцепторных заместителей. Однако термодинамические данные кислотной ионизации для окта(*n*-бромфенил)порфиразина ($H_2Pa(C_6H_4Br)_8$), окта(*n*-нитрофенил)порфиразина $(H_2Pa(C_6H_4NO_2)_8),$ окта(м-трифторметилфенил)порфиразина

 $(H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8),$ гекса(*м*-трифторметилфенил)бензопор-фиразина ($H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6$)(C_4H_4))

и тетра(*м*-трифторметилфенил)дибензо-порфиразина $(H_2Pa(C_6H_4CF_3)_4)(C_4H_4)_2)$ отсутствуют.



 $\begin{aligned} R_1 &= H, R_2 = Br (H_2 PaBr_4); \\ R_1 &= H, R_2 = Cl (H_2 PaCl_4); \\ R_1 &= R_2 = C_6 H_4 Br (H_2 Pa(C_6 H_4 Br)_8); \\ R_1 &= R_2 = C_6 H_4 NO_2 (H_2 Pa(C_6 H_4 NO_2)_8); \\ R_1 &= R_2 = C_6 H_4 CF_3 (H_2 Pa(C_6 H_4 CF_3)_8) \end{aligned}$



 $(H_2Pa(C_6H_4CF_3)_4(C_4H_4)_2)$

Сведения о протонодонорной активности этих порфиразинов были получены при изучении их реакционной способности в процессах кислотноосновного взаимодействия с органическими основаниями, в качестве которых были взяты пиридин (Py), 2-метилпиридин (MePy), морфолин (Mor), бензиламин (BzNH₂), пиперидин (Pip), *н*-бутиламин (BuNH₂), *трет*-бутиламин (Bu'NH₂), диэтиламин (Et₂NH), триэтиламин (Et₃N), три-*н*-бутиламин (Bu₃N) и диметилсульфоксид (DMSO).

Спектральная картина кислотно-основного взаимодействия с участием β-замещенных порфиразинов

Взаимодействие порфиразинов с азотсодержащими основаниями и DMSO в инертном растворителе наблюдается только в условиях значительного избытка основания [5–15]. При этом спектральные изменения, сопровождающие реакцию, не зависят от его природы. Так, электронный спектр поглощения (ЭСП) H₂PaBr₄ в среде нейтрального бензола имеет в видимой области расщепленную Q-полосу с λ_{I} и λ_{II} при 643 и 577 нм соответственно (D_{2h} -симметрия π -хромофора молекулы). При введении в бензол добавок *трет*бутиламина с течением времени регистрируется уменьшение интенсивности Q_x - и Q_y -составляющих Q-полосы и одновременный рост интенсивности полосы поглощения с $\lambda = 607$ нм, характерной для D_{4h} -симметрии порфиразинового макроцикла (рис. 1, изменение I).

В системе бензол-DMSO спектральная картина не претерпевает существенных изменений. В ЭСП $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ в присутствии морфолина наблюдается уменьшение интенсивности Q_x - и Q_{v} -полос поглощения с $\lambda_{I} = 659$ и $\lambda_{II} = 594$ нм и одновременный рост полосы поглощения с $\lambda =$ = 632 нм (рис. 2, изменение 1). Аналогичная картина сохраняется для H_2PaCl_4 [9], $H_2Pa(C_6H_4Br)_8$ [8, 14] и H₂Pa(C₆H₄NO₂)₈ [8, 14]. Электронный спектр поглощения порфиразинов с различными заместителями в пиррольных кольцах как в бензоле, так и в системе бензол-DMSO также имеет в видимой области расщепленную Q-полосу с $\lambda_{I} = 690$, $\lambda_{II} = 636$, $\lambda_{III} = 585$ нм для $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ и $\lambda_{I} = 731$, $\lambda_{II} = 565$ нм для $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_4(C_4H_4)_2$. В присутствии азотсодержащих оснований интенсивность расщепленной Q-полосы уменьшается на фоне роста полос поглощения с $\lambda_{I} = 664$, $\lambda_{II} = 619$ и $\lambda_{I} = 711$, $\lambda_{II} = 590$ нм для $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ и $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_4(C_4H_4)_2$ соответственно (рис. 3, 4; изменение 1).

Происхождение Q-полосы и ее составляющих связано с $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронными переходами меж-



Рис. 1. Изменение ЭСП H_2 Ра Br_4 в присутствии *трет*бутиламина в течение 10 мин при 313 К и $C_{Bu'NH_2} = 1.20$ моль/л в бензоле [9].

ду высшими заполненными и низшими вакантными молекулярными орбиталями [16], которые в ходе кислотно-основного взаимодействия изменяются по энергии. Это приводит к изменению симметрии порфиразинового макроцикла от D_{2h} до D_{4h} [17]. Наблюдаемые спектральные изменения (рис. 1–4), указывающие на повышение симметрии молекулы от D_{2h} до D_{4h} , как и при образовании металлокомплексов [18, 19], свидетельствуют о том, что исследованные порфиразины в присутствии органических оснований проявляют свойства двухосновных NH-кислот и образуют комплексы с переносом протонов – H₂PA·2B.

Строение и устойчивость комплексов с переносом протонов В-замещенных порфиразинов

В комплексах H₂PA·2В протоны NH-групп, связанные с молекулами оснований и двумя внутрициклическими атомами азота располагаются над и под плоскостью макроцикла [20, 21], что обеспечивает соблюдение D_{4h} -симметрии π -хромофора молекулы (рис. 1-4). При этом в малополярном бензоле (хлорбензоле) перенос протонов от NH-кислоты к основанию, приводящий к образованию разделенных растворителем ионных пар с последующей их диссоциацией представляется маловероятным [22]. Кислотно-основное взаимодействие, скорее всего, ограничивается либо стадией образования Н-комплекса (Н-ассоциата I), либо ионного комплекса (ион-ионного ассоциата), представляющего собой Н-связанную ионную пару (II). По мере увеличения кислотных свойств макроцикла, а также протоноакцепторной способности основания и диэлектрической проницаемости среды следует ожидать смещение кислотно-основного равновесия (1) в сторону образования более полярной структуры:



Комплексы $H_2PA \cdot 2B$ в бензоле и системе бензол—DMSO подвергаются достаточно быстрому распаду с течением времени. В ЭСП регистрируется уменьшение интенсивности *Q*-полосы с $\lambda = 607$ нм для H_2PaBr_4 , $\lambda = 632$ нм для

 $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$, $\lambda_I = 664$ и $\lambda_{II} = 619$ нм для H_2 . Pa(C₆H₄CF₃)₆(C₄H₄), а также с $\lambda_I = 711$ и $\lambda_{II} = 590$ нм для $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_4(C_4H_4)_2$ (рис. 1–4, изменение 2). В случае H_2PaBr_4 низкоинтенсивная полоса поглощения с $\lambda = 490$ нм, свидетель-



Рис. 2. Изменение ЭСП H_2 Ра(C_6H_4 CF₃)₈ в присутствии морфолина в течение 30 мин при 323 К и $C_{Mor} = 10.90$ моль/л в системе бензол—5% DMSO [13].

ствующая о наличии продуктов полураспада макроцикла—дипиррометенов, не претерпевает существенных изменений. В ЭСП раствора она исчезает только ~120 ч. При этом процесс деструкции сопровождается первоначальным изменением синей окраски раствора до желтой с последующим обесцвечиванием.

Аналогичная картина наблюдается для H_2Pa-Cl_4 [9]. Для октафенилзамещенных порфиразинов с β -замещением и β , β -бензоаннелированием промежуточные продукты полураспада спектрально не регистрируются. Наблюдается изменение ярко-зеленой окраски раствора до бесцветной. Напротив, комплексы $H_2PaBr_4 \cdot 2DMSO$ [5], $H_2PaCl_4 \cdot 2DMSO$ [5] и $H_2Pa(C_6H_4NO_2)_8 \cdot 2DMSO$ [6] в системе DMSOхлорбензол обладают высокой кинетической устойчивостью. Их ЭСП не претерпевают изменений в течение ~38 ч при T = 328 К. Они достаточно легко вступают в реакции образования металлокомплексов порфиразинов с ацетатами натрия, магния, цинка, меди, кобальта и никеля [5, 6].

Кинетические особенности межмолекулярного переноса протонов β-замещенных порфиразинов

В зависимости от особенностей геометрического строения взаимодействующих молекул перенос протонов от порфиразинов к основаниям в бензоле (хлорбензоле) и системе бензол–DMSO может осуществляться по различным альтернативным механизмам.

Кислотно-основное взаимодействие H_2PaBr_4 с DMSO, циклическими (Ру, МеРу, Мог, Рір) и тре-



Рис. 3. Изменение ЭСП $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ в присутствии *н*-бутиламина в течение 90 мин при 338 К и $C_{BuNH_2} = 2.53$ моль/л в бензоле [11].

тичными ациклическими аминами (Et_3N , Bu_3N) в бензоле (хлорбензоле) [7, 23] описывается уравнением

$$-dC_{\rm H,PaBr_4}/d\tau = kC_{\rm H,PaBr_4}C_{\rm B},$$
 (2)

$$k = k_{\rm H}/C_{\rm B},\tag{3}$$



Рис. 4. Изменение ЭСП $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)_2$ в присутствии пиперидина в течение 210 мин при 328 К и $C_{Pip} = 2.54$ моль/л в системе бензол-5% DMSO [12].
где $k_{\rm H}$ — наблюдаемая константа скорости реакции, полученная методом электронной абсорбционной спектроскопии в интервале T = 298 - 328 К, k — истинная константа скорости реакции кислотно-основного взаимодействия.

Кинетические данные указывают на бимолекулярный характер лимитирующей стадии процесса, а повышение симметрии π -хромофора молекулы от D_{2h} до D_{4h} (рис. 1, изменение *I*) свидетельствуют о том, что перенос протонов от кислоты к основанию осуществляется в две стадии в соответствие со следующей схемой:

$$H_2PaBr_4 + B \xrightarrow{k_1} (HPaBr_4)^{-} \cdots (HB^{+}), \qquad (4)$$

$$(HPaBr_4)^{-}\cdots(HB^{+}) + B \xrightarrow{k_2} (PaBr_4)^{2-}\cdots(HB^{+})_2.$$
(5)

Молекула основания вступает во взаимодействие с одним из двух внутрициклических протонов NH-групп H₂PaBr₄ и осуществляет его вывод из плоскости макроцикла. При этом электронный спектр поглощения образующегося промежуточного комплекса – (HPaBr₄)^{-...}(HB⁺) должен иметь вид ЭСП H₂PaBr₄ по числу полос, но расшепление О-полосы должно уменьшаться за счет гипсохромного смещения ее длинноволновой компоненты Q_x [17]. Однако подобные спектральные изменения в условиях значительного избытка основания в ходе реакции не наблюдаются (рис. 1, изменение 1). Этот факт дает основание полагать, что образование спектрально не регистрируемого комплекса – (HPaBr₄)-...(HB⁺) происходит медленнее, чем $(PaBr_4)^{2-...}(HB^+)_2$, т.е. k_1 < k₂. Поскольку скорость кислотно-основного взаимодействия определяли по уменьшению оптической плотности раствора наиболее интенсивной полосы поглощения Q_x ($\lambda_1 = 643$ нм), то k_1 = *k*_н. Образующийся на стадии (5) комплекс с переносом протонов – $(PaBr_4)^{2-\dots}(HB^+)_2$ представляет собой H-связанную ионную пару (II). При этом не исключается, что она может находиться в равновесии (1) с Н-комплексом [22]. Аналогичный двухстадийный процесс реализуется при взаимодействии H₂PaCl₄ с DMSO, Ру, MePy, Mor, Pip, Et₃N и Bu₃N в бензоле (хлорбензоле) [7, 9, 23, 241.

Напротив, взаимодействие H_2PaBr_4 и H_2PaCl_4 с первичными и вторичными ациклическими аминами (BzNH₂, BuNH₂, Bu'NH₂, Et₂NH) в бензоле [7, 9, 24] описывается суммарным кинетическим уравнением третьего порядка

$$-dC_{\mathrm{H}_{2}\mathrm{PaBr}_{4}}/d\tau = kC_{\mathrm{H}_{2}\mathrm{PaBr}_{4}}C_{\mathrm{B}}^{2},$$
(6)

$$k = k_{\rm H}/C_{\rm B}^2. \tag{7}$$

В этом случае лимитирующей стадией является не тримолекулярный процесс, а бимолекулярное взаимодействие между галогензамещенными порфиразинами и Н-связанными димерными молекулами оснований, которые образуются за счет NH-связей одной и неподеленной электронной пары атома азота другой молекулы [25]:

$$\mathbf{B} + \mathbf{B} \xleftarrow{K_p} \mathbf{B} \cdots \mathbf{B},\tag{8}$$

$$H_2PaBr_4 + B\cdots B \xrightarrow{k_1} (PaBr_4)^{2-} \cdots (HB^+)_2, \qquad (9)$$

где $K_{\rm p}$ – равновесная константа димеризации.

Из-за отсутствия значений K_p для первичных и вторичных ациклических аминов в бензоле нельзя полностью исключить возможность протекания процесса в две стадии с $k_1 \approx k_2$ в соответствии со схемой (4), (5). Представляется вполне вероятным, что этот процесс является наиболее предпочтительным для аминов (Bu^tNH₂, Et₂NH), имеющих в своем составе объемные алкильные заместители, которые противодействуют процессу межмолекулярной ассоциации [25].

Для H₂Pa(C₆H₄CF₃)₈ [10, 13], H₂Pa(C₆H₄NO₂)₈ [8, 14], $H_2Pa(C_6H_4Br)_8$ [8, 14], $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ [11, 15] и H₂Pa(C₆H₄CF₃)₄(C₄H₄)₂ [12] схема механизма переноса протонов, согласно (9), не реализуется вследствие пространственных помех, создаваемых объемными заместителями в β-положениях порфиразинового макроцикла с одной стороны и димерными молекулами оснований – с другой. Реакция кислотно-основного взаимодействия описывается суммарным кинетическим уравнением второго порядка (2), а перенос протонов от кислоты к основанию осуществляется двухстадийно, согласно (4), (5). Следует однако отметить, что детальный механизм переноса протонов NH-групп β-замещенных порфиразинов к основанию представляется чрезвычайно сложным и требует дальнейшего углубленного изучения.

Порфиразины в отличие от порфиринов [2] вступают в кинетически контролируемые взаимодействия с основаниями, которые характеризуются необычно низкими значениями констант скорости и достаточно высокими значениями Е_а процесса (табл. 1-4), не свойственными для подавляющего большинства относительно простых жидкофазных кислотно-основных систем [22, 261. Причина этого явления связана с действием геометрической и электронной (поляризационной) составляющей порфиразинового макроцикла. Последняя способствует увеличению полярности NH-связей Н₂РА за счет электроноакцепторного влияния четырех мезо-атомов азота и заместителей, находящихся в β-положениях макроцикла. В результате этого создаются благоприятные условия для переноса протонов от кислоты к основанию. Напротив, геометрическая составляющая изменяется несимбатно электронной. Высокая конформационная жесткость аромати-

ПЕТРОВ

Порфиразин (H ₂ PA)	Основание (В)	$k_{\rm H}^{298} \times 10^4$, c ⁻¹	<i>k</i> ²⁹⁸ × 10 ² , л ² /(моль ² с)	$E_{ m a},$ кДж/моль
H ₂ PaBr ₄	Бензиламин	2.05	0.78	29
	<i>н</i> -Бутиламин	16.10	6.60	11
	<i>трет</i> -Бутиламин	0.20	0.07	18
	Диэтиламин	8.80	4.00	15
H ₂ PaCl ₄	Бензиламин	1.40	0.65	31
	<i>н</i> -Бутиламин	8.40	3.80	23
	<i>трет</i> -Бутиламин	0.16	0.09	28
	Диэтиламин	3.60	1.10	30

Таблица 1. Кинетические параметры кислотно-основного взаимодействия галогензамещенных порфиразинов с первичными и вторичными ациклическими аминами в бензоле [7, 9, 23]

Таблица 2. Кинетические параметры кислотно-основного взаимодействия галогензамещенных порфиразинов с циклическими и третичными ациклическими аминами в бензоле [7–11, 13, 23] и диметилсульфоксидом в хлор-бензоле [5]

Порфиразин (H ₂ PA)	Основание (В)	$k_{\rm H}^{298} \times 10^4, {\rm c}^{-1}$	<i>k</i> ²⁹⁸ × 10 ⁴ , л/(моль с)	$E_{ m a},$ кДж/моль
H ₂ PaBr ₄	Пиридин	2.00	0.23	69
	2-Метилпиридин	0.15	0.02	87
	Морфолин	9.00	72.00	26
	Пиперидин	21	2830	20
	Триэтиламин	3.22	0.24	46
	Три- <i>н</i> -Бутиламин	0.09 0.09		26
	Диметилсульфоксид	1.63	0.35	24
H ₂ PaCl ₄	Пиридин	2.55	0.36	40
	2-Метилпиридин	0.35	0.04	49
	Морфолин	6.20	80.00	28
	Пиперидин	17	2280	23
	Триэтиламин	5.90	1.10	30
	Три- <i>н</i> -Бутиламин	0.24	0.23	24
	Диметилсульфоксид	1.33	0.53	26

ческой π -системы 16-членного макроцикла (C_8N_8) и наличие объемных заместителей в β -положениях пиррольных колец порфиразина способствует экранированию атомами и π -электронами внутрициклических протонов NH-групп. Это противодействует благоприятному контакту реакционных центров молекул—партнеров и вносит основной вклад в кинетику взаимодействия порфиразинов с основаниями.

Достаточно сильное влияние на кинетические параметры переноса протонов оказывает пространственное строение основания и его протоноакцепторная способность. Так, с увеличением pK_a^{298} -оснований скорость переноса протонов H_2PaBr_4 возрастает, а E_a процесса значительно уменьшается. Среди циклических оснований максимальной реакционной способностью обла-

дает пиперидин (р $K_a^{298} = 11.23$ [27]), который является сильным акцептором протона и имеет стерически доступный атом азота в составе молекулы [28]. Введение в пиперидиновый цикл гетероатома кислорода не влияет на пространственное строение амина, однако приводит к понижению р K_a^{298} на ~2.5 единицы [29]. В результате этого при переходе от пиперидина к морфолину (р $K_a^{298} = 8.50$ [27]), величина k^{298} уменьшается в ~39 раз на фоне незначительного роста E_a -процесса (табл. 2). Уменьшение р K_a^{298} -оснований на ~6 единиц в ряду Рір \rightarrow Мог \rightarrow Ру приводит к дальнейшему ингибированию переноса протона.

Порфиразин (H ₂ PA)	Основание (В)	$k_{\rm H}^{298} \times 10^5, {\rm c}^{-1}$	$k^{298} imes 10^{6},$ л/(моль с)	$E_{ m a},$ кДж/моль
$H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$	Морфолин	0.12	0.11	55
	Бензиламин	0.09	0.23	56
	Пиперидин	1.50	6.15	32
	<i>н</i> -Бутиламин	0.20	4.20	32
	<i>трет-</i> Бутиламин	0.05	0.43	50
$H_2Pa(C_6H_4NO_2)_8$	Морфолин	0.04	0.04	94
	Бензиламин	0.18	0.045	85
	Пиперидин	0.24	1.20	78
	<i>н</i> -Бутиламин	0.18	1.80	86
	<i>трет-</i> Бутиламин	0.20	0.80	94
$H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$	Пиперидин	0.17	0.55	64
	<i>н</i> -Бутиламин	0.30	0.60	61
$H_2Pa(C_6H_4Br)_8$	н-Бутиламин	0.11	0.16	92

Таблица 3. Кинетические параметры кислотно-основного взаимодействия β-замещенных порфиразинов с азотсодержащими основаниями в бензоле [8, 10, 11]

Таблица 4. Кинетические параметры кислотно-основного взаимодействия β-замещенных порфиразинов с азотсодержащими основаниями в системе бензол–диметилсульфоксид [12–15]

Порфиразин (H ₂ PA)	Основание (В)	DMSO,%	$k_{\rm H}^{298} \times 10^5, {\rm c}^{-1}$	$k^{298} imes 10^6,$ л/(моль с)	$E_{ m a},$ кДж/ моль
$H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$	Морфолин	0.5	5.60	25.50	32
	Пиперидин	0.5	43	177	22
	<i>н</i> -Бутиламин	0.5	67	252	23
$H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$	Морфолин	0.5	0.70	2.70	45
	Пиперидин	0.5	4.00	16.00	28
	<i>н</i> -Бутиламин	0.5	8.00	30.00	21
$H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)_2$	Морфолин	0.5		р-я не идет	
	Пиперидин	0.5	0.06	0.50	74
	<i>н</i> -Бутиламин	0.5	0.07	0.60	58
$H_2Pa(C_6H_4NO_2)_8$	н-Бутиламин	0.5	1.18	110	41
		1.25	848	54000	21
$H_2Pa(C_6H_4Br)_8$	н-Бутиламин	2.5	0.18	0.63	82
		7.5	0.70	3.16	80
		20	6.36	87.20	60
		30	120	31600	28
		40	370	99000	29
	Морфолин	50	0.20	6.00	24
	Бензиламин	50	0.25	15.30	35
	Диэтиламин	50	5.10	185	19
	Триэтиламин	50	0.37	18.90	32

Минимальная скорость наблюдаются при взаимодействии H_2PaBr_4 с 2-метилпиридином (р K_a^{298} =

= 6.00 [27]) вследствие более сильного, чем в пиридине (р $K_a^{298} = 5.23$ [27]) пространственного

экранирования неподеленной электронной пары азота метильной группой.

Аналогичная картина наблюдается при замене Et₃N (р K_{3}^{298} = 10.75 [27]) на близкий по основности Ви₃N (р K_a^{298} = 10.97 [27]) (табл. 2), а также BuNH₂ (р $K_a^{298} = 10.60$ [27]) на Et₂NH (р $K_a^{298} = 10.84$ [27]) (табл. 1). Необычно низкая реакционная способность три-*н*-бутиламина, как и 2-метилпиридина, связана с сильным экранированием алкильными группами атома азота, в результате чего контакт кислотного и основного центров молекул взаимодействующих оказывается затруднен. Наряду с увеличением числа и длины алкильных заместителей оптимальной пространственной ориентации кислотно-основных центров противодействует разветвление углеводородной цепи в амине. Так, скорости переноса протонов NH-групп от H₂PaBr₄ к BuNH₂ и Bu'NH₂ (р $K_a^{298} = 10.68$ [27]) различаются в ~94 раза (табл. 1). Диметилсульфоксид, несмотря на его менее выраженную протоноакцепторную способность по сравнению с азотсодержащими основаниями [29], по реакционной способности, судя по величинам k²⁹⁸ (табл. 2), близок к пиридину. Этот факт не является неожиданным, если принять во внимание, что атом кислорода в DMSO пространственно более доступен для протона [30], чем атом азота в Ру, который экранирован шестицентровой π -связью. В результате этого взаимодействие $H_2 PaBr_4$ с DMSO и Ру характеризуются близкими значениями k²⁹⁸, но сопровождается увеличением E_{a} процесса на 14 кДж/моль (табл. 2).

Замена атомов брома на хлор в порфиразине не оказывает значительного влияния на кинетические параметры переноса протонов (табл. 1, 2). Как известно, влияние атомов галогена на кислотные NH-центры передается с полуизолированных $C_{\beta} = C_{\beta}$ -связей по индуктивному (-I) эффекту и за счет эффекта n, π -сопряжения с макроциклом (+М-эффект). –І-Эффект при переходе от брома к хлору увеличивается, что способствует росту полярности NH-связей. Действие +М-эффекта, возрастая в том же порядке, напротив способствует уменьшению подвижности протонов NH-групп. В результате электронные эффекты атомов галогена нивелируют кислотность H_2PaBr_4 и H_2PaCl_4 и не проявляются в процессе кислотно-основного взаимодействия.

При переходе от H_2PaBr_4 и $H_2PaCl_4 \kappa \beta$ -фенилзамещенным порфиразинам перенос протонов существенно затрудняется. Так, $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ [10] и $H_2Pa(C_6H_4NO_2)_8$ [8] оказываются неактивными в реакции с основаниями, обладающими слабовыраженной протоноакцепторной способностью (Ру, MePy), а также с основаниями, име-

ющими сильно пространственно экранированный атом азота в амине (Et_2NH , Et_3N , Bu_3N). Heсмотря на структурную близость, $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ в отличие от $H_2Pa(C_6H_4NO_2)_8$ более легко вступает в кислотно-основное взаимодействие с Mor, $BzNH_2$, Pip и BuNH₂ в бензоле (табл. 3). Окта(nбромфенил)порфиразин в реакции с основаниями менее активен, чем $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ и H₂Pa(C₆H₄NO₂)₈. Из всех изученных оснований он вступает во взаимодействие только с н-бутиламином (табл. 3). При этом скорость переноса протонов NH-групп от $H_2Pa(C_6H_4Br)_8$ и $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ к BuNH₂, судя по величинам k^{298} , различается в ~26 раз, а в случае с $H_2Pa(C_6H_4NO_2)_8$ в ~10 раз (табл. 3). По реакционной способности $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6)(C_4H_4)$ занимает промежуточное положение между $H_2Pa(C_6H_4NO_2)_8$ И $H_2Pa(C_6H_4Br)_8$. При переходе от $H_2Pa(C_6H_4NO_2)_8$ $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ K И ОТ $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$ к $H_2Pa(C_6H_4Br)_8$ скорость кислотно-основного взаимодействия с BuNH₂ в бензоле уменьшается в 3 и ~4 раза соответственно (табл. 3). Среди всех изученных порфиразинов минимальной реакционной способностью обладает $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_4)(C_4H_4)_2$. В отличие от $H_2Pa(C_6H_4Br)_8$ он не вступает в реакцию переноса протонов к н-бутиламину и более сильному основанию – пиперидину в бензоле [12]. Следовательно, наряду с уменьшением протоноакцепторной способности азотсодержащего основания и/или с увеличением пространственного экранирования атома азота в амине перенос протонов NH-групп от Н₂РА в бензоле существенно затрудняется с увеличением пространственного экранирования реакционного центра в макроцикле и/или с уменьшением кислотных свойств порфиразинов в ряду: $H_2PaCl_4 \approx H_2PaBr_4 \rightarrow H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8 \rightarrow$ $\rightarrow H_2 Pa(C_6H_4NO_2)_8 \rightarrow H_2 Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4) \rightarrow H_2 Pa(C_6H_4Br)_8 \rightarrow H_2 Pa(C_6H_4CF_3)_4(C_4H_4)_2.$

Кроме протонодонорной и протоноакцепторной способности взаимодействующих молекул перенос протонов от кислоты к основанию сильно зависит от полярности среды, которая определяется его диэлектрической проницаемостью (ε). Среда с более высоким значением є способствует более быстрому образованию продукта кислотноосновного взаимодействия, увеличивая благодаря этому его концентрацию, а значит и скорость реакции [25]. При переходе от бензола к системе бензол – 5% DMSO скорость переноса протонов от $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ к морфолину, пиперидину и *н*-бутиламину, судя по величинам k^{298} , значительно возрастает на фоне уменьшения E_a -процесса (табл. 3, 4). При концентрации DMSO в бензоле в количестве более 0.5% реакция между $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ и Mor (BuNH₂, Pip) проходит практически мгновенно.

Аналогичное изменение величин k^{298} и E_{a} от полярности среды наблюдается при взаимодействии $H_2Pa(C_6H_4NO_2)_8$ и $H_2Pa(C_6H_4Br)_8$ с *н*-бутиламином (табл. 4). При концентрации DMSO в бензоле в количестве 2.5 и 50% для $H_2Pa(C_6H_4$ - NO_{2} [14] и $H_{2}Pa(C_{6}H_{4}Br)_{8}$ [14] соответственно константа скорости реакции резко возрастает причем так, что ее значение уже невозможно измерить обычными кинетическими методами. Напротив, в системе бензол – 50% DMSO реакция $H_2Pa(C_6H_4Br)_8$ с Mor (p $K_a^{298} = 8.50$ [27]) и BzNH₂ (р $K_{\rm a}^{298}$ = 9.34 [27]) характеризуется достаточно низкими значениями констант скорости вследствие их пониженной протоноакцепторной способности по сравнению с $BuNH_2$ (р $K_a^{298} = 10.60$ [27]). Как и следовало ожидать, увеличение р K_a^{298} оснований на ~2 единицы в ряду Mor \rightarrow BzNH₂ \rightarrow \rightarrow Et₂NH приводит к росту величин k^{298} в ~30 раз (табл. 4). При этом замена Et_2NH (р $K_a^{298} = 10.84$ [27]) на близкий по основности Et_3N (р K_a^{298} = = 10.75 [27]) существенно затрудняет кислотноосновное взаимодействие (табл. 4) вследствие менее благоприятной стерической доступности неподеленной электронной пары атома азота в амине. В системе бензол-5% DMSO перенос протонов H₂Pa(C₆H₄CF₃)₈ к основаниям, обладающим слабовыраженной протоноакцепторной способностью (Pv. MePv) или имеющим в своем составе пространственно экранированный атом азота (Et_2NH, Et_3N) не происходит [27].

Бензоаннелирование в порфиразиновом макроцикле также затрудняет перенос протона вследствие уменьшения кислотных свойств молекулы. В ряду $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8 \rightarrow H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4) \rightarrow$ $\rightarrow H_2Pa(C_6H_4CF_3)_4(C_4H_4)_2$ скорость переноса протонов к Рір и BuNH₂ в системе бензол-5% DMSO уменьшается в 354 и 420 раз соответственно, а E_a процесса возрастает (табл. 4).

Следовательно, если молекулы-партнеры обладают слабовыраженными протонодонорными и/или протоноакцепторными свойствами и имеют при этом пространственно-экранированный реакционный центр, то увеличение диэлектрической проницаемости среды не играет ключевой роли в процессе преноса протонов от β-замещенных порфиразинов к органическим основаниям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Novakova V., Donzello P.A., Ercolani C. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 361. № 4. P. 1.
- 2. *Березин Д.Б.* Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: Красанд, 2010. 424 с.

- 3. Успихи химии порфиринов / Под ред. О.А. Голубчикова. НИИ Химии СПбГУ, 2001. Т. 3. 359 с.
- Stuzhin P.A. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2003. V. 7. № 12. P. 813.
- 5. *Петров О.А., Хелевина О.Г., Чижова Н.В. //* Координац. химия. 1997. Т. 23. № 2. С. 143.
- 6. *Петров О.А., Чижова Н.В., Карасева Н.А.* // Там же. 1999. Т. 25. № 6. С. 415.
- 7. *Петров О.А., Чижова Н.В.* // Там же. 1999. Т. 25. № 5. С. 393.
- 8. *Петров О.А.* // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1577.
- 9. *Петров О.А. //* Координац. химия. 2003. Т. 29. № 2. С. 144.
- Петров О.А., Кузмина Е.Л., Хелевина О.Г., Майзлиш В.Е. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 9. С. 1696.
- 11. *Петров О.А., Кузмина Е.Л. //* Там же. 2012. Т. 86. № 12. С. 1958.
- 12. Петров О.А. // Там же. 2015. Т. 89. № 2. С. 214.
- 13. *Петров О.А., Осипова Г.В., Аганичева К.А. //* Там же. 2020. Т. 94. № 1. С. 40.
- 14. *Петров О.А., Чижова Н.В., Осипова Г.В. //* Журн. общ. химии. 2009. Т. 79. Вып. 4. С. 676.
- 15. *Петров О.А.* // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 11. С. 1845.
- Toyota K., Hasegawa J., Nakatsuji H. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 250. № 5–6. P. 437.
- Stuzhin P., Khelevina O., Berezin B. // Phthalocyanines: Properties and Applications. N.Y.: VCH Publ. Inc., 1996. V. 4. P. 23.
- Stuzhin P.A., Ivanova S.S., Koifman O.I. et al. // Inorg. Chem. Com. 2014. V. 49. № 9. P. 72.
- 19. Vagin S.I., Hanack M. // Eur. J. Org. Chem. 2002. № 16. P. 2859.
- 20. Kokareva E.A., Petrov O.A., Khelevina O.G. // Macroheterocycles. 2009. V. 2. № 2. P. 157.
- Петров О.А., Аганичева К.А., Гамов Г.А., Киселев А.Н. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 9. С. 1379.
- Молекулярные взаимодействия / Под ред. Г. Ратайчака, У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1984. 599 с.
- 23. *Петров О.А., Березин Б.Д. //* Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 830.
- 24. Петров О.А., Хелевина О.Г., Чижова Н.В., Березин Б.Д. // Координац. химия. 1994. Т. 20. № 11. С. 876.
- 25. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 764 с.
- 26. Базилевский М.В., Венер М.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 1. С. 3.
- 27. CHC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by *William M. Haynes.* 2013. 2668 p.
- Anet F.A.L., Yavari I. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 2794.
- 29. Blackburne I.D., Katritzky A.R., Takeuchi. Y. // Accounts. Chem. Res. 1975. V. 8. № 9. P. 300.
- Получение и свойства органических соединений серы / Под ред. Л. И. Беленького. М.: Химия, 1999. 557 с.

_____ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ____ РАСТВОРОВ

УДК 544.35,537.86

ИЗЛУЧЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ В МИЛЛИМЕТРОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА И ИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. А. К. Лященко^{*a*,*}, А. Ю. Ефимов^{*a*}, В. С. Дуняшев^{*a*}

^а Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 119991 Москва, Россия

*e-mail: aklyas@mail.ru Поступила в редакцию 12.05.2020 г. После доработки 11.07.2020 г. Принята к публикации 13.07.2020 г.

С помощью высокочувствительного радиометра на частоте 61.2 ГГц изучены радиояркостные характеристики водных растворов неэлектролитов (формамида, диметилформамида, ацетамида, диметилацетамида) в широкой области концентраций при 298 К. Они сопоставлены с расчетными данными из диэлектрических спектров в миллиметровой (мм) области спектра. Показано хорошее согласие экспериментальных и расчетных радиояркостных параметров в начальной области концентраций, где преобладают гидратационные изменения воды в растворах (за исключением диметилацетамида). Установлено, что собственное излучение растворов растет с увеличением концентрации неэлектролита; влияние количества CH₃-групп в молекулах на радиояркостные характеристики неаддитивно вследствие различных эффектов полярных и неполярных групп молекул. Суммарный эффект может быть установлен на основе измерений собственного излучения растворов в мм-области спектра.

Ключевые слова: вода, растворы, неэлектролиты, излучение, радиометрический сигнал **DOI:** 10.31857/S0044453721040154

Как известно, дистанционный метод СВЧ-радиометрии широко применяется для измерения геофизических параметров поверхностных вод морей и океанов. Увеличение содержания солей в морской воде сильно изменяет ее диэлектрические и другие физико-химические характеристики, имеющие важное значение [1-3]. Наряду с СВЧ-радиометрией, высокочувствительный радиометр мм-диапазона может успешно применяться для исследования характеристик излучения и отражения воды и растворов разного состава в широкой области концентраций. Нами этот метод был применен в лабораторных условиях. Ранее такие исследования проводились только в отношении растворов электролитов [4-7]. В настоящей работе рассмотрены изменения параметров излучения растворов неэлектролитов и их связь с диэлектрическими характеристиками растворов СВЧ- и КВЧ-спектров. В качестве модельных систем выбраны растворы амидов карбоновых кислот гомологического ряда (формамид, ацетамид, диметилформамид и диметилацетамид). Представлялось важным рассмотреть, каким образом радиояркостные контрасты в миллиметровом диапазоне меняются при росте количества СН₃-групп в ряду неэлектролитов. Кроме того, водные растворы ацетамида, диметилацетамида и диметилформамида представляют характерный пример воздействия на воду полифункциональных молекул, у которых имеются как полярные, так и неполярные группы. Суммарное влияние полярных и неполярных групп молекул на состояние воды может быть установлено на основе измерений собственного излучения растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование образцов воды и растворов неэлектролитов проводилось с помощью высокочувствительного радиометра с фиксированной частотой 61.2 ГГц (ИРЭ РАН, Фрязино). Устройство радиометра и методика проведения измерений описаны ранее в работе [7]. Показания от прибора оцифровываются и передаются на ПК, где с помощью специальной программы ведутся запись и дальнейшая обработка сигнала. Запись сигнала осуществляется таким образом, что на результирующем графике по оси абсцисс откладывается время проведения измерений t (часы, минуты, секунды), а по оси ординат — радиофизический отклик U (напряжение на выходе радиометра, вольт). Градуировка шкалы прибора с ис-



Рис. 1. Сигналы излучения чистой воды (1) и 5.55 моль/кг раствора ацетамида (2).

пользованием эталонов подробно описана в [8]. Уровень сигнала от полированной металлической пластины, используемой для калибровки, принимается за нулевой. Таким образом, показания для медной пластины соответствуют минимальному значению, а минимальные показания прибора для воды и растворов неэлектролитов отвечают максимальному эффекту. В качестве примера участок зависимости U от t для парных измерений воды и раствора ацетамида приведен на рис. 1. Парные измерения U раствора и воды проводились с целью повышения точности и достоверности результатов эксперимента. Среднее значение этих величин далее использовалось для расчета $\Delta U = U_{\text{воды}} - U_{\text{раствора}}$. Пересчет величин ΔU в коэффициент излучения χ осуществлялся по уравнению калибровки:

$$\chi_{\text{раствора}} = \chi_{\text{воды}} + 10\Delta U.$$

Интенсивность собственного излучения раствора удобнее всего выражать через радиояркостную температуру $T_{\rm s}$. Для методики измерений, использованной в данной работе, выполняется соотношение [9]:

$$T_{\mathfrak{s}} = \chi T = (1 - R)T, \tag{1}$$

где *T* – термодинамическая температура (данные, приведенные в настоящей работе, относятся к T = 298 K), а R -коэффициент отражения по мощности. Значения ΔU , χ и $\Delta T_{g} = T_{g}$ (раствор) – T_{g} (H₂O), полученные методом радиометрии, представлены в табл. 1.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 4 2021

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Оптические и диэлектрические свойства веществ тесно связаны между собой. Коэффициент отражения по мощности R связан с комплексной диэлектрической проницаемостью ε^* по уравнению Френеля [4, 10]:

$$R(v) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon^* - 1}}{\sqrt{\varepsilon^* + 1}} \right|^2$$

Из величины *R*, используя соотношение (1), можно получить величины $\chi = 1 - R$, T_{g} и ΔT_{g} .

Комплексная диэлектрическая проницаемость ε^* определяется с помощью экспериментально измеряемых диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(v)$ и диэлектрических потерь $\varepsilon''(v)$:

$$\varepsilon^*(v) = \varepsilon'(v) - i\varepsilon''(v), \quad i = \sqrt{-1}.$$

Растворы неэлектролитов являются непроводящими системами, поэтому, в отличие от растворов электролитов, диэлектрические потери є" определяются только переориентацией дипольных молекул. Диэлектрические данные є' и є" в диапазоне частот 7–25 ГГц для водных растворов ацетамида [11, 12], формамида [13–15], диметилацетамида [13, 16], диметилформамида [13, 17, 18], были аппроксимированы функциями вида:

$$\varepsilon^*(v) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta \varepsilon}{1 + (i2\pi v\tau)^{1-\alpha}}$$

Параметры α , ε_s , ε_∞ , τ_d , зависят от состава раствора.

Далее полученные модели диэлектрических спектров были использованы для расчетов є' и є''

Таблица 1. Разность уровней напряжения ΔU , коэффициенты излучения χ и разность радиояркостных температур $\Delta T_{\rm s}$ растворов неэлектролитов, измеренные с помощью радиометра на частоте 61.2 ГГц

Система	Моляльность, моль/кг H ₂ O	∆ <i>U</i> , мВ	χ	$\Delta T_{\mathrm{g}}, \mathrm{K}$
H ₂ O	0	0	0.506	0
Н ₂ О/Форма-	0.62	0.7	0.513	2.1
мид	1.72	0.8	0.514	2.4
	2.92	1	0.516	3.0
	4.18	1.5	0.521	4.5
	6.17	1.6	0.522	4.8
	9.79	2.1	0.527	6.2
H ₂ O/Ацетамид	1.66	2	0.526	6.0
	2.77	3.8	0.544	11.3
	3.88	4.6	0.552	13.7
	5.55	7.7	0.583	22.9
	8.32	9.6	0.602	28.6
	11.09	12.1	0.627	36.1
	13.88	14.1	0.647	42.0
H ₂ O/Диметил-	0.39	4	0.546	6.3
ацетамид	1.48	4.6	0.552	13.7
	4.56	11.4	0.620	34.0
	6.17	15.3	0.659	45.6
	7.71	15.9	0.665	47.4
H ₂ O/Диметил-	0.88	8	0.586	6.55
формамид	2.41	9.7	0.603	28.9
	3.88	11.5	0.621	34.3
	4.99	12.8	0.634	38.1

Таблица 2. Диэлектрические и радиояркостные характеристики растворов на частоте 61.2 ГГц, полученные экстраполяцией диэлектрических данных в диапазоне частот 7–25 ГГц

Система	Моляль- ность, моль/кг Н ₂ О	ε'	ε"	χ	$\Delta T_{g},$ K
H ₂ O	0	11.63	21.05	0.506*	0
Н ₂ О/Формамид	0.62	11.26	20.70	0.507	0.3
	1.72	11.16	20.18	0.512	1.8
	2.92	10.98	20.20	0.511	1.5
	4.18	10.94	19.88	0.514	2.4
	6.17	10.69	19.21	0.520	4.2
	9.79	10.34	18.52	0.527	6.2
H ₂ O/Ацетамид	1.72	9.98	18.15	0.530	7.1
	2.92	9.29	16.46	0.548	12.5
	6.17	8.72	12.96	0.591	25.3
	9.79	7.93	10.43	0.630	36.9
	13.88	7.00	7.77	0.680	51.9
H ₂ O/Диметил-	0.39	11.15	19.54	0.517	3.3
ацетамид	1.48	9.27	14.92	0.566	17.9
	4.56	7.18	8.42	0.667	48.0
	6.17	6.52	6.54	0.708	60.2
	7.71	6.25	5.42	0.735	68.2
H ₂ O/Диметил-	0.88	9.80	17.72	0.535	8.6
формамид	2.41	7.59	12.74	0.594	26.2
	3.88	6.69	9.67	0.645	41.4
	4.99	6.85	9.22	0.653	43.8

* – значение взято из [5].

на частоте 61.2 ГГц. По приведенным выше формулам были получены R, χ и $T_{\rm g}$. Параметры ε' , ε'' , χ и $\Delta T_{\rm g}$ для рассматриваемых систем, рассчитанные из данных диэлектрических экспериментов, приведены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из табл. 1, собственное излучение растворов неэлектролитов растет при переходе от воды к раствору. С ростом концентрации неэлектролита растут коэффициенты излучения χ и полученные в эксперименте разности радиояркостных температур $\Delta T_{\rm s} = T_{\rm s}$ (раствор) – $T_{\rm s}$ (H₂O). Это также следует из расчетных данных (табл. 2). Таким образом, для всех изученных систем характерны однознаковые изменения радиояркостных параметров при переходе от воды к раствору. Это отличает их от растворов электролитов, где разнознаковые изменения могут быть связаны с наличием ионных потерь [4, 5]. В ряду неэлектро-

литов наблюдаются отличия гидрофобной и гидрофильной гидратации, причем с ростом количества неполярных групп в растворенной молекуле эффекты излучения и радиояркости растут. Заранее предсказать суммарные изменения не представляется возможным из-за наличия взаимовлияний полярных и неполярных групп молекул.

Были сопоставлены рассчитанные и измеренные радиояркостные параметры для всех изученных систем (рис. 2). Видно, что согласие реализуется для растворов формамида, ацетамида и диметилформамида в начальной области концентраций, где преобладают гидратационные изменения воды в растворах. Этот концентрационный интервал соответствует начальному участку зависимостей сравниваемых $\Delta T_{\rm s}$ систем (видно на рис. 2, где рассматриваемые зависимости линейны). Из рис. 2 следует, что для растворов диметилацетамида с ростом концентрации неэлектролита наблюдается расхождение рассчитанных и измеренных параметров ра-



Рис. 2. Разность радиояркостных температур раствор—вода по расчетным (а) и экспериментальным (б) данным на частоте 61.2 ГГц. Растворы: *1* – диметилформамид, *2* – диметилацетамид, *3* – ацетамид, *4* – формамид.

диояркости. Это может быть связано с разными вариантами расчетов и выбором диэлектрической модели спектра. Сопоставление диэлектрических характеристик растворов с радиояркостными позволяет анализировать и корректировать набор литературных данных СВЧ-диэлектрической спектроскопии, а также уточнять выбор релаксационной модели.

Радиометрия может успешно зарекомендовать себя как метод дистанционного экспресс-анализа изменений концентраций и свойств растворов с различными структурными эффектами гидрофильной и гидрофобной гидратации.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и при частичной поддержке РФФИ (грант № 19-03-00033а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Шутко А.М. СВЧ-радиометрия водной поверхности. М.: Наука, 1986. 188 с.
- 2. *Meissner T., Wentz F.J.* // IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 2004. V. 42. № 9. P. 1836. https://doi.org/10.1109/TGRS.2004.831888
- 3. Терехин Ю.В., Пустовойтенко В.В. // Исследование Земли из космоса. 1986. № 2. С. 16.
- 4. Засецкий А.Ю., Лященко А.К. Квазиоптический метод измерения комплексной диэлектрической проницаемости водных растворов электролитов в миллиметровом диапазоне длин волн и релаксационные характеристики растворов: Деп. ВИНИТИ 06.07.99. М., 1999. № 2181-В99. 62 с.
- 5. Лященко А.К., Ефимов А.Ю., Дуняшев В.С., Каратаева И.М. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 2.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 4 2021

C. 237.

https://doi.org/10.31857/S0044457X20020099

- 6. Лященко А.К., Каратаева И.М. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 1. С. 127. https://doi.org/10.7868/S0044457X1701010X
- 7. Лященко А.К., Каратаева И.М., Козьмин А.С., Бецкий О.В. // Докл. АН. 2015. Т. 462. № 5. С. 561. https://doi.org/10.7868/S0869565215170168
- Лященко А.К., Каратаева И.М., Дуняшев В.С. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 4. С. 552. https://doi.org/10.1134/S0044453719040204
- 9. Козьмин А.С. Низкоинтенсивное электромагнитное излучение миллиметрового диапазона воды и водных растворов. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Волгоград, 2011. 180 с.
- Lyashchenko A.K., Zasetsky A.Yu. // J. Mol. Liquids. 1998. V. 77. P. 61. https://doi.org/10.1016/S0167-7322(98)00068-3
- 11. *Ястремский В.С., Лященко А.К., Ястремский П.С. //* Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. № 4. С. 662.
- 12. Lyaschenko A.K., Lillev A.S., Khar'kin V.S. etc. // Mendeleev Commun. 1977. № 5. P. 207.
- 13. *Лилеев А.С.* Диэлектрическая релаксация и молекулярно-кинетическое состояние воды в растворах: Дисс. ... докт. хим. наук. М.: ИОНХ РАН, 2004. 276 с.
- Stockhausen M., Utzel H., Seitz E. // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1982. Bd. 133. S. 69.
- 15. Лященко А.К., Харькин В.С., Лилеев А.С., Гончаров В.С. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 8. С. 2256.
- 16. Лященко А.К., Лилеев А.С., Борина А.Ф. // Там же. 1998. Т. 72. № 10, с. 1863.
- 17. Лященко А.К., Лилеев А.С., Борина А.Ф. // Там же. 1999. Т. 73. № 8. С. 1382.
- Шахпаронов М.И., Галиярова Н.М. // В сб. Физика и физикохимия жидкостей.М.: Изд-во МГУ, 1980. Вып. 4. С. 75.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 544.034:544.032

КОМПЬЮТЕРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СИЛИЦЕНОВОГО КАНАЛА С ПОМОЩЬЮ ТРАНСПОРТА ИОНА Li⁺ В НЕМ

© 2021 г. А. Е. Галашев^{*a,b,**}, К. А. Иваничкина^{*a,b*}

^а Российская академия наук, Уральское отделение, Институт высокотемпературной электрохимии, 620137 Екатеринбург, Россия

^b Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия

*e-mail: galashev@ihte.uran.ru Поступила в редакцию 25.05.2020 г. После доработки 25.05.2020 г. Принята к публикации 10.06.2020 г.

Выполнено молекулярно-динамическое моделирование движения иона лития под действием электрического поля в силиценовом канале, находящемся на подложке Ag(111). Стенки силиценового канала образованы как совершенным силиценом, так и силиценом, заполненным вакансионными дефектами разного типа. Установлено, что площадь поверхности силицена при движении иона Li⁺ по силиценовому каналу, как правило, увеличивается. Показано, что при наличии в силицене моно- и бивакансий шероховатость его поверхности оказывается более низкой, чем в присутствии три- и гексавакансий, а также в случае совершенного силицена. Движущийся ион лития использован в качестве зонда для исследования структуры внутренних стенок канала. Вокруг местоположений иона в разные моменты времени построены многогранники Вороного; одна из главных особенностей полученных распределений элементов многогранников – укороченный спектр угловых размещений геометрических соседей с углами θ , образуемыми парами атомов Si и центром (вершиной угла) многогранника. Такой тип θ -спектра объяснен постоянным близким расположением иона Li⁺ к одному из образующих канал листов силицена.

Ключевые слова: литий, молекулярная динамика, многогранники Вороного, силицен, структура **DOI:** 10.31857/S0044453721040063

Большая теоретическая емкость (4200 мАч/г) ставит кремний в ряд самых перспективных анодных материалов для литий-ионных батарей (ЛИБ) [1]. В настоящее время самый распространенный анодный материал – графит, имеющий емкость 372 мАч/г. Однако в ходе процессов литирования и делитирования кремниевый анод повреждается, при этом контакт между активным материалом и токосъемником может исчезнуть, в результате чего батарея приходит в негодность [2]. Новый двумерный кремниевый материал – силицен – значительно лучше сопротивляется циклическим нагрузкам, связанным с интеркаляцией и деинтеркаляцией лития. Емкость двухслойного силицена (1384 мАч/г) меньше, чем у кристаллического кремния (с-Si), но все же заметно выше, чем у графита [3]. В перспективе можно ожидать использование в качестве материала анода многослойного силицена [4]. Многослойный силицен был получен путем крупномасштабного синтеза силицена за счет жидкого окисления и отшелушивания CaSi₂ [5]. С помощью просвечивающего электронного микроскопа (TEM), удалось показать, что силицен имеет несколько слоев, которые сохраняют исходную структуру даже после 1800 циклов зарядки.

Силицен впервые был получен на серебряной подложке, в настоящее время его чаще всего осаждают на подложку Ag(111) [6, 7]. Силицен имеет сильное взаимодействие с подложкой Аg(111) [8]. Энергия адгезии между ними составляет 0.585 эВ [9]. Полученный таким способом силицен оказывается гофрированным с величиной изгибов ~0.74 Å [10]. Для ослабления взаимодействия с серебряной подложкой в [7] между силиценом и подложкой создавался буферный слой из однослойного SiO₂. Высокие гофры в силицене и сильная связь с металлической подложкой снижают заполняемость силиценового канала литием [11, 12]. Состояние поверхности стенок канала имеет важное значение для проникновения иона Li⁺ в канал и его последующего перемещения по каналу в присутствии электрического поля. Характер перемещения иона влияет на заполняемость анодного силиценового канала литием, а, следовательно, на емкость анода и батареи в целом.

Цель настоящей работы — изучить структуру стенок силиценового канала при движении по этому каналу иона лития.

КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Двухслойный силицен с увеличенным зазором служил каналом для интеркалирования лития. Каждый лист силицена содержал 300 атомов. Атомы в нижнем слое силицена располагались точно под центром правильных шестиугольников, принадлежащих верхнему слою. Среднее расстояние между ближайшими атомами Si в одном и том же силиценовом листе составляло 0.233 нм. В качестве подложки использовались восемь кристаллических плоскостей ГЦК-решетки серебра. Как и в случае двухслойного силицена, порядок упаковки плоскостей Ag(111) определялся по типу АВАВ. Взаимодействие между атомами Si, находящимися в одном и том же листе силицена, осуществлялось с помощью потенциала Терсоффа [13]. Для описания взаимодействия между атомами металла в подложке использовался потенциал внедренного атома (ЕАМ) [14]. Перекрестные взаимодействия, в том числе взаимодействие между атомами Si, принадлежащими разным листам силицена, осуществлялись на основе применения потенциала Морзе [15-17]. Расчеты выполнялись при температуре 300 К. Атомы Ад взаимодействовали с атомами Si и ионом Li⁺, но не участвовали в тепловом движении. Это позволяет более точно отразить макроскопическую подложку Ag(111), так как в модели не используются периодические граничные условия (ПГУ). Неподвижность атомов Ад не вносит сколько-нибудь сильных искажений в результаты моделирования [8]. Отсутствие ПГУ позволяет проследить за нахождением иона Li⁺ в канале в ходе его дрейфа под действием электрического поля.

Элементарная ячейка силицена имела ромбическую форму и содержала 18 атомов, шесть из которых были подняты относительно базисной плоскости [18]. Листы силицена были ориентированы друг относительно друга так, чтобы выступы на их поверхности были направлены наружу. Расчеты были выполнены для зазора между листами силицена $h_g = 0.75$ нм. Такой зазор позволял производить заполнение силиценового канала литием и использовался для исследования интеркаляции/деинтеркаляции лития в канале на металлических подложках [1, 2, 19]. В настоящей работе начальное расстояние между нижним слоем силицена и верхним слоем подложки Ag(111) составляло 0.247 нм и соответствовало определен-

ному с помощью расчета DFT в [20]. Канал не имел материальных боковых стенок, но был окружен искусственным силовым барьером, затрудняющим выход атомов через боковые и задние поверхности [19].

Через вход (фронтальная поверхность) ион Li⁺ вводился в канал. Ион "втягивался" в канал благодаря приложенному электрическому полю, имеющему напряженность 10³ В/м. Время нахождения иона в канале составляло 150 пс или 1.5 млн временных шагов ($\Delta t = 0.1 \, \text{фc}$). Стенки канала были представлены либо листами идеального силицена, либо силицена, содержащего дефекты. Размер листа составлял 4.8 × 4.1 нм. Девять дефектов были примерно равномерно распределены на каждом из листов силицена. Дефектами служили моно-, би-, три- и гексавакансии. Движущийся ион Li⁺ использовался в качестве зонда для определения структуры внутренних стенок канала. Через каждые 10000 временных шагов (1 пс) вокруг центра иона строился многогранник Вороного (МВ). При этом геометрическими соседями иона служили атомы Si. Метод построения таких (гибридных) МВ описан в [21, 22].

В настоящей работе использован стандартный код LAMMPS для выполнения молекулярно-динамического (МД) моделирования [23]. Расчеты проводились на гибридном компьютере кластерного типа УРАН в ИММ УрО РАН с пиковой производительностью 216 Tflop/s и 1864 CPU.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Конфигурацию системы, полученную после 150 пс дрейфа иона Li⁺ по силиценовому каналу, отражает рис. 1. В этом случае каждый лист силицена содержал по девять бивакансий. Как видно из рисунка, как верхний, так и нижний лист силицена приобрели форму невысокого купола с выпуклостью, направленной вверх. Только отдельные атомы Si в том и другом листах получили значительные смещения, но лишь два из них практически оторвались от верхнего листа. Значительное искажение силиценовых листов связано не только с сильным взаимодействием с подложкой, но и с их относительно малым размером. Искажение формы листов по истечению 150 пс отразилось на площади S их поверхности. Почти для всех листов силицена площадь S увеличилась при движении иона Li⁺ по каналу. Исключение составил верхний лист силицена с моновакансиями, где наблюдали очень незначительное (0.3%) сокращение площади поверхности. Наибольшее



Рис. 1. Силиценовый канал на подложке Ag(111) в момент времени 150 пс (в течение всего этого времени ион Li⁺ находился в канале); каждый лист силицена содержит девять бивакансий.

увеличение S было установлено для нижних листов силицена с гексавакансиями (6.9%) и бивакансиями (6.3%).

Среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений профиля или шероховатость поверхности определялось как

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| z_i - \overline{z} \right|$$

где z_i — текущая z координата атома i, \overline{z} — среднее значение z координат n атомов.

Полученные значения шероховатости R_a для верхнего и нижнего листов силицена отражает рис. 2. Очевидно, что значение R_a листов определяется не только гофрированной формой силицена, но и их деформацией. В целом листы силицена, содержащие вакансионные дефекты, имеют более низкую шероховатость, чем листы совершенного силицена. Исключение составляют стенки канала, имеюшие тривакансии. Структура этих листов силицена была подвержена наибольшему разрушению. Более низкая шероховатость силиценовых листов с моно- и бивакансиями обусловлена снижением количества межатомных связей и большей податливостью, снимающей напряженное состояние, по сравнению с листами совершенного силицена. В результате глобальная деформация листов в этих случаях не столь велика. Появление оторванных от стенок канала атомов Si при наличии в листах тривакансий вызывает увеличение R_a . При наличии гексавакансий в

листах силицена разрыв значений шероховатости между нижним и верхним листом оказывается самым большим. Так как в среднем связи в этой структуре оказываются наиболее слабыми, то здесь наглядно проявляется сильное влияние подложки Ag(111) на состояние поверхности листов.

Рассчитанные угловые распределения ближайших геометрических соседей для каналов, имеющих стенки из совершенного и дефектного силицена, показаны на рис. 3. Основная особен-



Рис. 2. Шероховатость нижнего и верхнего листов силицена, относящаяся к моменту времени 150 пс; римские цифры обозначают тип дефектов в стенках канала.

Таблица 1. Площади верхнего и нижнего листов силицена (нм²) в начальный момент времени (I) и после 150 пс дрейфа иона лития (II)

Тип лефектор]	[II		
Типдефектов	верхний	нижний	верхний	нижний	
Совершенный	18.572	18.578	18.7	18.631	
Моновакансии	18.524	18.523	18.468	19.112	
Бивакансии	18.468	18.463	19.196	19.639	
Тривакансии	18.448	18.447	18.809	18.823	
Гексавакансии	18.013	18.326	18.996	19.589	

ность этих распределений — их укороченная протяженность. Ни одно из представленных здесь распределений не имеет значимых (не нулевых) значений при углах $\theta > 159^\circ$. Это может быть связано с тем обстоятельством, что "зонд", в качестве которого используется ион Li⁺, всегда находится вблизи какой-либо из стенок канала. В силу сильной деформации стенок канала и большой высоты силиценовых гофр все геометрические Si-соседи для иона Li⁺, дающие грани MB, преимущественно принадлежат тому же самому листу, к которому "прикрепился" ион. Другими словами, МВ, построенный для иона, может не иметь грани, образованной от атома Si, принадлежашего противоположному листу. В этом случае лишняя "грань" от атома Si противоположного листа отсекается от МВ двумя или большим числом граней, полученных от атомов Si, принадлежащих листу, удерживающему ион. Такое укороченное θ -распределение свойственно только для каналов, имеющих металлические подложки. Аналогичное построение θ -распределения для каналов, расположенных на графитовой подложке, дает угловое распределение, простирающееся до значения $\theta = 180^\circ$, так как ион может находиться в середине канала между листами силицена [24]. Алгезия силицена с графитовой подложкой много слабее, чем с металлическими подложками. Экспериментально установленная энергия адгезии между графеном и кремнием составляет 0.047 эВ [25].

Ненулевые значения распределения MB по числу граней (*n*-распределения) могут простираться от n = 9 до n = 25 (рис. 4). Наибольшее стандартное отклонение σ этого распределения наблюдается для канала, в стенках которого есть моновакансии, благодаря присутствию в *n*-спектре отличного от нуля значения при n = 25. Наименьшим значением σ обладает *n*-спектр, полученный для канала, стенки которого содержат гексавакансии. Для силиценового канала, имею-



Рис. 3. Угловые распределения ближайших геометрических соседей для силиценового канала, стенки которого содержат дефекты: І – моно-, ІІ – би-, ІІІ – три- и IV – гексавакансии; на заднюю координатную плоскость спроектировано соответствующее распределение для канала из совершенного силицена.

ГАЛАШЕВ, ИВАНИЧКИНА



Рис. 4. Распределение MB по числу граней для силиценового канала, стенки которого содержат дефекты: I – моно-, II – би-, III – три- и IV – гексавакансии; на заднюю координатную плоскость спроектировано соответствующее распределение для канала из совершенного силицена.



Рис. 5. Распределение граней МВ по числу сторон для силиценового канала, стенки которого содержат дефекты: I – моно-, II – би-, III – три- и IV – гексавакансии; на заднюю координатную плоскость спроектировано соответствующее распределение для канала из совершенного силицена.

щего совершенные стенки, величина σ меньше, чем для канала с моновакансиями, но больше, чем для каналов со всеми другими типами дефектов. Чаще всего максимум *n*-распределения приходится на $n^* = 16$. Однако, если стенки канала имеют моновакансии, значение $n^* = 14$, а при наличии в них бивакансий – $n^* = 17$.

Распределение граней МВ по числу *т* сторон отражает вероятности наблюдения *т*-членных циклических образований из центра МВ [26, 27], а максимумы этих распределений показывают наиболее вероятную вращательную симметрию рассматриваемой системы [28]. В представленном здесь методе исследования структуры канала т-членные циклические образования формируются за счет близкого контакта иона Li⁺ с атомами Si какого-либо из листов силицена (рис. 5). Следует отметить, что все без исключения полученные *т*-распределения имеют максимум при m = 4, т.е. чаще всего ион Li⁺ непосредственно контактировал с четырьмя атомами Si. Однако в случае стенок из совершенного силицена частота появления пятичленных образований также достаточно высока и только на 0.5% ниже, чем для образований с m = 4. Для силиценовых листов с вакансионными дефектами важность присутствия циклических образований с m = 5 снижается. Отставание от числа образований с m = 4 здесь может составлять от 25 до 46%. Очевидно, что наличие в листах силицена вакансионных дефектов приводит к снижению числа наиболее вероятных близких контактов между ионом Li⁺ и атомами Si.

Таким образом, исследование перемещения иона Li⁺ под действием электрического поля показало, что силиценовые стенки канала могут подвергаться значительной деформации, а в некоторых случаях и незначительному разрушению. Эти эффекты в основном появляются вследствие сильного влияния серебряной подложки на силиценовые листы (стенки канала). Это вместе с большой атомной массой серебра и его дороговизне по сравнению, например, с графитом, делает использование такого композита в качестве анодного материала для ЛИБ нецелесообразным. Высокая электропроводность серебра остается чуть ли не единственным положительным моментом при таком применении исследованного композитного материала. Возможно, что такой материал будет более перспективным для конструкций имплантируемой электроники [29, 30].

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2020-582/1 от 18.02.2020 (номер темы 0836-2020-0037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Galashev A.Y., Ivanichkina K.A.* // J. Electrochem. Soc. 2018. V. 165. P. A1788.
- 2. *Galashev A.Y., Ivanichkina K.A.* // ChemElectroChem. 2019. V. 6. P. 1525.
- 3. Галашев А.Е., Иваничкина К.А. // Журн. структур. химии. 2020. Т. 61. № 4. С. 691.
- Liu J.J., Yang Y., Lyu P.B. et al. // Adv. Mater. 2018.
 V. 30. P. 1800838.
- 5. *Tritsaris G.A., Kaxiras E., Meng S., Wang E.G.* // Nano Lett. 2013. V. 13. P. 2258.
- Aufray B., Kara A., Vizzini S.B. et al. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 183102.
- Du Y., Zhuang J., Wang J. et al.// Sci. Adv. 2016. V. 2. P. e1600067.
- 8. Галашев А.Е., Иваничкина К.А., Воробьев А.С., Рахманова О.Р. // ФТТ. 2017. Т. 59. С. 1218.
- Wei W., Dai Y., Huang B. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 18128.
- Kawahara K., Shirasawa T., Arafune R. et al. // Surf. Sci. 2014. V. 623. P. 25.
- Galashev A.Y., Ivanichkina K.A. // Phys. Lett. A 2017. V. 381. P. 3079.
- 12. *Galashev A.Y., Ivanichkina K.A.* // J. Electrochem. Soc. 2020. V. 167. P. 050510.
- *Tersoff J.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1989. V. 39. P. 5566.
- 14. Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. // Phys. Rev. B 1986. V. 33. P. 7983.
- 15. *Yu R., Zhai P., Li G., Liu L.* // J. Electron. Mater. 2012. V. 41. P. 1465.
- 16. *Chiang K.-N., Chou C.-Y., Wu C.-J. et al.* // ICCES 2009. V. 9. P. 130.
- 17. *Das S.K., Roy D., Sengupta S.* // J. Phys. F: Metal. Phys. 1977. V. 7. P. 5.
- Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Иваничкина К.А. // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. С. 914.
- Galashev A.Y., Ivanichkina K.A. // PCCP 2019. V. 21. P. 12310.
- Qin Z., Xu Z., Buehler M.J. // J. Appl. Mech. 2015. V. 82. P. 101003.
- 21. Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Чуканов В.Н. // Коллоидн. журн. 2005. Т. 67. С. 308.
- 22. Новрузов А.Н., Рахманова О.Р., Галашев А.Е. // Там же. 2008. Т. 70. С. 71.
- 23. Plimpton S. // J. Comp. Phys. 1995, V. 117. P. 1.
- 24. Галашев А.Е., Иваничкина К.А. // ФТТ. 2019. Т. 61. С. 365.
- 25. Zong Z., Chen C.-L., Dokmeci M.R., Wan K.-T. // J. Appl. Phys. 2010. V. 107. P. 026104.
- 26. Галашев А.Е. // Коллоидн. журн. 2014. Т. 76. С. 327.
- 27. Галашев А.Е. // ФММ. 2016. Т. 117. С. 258.
- 28. Галашев А.Е. // Хим. физика 2014. Т. 33. С. 32.
- 29. *Kim D.H., Viventi J., Amsden J.J. et al.* // Nat. Mater. 2010. V. 9. P. 511.
- 30. Stoykovich M.P., Song J.Z., Malyarchuk V. et al. // Nature 2008. V. 454(7205). P. 748.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.27+541.136/.136.88+541.138/.138.3

ПОРЯДОК СВЯЗИ КАК МЕРА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЗАМЕЩЕННЫХ СУЛЬФОЛАНОВ

© 2021 г. Э. М. Хамитов^{а,*}, Е. В. Кузьмина^а, Е. В. Карасева^а, В. С. Колосницын^а

^а Российская академия наук, Уфимский федеральный исследовательский центр, Уфимский институт химии,

Уфа, Россия

*e-mail: khamitovem@gmail.com Поступила в редакцию 29.04.2020 г. После доработки 29.04.2020 г. Принята к публикации 12.05.2020 г.

С целью оценки влияния заместителей на прочность связей в молекулах замещенных сульфоланов и их электрохимическую стабильность выполнено квантово-химическое исследование 35 структур: сульфолана, 4 моно- и 10 дифторозамещенных структур, по четыре структуры со следующими углеводородными радикалами в качестве заместителей: метил, этил, пропил, винил, аллил. Рассчитаны порядки связей для этих структур тремя методами: Wiberg (метод Вайберга), Mayer (метод Майера), Fuzzy (метод определения порядков связей для "нечетких" атомов).

Ключевые слова: DFT, порядок связей, сульфолан, замещенные сульфоланы, окислительная устойчивость, восстановительная устойчивость

DOI: 10.31857/S0044453721040129

Разработка литиевых и литий-ионных аккумуляторов, обладающих высокой удельной энергией и длительным сроком эксплуатации, - актуальная задача электрохимической энергетики [1]. Высокая плотность энергии в аккумуляторах может быть достигнута применением активных материалов с низким эквивалентным весом и высоким электродным потенциалом. Применение активных материалов с высокими электродными потенциалами требует использования электролитов с широким окном электрохимической устойчивости [2]. Сульфолан – перспективный растворитель для электролитов литиевых и литий-ионных аккумуляторов, поскольку он обладает высокими диэлектрической проницаемостью, температурой кипения и температурой вспышки. Электролитные системы на основе сульфолана имеют высокие окислительные потенциалы (>5.5 В) и представляют большой интерес для применения в высоковольтных литиевых и литий-ионных аккумуляторах [3-6].

Окислительная и восстановительная стабильность апротонных органических растворителей может быть улучшена путем введения в их молекулы заместителей различной природы. Из патента [7] следует, что в качестве заместителя в сульфолане чаще всего используют фтор, реже углеводородные радикалы. Поскольку синтез новых растворителей с различными заместителями и исследования их электрохимической стабильности представляет собой сложную и трудоемкую задачу, целесообразно использование методов вычислительной химии для предварительной оценки электрохимической стабильности (окислительной и восстановительной устойчивости) растворителей.

Окисление молекулы растворителя происходит путем удаления электрона с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), поэтому положение энергетического уровня ВЗМО обычно указывает на степень сложности удаления электрона и, следовательно, на высоту потенциала окисления. Эта простая корреляция может быть использована для поиска молекул с высокой окислительной стабильностью. Один из способов изменить уровень ВЗМО – введение функциональных групп в молекулы растворителей. Так, например, в работе [8] проведены квантово-химические расчеты производных сульфонов, где в качестве функциональных групп использовали фтор-, циано-, сложно эфирную и карбонатную группы. Наиболее интересны результаты расчетов авторов, показывающие, что две сильные электроноакцепторные группы, такие как - F и -CN, расположенные на концах линейной молекулы сульфона, могут значительно понизить энергию ВЗМО, тем самым затруднить отрыв электрона и привести к повышению окислительного потенциала, относительно незамещенного сульфона.

Наиболее используемыми численными характеристиками стабильности молекулы служат энергии граничных молекулярных орбиталей, а также вертикальный и адиабатический потенциалы ионизации. Эти численные характеристики могут быть получены в результате квантово-химических расчетов. Поскольку вертикальный потенциал ионизации рассчитывают без оптимизации геометрических параметров иона, т.е. без учета релаксации ионизированной частицы, его значение не дает точной оценки стабильности молекул. Более точную оценку стабильности молекул растворителей дает адиабатический потенциал ионизации, который рассчитывается с учетом релаксации иона. Большое различие между вертикальным и адиабатическим потенциалами ионизации, которое может достигать 1.8 В, указывает на важность учета релаксации частицы в процессе окисления. Существенное влияние эффекта релаксации на результаты вычислительной оценки потенциала ионизации было обнаружено при вычислении потенциалов восстановления [9].

Основная проблема при изучении свойств растворителей и реакций электрохимического окисления и восстановления вычислительными методами — размер модельной системы [10], т.е. количество частиц, которое необходимо учесть для адекватного описания системы. Увеличение размера модельной системы, с одной стороны, приводит к большей точности результатов расчетов, с другой стороны, существенно увеличивает время расчетов. Поэтому актуален поиск вычислительных методов оценки свойств растворителей, которые бы позволяли достаточно точно и быстро оценивать влияние заместителей на свойства молекул растворителей.

Известно, что порядок [11] и длина [12] связей коррелируют с их прочностью: чем выше порядок, тем короче связь и тем больше ее прочность. Соответственно данные о порядке связей можно использовать для оценки изменения прочности и длины связей, в особенности в схожих по строению молекулах. Такой подход ранее не был использован для оценки электрохимической устойчивости растворителей. Данный подход привленезначительным кателен благодаря вычислительным затратам. Для его реализации необходимо провести оптимизацию геометрических параметров молекулы растворителя квантово-химическим методом с последующим анализом порядков всех связей.

Существует несколько методов расчета порядков связей. Каждый из методов имеет свои ограничения и области применимости для описания того или иного типа молекул. Для небольших молекул с полярными связями хорошо подходят метод Вайберга (Wiberg bond order) [13] и метод "не-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 4 2021

четких" атомов (bond order for "fuzzy" atoms) [14], так как они мало зависимы от базисного набора, в отличие от довольно распространенного метода Майера (Mayer bond order) [15], и при этом могут описывать полярные связи. Данные методы анализа реализованы в программе Multiwfn [16].

В настоящей работе мы предприняли попытку использовать величину порядков связей в молекулах замещенных сульфоланов как меру их прочности и попытались найти оптимальный заместитель для повышения электрохимической устойчивости сульфолана.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты проводили с использованием программного пакета Gaussian09 [17]. Поиск равновесных геометрических параметров и расчет энергетических характеристик сульфолана и всех замещенных продуктов выполняли методом TPSS/cc-pVTZ [18, 19]. Все рассчитанные структуры являются стационарными точками на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), что доказано решением колебательной задачи. Для визуализации полученных данных использовали программы VMD [20]. Анализ волновых функций и расчет порядков связи методами Мейера, Вайберга и " Fuzzy" проводили в программном комплексе MultiWFN [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами были рассчитаны порядки связей как для моно-, так и для дизамещенных молекул сульфолана. Положения заместителей в молекуле сульфолана показаны на рис. 1. Слева изображены варианты монозамещенных производных, всего четыре структуры. Ввиду симметрии второго порядка в молекуле сульфолана, четырех вариантов достаточно для получения всех возможных комбинаций замещения в молекуле. Справа на рис. 1 изображены пары атомов и все возможные комбинации дизамещения в молекуле сульфолана, всего было рассмотрено 10 вариантов.

Влияние электроноакцепторных заместителей на порядки связей на примере монои дифторпроизводных сульфолана

В качестве электроноакцепторного заместителя был выбран фтор. На рис. 2 показаны результаты квантово-химических расчетов и анализа порядка связи O1–S2 в монофторпроизводных сульфолана. Слева представлены порядки связи, полученные тремя методами (Майера, нечетких атомов и Вайберга), а справа – их значения относительно незамещенного сульфолана.

При замещении первого атома водорода на атом фтора наибольшее значение порядка связи



Рис. 1. Позиции моно- (слева) и ди-(справа) замещения в молекуле сульфолана.



Рис. 2. Результаты расчетов порядка связи O1–S2 в ряду моно- и дифторпроизводных сульфолана. Справа показаны положения заместителей при наибольшем и наименьшем значении порядка связи O1–S2.

O1–S2 соответствует положению 14, наименьшее – 15. При замещении двух атомов водорода диапазон порядка связи увеличивается. Максимальное значение порядка связи наблюдается в положениях 9; 14, а наименьшее в 13; 15. Аналогичным образом были проанализированы остальные связи и было установлено, что все три метода оценки порядка связей дают аналогичные профили, поэтому далее будет упоминаться только метод "Fuzzy" или метод оценки порядка связи для "нечетких" атомов.

В табл. 1 приведены относительные изменения порядков связей в процентах. Установлено, что все варианты ввода фтора в молекулу сульфолана имеют отрицательные суммарные значения. Для связи O3–S2 в ряду монофторпроизводных максимальное значение порядка связи соответствует положению атома фтора в 15 позиции, минимальное — в 14. При добавлении второго атома фтора диапазон значений порядка связи увеличивается. Определены соответствующие экстремумы: минимум — при 9; 14, максимум — при 13; 15.

При оценке порядка связи C4–S2 (табл. 1) найдены следующие экстремумы: максимум в положении 14 и минимум в положении 15 для монофторпроизводных; максимум в положении 14; 15 и заметно выделяющийся минимум в положении 8; 14 для дифторпроизводных. Аналогичная ситуация наблюдается и для связи C7–S2 – найден выраженный минимум в положении 14; 15 для дифторзамещенных. Следует отметить, что ни один вариант замещения атомов водорода на атомы фтора в молекуле сульфолана не дает повышения порядка связи.

Связь	_	14	15	12	10	9; 14	8; 14	14; 15
O1-S2	0.00	0.83	-0.13	0.66	0.36	1.39	0.70	0.66
O3–S2	0.00	-0.45	0.75	-0.30	0.26	-0.32	0.70	0.47
C4–S2	0.00	2.13	-0.16	0.95	0.13	-9.85	-11.74	1.29
C7-S2	0.00	-11.39	-10.83	-1.11	-0.56	-11.72	-11.74	-21.74
C4–C5	0.00	-1.08	-0.37	-1.48	-0.73	-4.93	-4.60	-0.83
C5–C6	0.00	-0.41	-1.04	-5.02	-5.14	-1.36	-0.50	-0.72
C6-C7	0.00	-4.78	-4.24	-5.34	-6.12	-4.88	-4.60	-8.26
Сумма	0.00	-15.14	-16.01	-11.64	-11.79	-31.67	-31.78	-29.13
Связь	13; 15	12; 15	13; 14	11; 13	10; 13	12; 13	11; 12	диап.
O1-S2	-0.05	0.80	1.07	0.03	0.56	0.89	0.56	1.52
O1–S2 O3–S2	-0.05 1.06	0.80 0.40	1.07 0.00	0.03 0.97	0.56 0.56	0.89 0.07	0.56 0.57	1.52 1.51
01–S2 03–S2 C4–S2	-0.05 1.06 -0.17	0.80 0.40 0.39	1.07 0.00 1.60	0.03 0.97 -1.55	0.56 0.56 -0.09	0.89 0.07 0.69	0.56 0.57 -1.36	1.52 1.51 13.87
O1-S2 O3-S2 C4-S2 C7-S2	-0.05 1.06 -0.17 -10.66	0.80 0.40 0.39 -12.67	1.07 0.00 1.60 11.87	0.03 0.97 -1.55 -0.13	0.56 0.56 -0.09 -0.09	0.89 0.07 0.69 -1.39	0.56 0.57 -1.36 -1.36	1.52 1.51 13.87 21.74
O1-S2 O3-S2 C4-S2 C7-S2 C4-C5	-0.05 1.06 -0.17 -10.66 -1.34	0.80 0.40 0.39 -12.67 -1.47	1.07 0.00 1.60 -11.87 -1.66	$0.03 \\ 0.97 \\ -1.55 \\ -0.13 \\ -5.48$	0.56 0.56 -0.09 -0.09 -6.54	0.89 0.07 0.69 -1.39 -1.88	0.56 0.57 -1.36 -1.36 -5.02	1.52 1.51 13.87 21.74 6.54
01-S2 03-S2 C4-S2 C7-S2 C4-C5 C5-C6	-0.05 1.06 -0.17 -10.66 -1.34 -5.94	$\begin{array}{r} 0.80 \\ 0.40 \\ 0.39 \\ -12.67 \\ -1.47 \\ -4.85 \end{array}$	$ 1.07 \\ 0.00 \\ 1.60 \\ -11.87 \\ -1.66 \\ -5.30 $	$\begin{array}{r} 0.03 \\ 0.97 \\ -1.55 \\ -0.13 \\ -5.48 \\ -10.41 \end{array}$	$\begin{array}{r} 0.56 \\ 0.56 \\ -0.09 \\ -0.09 \\ -6.54 \\ -10.37 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.89 \\ 0.07 \\ 0.69 \\ -1.39 \\ -1.88 \\ -9.79 \end{array}$	$0.56 \\ 0.57 \\ -1.36 \\ -1.36 \\ -5.02 \\ -12.19$	1.52 1.51 13.87 21.74 6.54 12.19
O1-S2 O3-S2 C4-S2 C7-S2 C4-C5 C5-C6 C6-C7	$\begin{array}{r} -0.05\\ 1.06\\ -0.17\\ -10.66\\ -1.34\\ -5.94\\ -10.90\end{array}$	$\begin{array}{r} 0.80\\ 0.40\\ 0.39\\ -12.67\\ -1.47\\ -4.85\\ -11.30\end{array}$	$ \begin{array}{r} 1.07\\ 0.00\\ 1.60\\ -11.87\\ -1.66\\ -5.30\\ -10.85 \end{array} $	$\begin{array}{r} 0.03 \\ 0.97 \\ -1.55 \\ -0.13 \\ -5.48 \\ -10.41 \\ -7.17 \end{array}$	$\begin{array}{r} 0.56 \\ 0.56 \\ -0.09 \\ -0.09 \\ -6.54 \\ -10.37 \\ -6.54 \end{array}$	$\begin{array}{c} 0.89\\ 0.07\\ 0.69\\ -1.39\\ -1.88\\ -9.79\\ -10.94\end{array}$	$\begin{array}{r} 0.56 \\ 0.57 \\ -1.36 \\ -5.02 \\ -12.19 \\ -5.03 \end{array}$	1.52 1.51 13.87 21.74 6.54 12.19 11.30

Таблица 1. Изменение порядков связей (%) во фторзамещенных сульфоланах относительно незамещенной молекулы

При оценке порядка связи С4-С5 определены следующие экстремумы: минимум в положении 12 для монофторзамещенных, минимум в положении 10:13 для дифторзамещенных. Для связи С5-С6 (табл. 1) найдены следующие экстремумы: минимум в положении 10 для моно- и в положении 11; 12 для дизамещенных. В случае связи С6-С7 наблюдается аналогичная картина: найдены минимумы в положениях 10 и 12; 15 для моно- и дизамещенных соответственно. Повышения значений порядка всех связей С-С в молекуле сульфолана не наблюдается. Так, судя по суммам изменений порядков связей (табл. 1, нижняя стровведение фтора не делает ka) молекулу растворителя прочнее, а из величин диапазона изменения порядков связей (табл. 1, правый столбец) следует, что прочность связи увеличивается в ряду C-S < C-C < O=S.

Так как разность энергий граничных орбиталей используется для оценки величины электрохимического окна, была проведена проверка адекватности подхода оценки электрохимической стабильности с помощью порядков связей. Сопоставлены относительные величины порядков связей и разности энергий граничных орбиталей (E_{gap}), абсолютные значения которых были рассчитаны в данной работе. Наибольшая корреляция с различием энергий граничных орбиталей наблюдается у суммы порядков связей С–S. На рис. 3 приведена диаграмма, где представлена соответствующая зависимость. Коэффициент кор-

связи можно использовать для проведения оценки электрохимической стабильности.

Влияние электронодонорных заместителей на порядки связей на примере моноалкили моноалкенил производных сульфолана

реляции составляет 0.79. Таким образом, порядок

В качестве электронодонорных выбраны пять заместителей: метил, этил, пропил, винил и аллил. На данном этапе работы рассмотрены только монозамещенные структуры сульфолана. В табл. 2 приведены относительные порядки всех связей для всех вариантов монозамещенного сульфолана относительно незамещенной формы.

Практически все положения метилового заместителя в молекуле сульфолана приводят к понижению порядков связей. Наибольшее влияние введение заместителя оказывает на связи C-S. Для моноэтилпроизводных сульфолана общая тенденция аналогична монометилпроизводным, наибольший эффект понижения порядка связи наблюдается для связей C4-S2 и C7-S2. Для пропилпроизводных закономерность остается аналогичной предыдущим двум случаям. Для винилпроизводных сульфолана наименее чувствительными к замене атомов оказались связи O-S, а связи С-Ѕ и С-С ослабляются в равной мере. Заметного увеличения порядка связей не обнаружено. В ряду аллилпроизводных сульфолана закономерности схожи с наблюдаемыми для алкил-



Рис. 3. Корреляция разности энергий граничных орбиталей с порядком связи в ряду моно- и дифторпроизводных сульфолана.

производных: наименьшее изменение порядков связей наблюдается для связей O-S, а наибольшее — для связей C-S и C-C.

Так же, как и в случае введения электроноакцепторного заместителя, электронодонорные заместители не оказывают положительного эффекта (табл. 2, нижняя строка) на стабильность молекулы растворителя. Величины диапазонов изменения порядков связей в случае введения электронодонорных заместителей меньше по сравнению с электроноакцепторными заместителями, но ряд относительной прочности связей остается таким же, она уменьшается в ряду O=S > C-C > C-S (табл. 2, правый столбец).

Проведенные расчеты порядков связей показали, что самой слабой в молекуле сульфолана является связь C–S. Введение различных заместителей не позволяет существенно увеличить ее

Свазь		Мет					Эт	ил		Про	пил
Связв		8	11	13	15	8	11	13	15	8	11
O1–S2	0.00	-0.15	-0.01	-0.01	-0.04	-0.18	-0.03	-0.01	-0.01	-0.19	-0.06
O3–S2	0.00	-0.48	-0.18	-0.03	-0.59	-0.46	-0.23	-0.09	-0.88	-0.47	-0.17
C4–S2	0.00	-5.83	0.06	-0.05	0.29	-6.08	0.08	0.26	0.71	-6.06	-0.06
C7–S2	0.00	0.24	-0.10	0.16	-6.24	0.35	0.08	0.23	-6.19	0.31	0.14
C4–C5	0.00	-3.31	-4.12	-0.05	-0.11	-3.59	-4.51	-0.10	-0.15	-3.61	-4.58
C5–C6	0.00	0.11	-4.20	-3.95	-0.19	0.11	-4.29	-4.36	-0.42	0.12	-4.27
C6-C7	0.00	-0.18	-0.32	-4.24	-3.93	-0.18	-0.40	-4.38	-4.20	-0.16	-0.40
Сумма	0.00	-9.59	-8.86	-8.17	-10.81	-10.03	-9.29	-8.44	-11.14	-10.07	-9.40
Свазь	Про	пил	Винил				Аллил				Лиан
Связв	13	15	8	11	13	15	8	11	13	15	диан.
O1–S2	-0.07	-0.05	-0.02	-0.21	-0.05	-0.60	-0.35	0.03	-0.12	-0.02	0.63
O3–S2	-0.04	-0.88	-0.25	-0.04	0.09	-0.22	-0.60	-0.19	0.05	-0.68	0.97
C4–S2	0.11	0.59	-8.81	-0.33	-0.09	0.03	-6.19	0.08	-0.15	0.37	9.53
C7–S2	0.38	-6.26	-0.05	0.61	0.11	-5.12	1.34	0.00	0.38	-6.37	7.72
C4–C5	-0.07	-0.10	-4.37	-4.38	-0.13	-0.56	-3.64	-4.33	-0.13	-0.16	4.53
C5–C6	-4.34	-0.36	0.01	-6.28	-4.32	-0.63	0.02	-4.59	-4.30	-0.18	6.39
C6-C7	-4.42	-4.15	-0.09	-0.66	-6.02	-6.48	-0.58	-0.41	-4.58	-4.35	6.39
Сумма	-8.45	-11.22	-13.58	-11.29	-10.41	-13.58	-10.00	-9.41	-8.85	-11.38	

Таблица 2. Изменение порядков связей (%) в алкил- и алкенилзамещенных сульфоланах относительно незамещенной молекулы

прочность, в самом лучшем случае — при β-дизамещении водорода на фтор порядок связи С–S увеличивается всего на 2.5%, при этом суммарный эффект остается отрицательным. Замещение водорода фтором в молекуле сульфолана понижает порядок ближайших к фтору связей, но повышает порядок отдаленных связей. Наибольшее понижение порядка связи С–S на 21% наблюдается в случае двойного альфа-замещения, а наибольшее повышение на 2.5% — в случае бета-замещения.

Для связи O–S порядок повышается на 2–3%, если фтор не находится в той же плоскости над кольцом, и понижается на 2.5%, если находится. Для связи C–C происходит только понижение порядков ближайших связей как электронодонорными группами, так и электроноакцепторными максимум на 11-12% при двойном замещении на атом фтора. Углеводородные заместители понижают порядки связей на 4–6% при альфа-замещении и практически не влияют при бета-замещении.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении расчетов Ясько Андрею Сергеевичу.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № АААА-А20-120012090022-1 (В.С. Колосницын) и при финансовой поддержке РНФ (проект №17-73-20115) "Экспериментальные и теоретические исследования механизмов необратимых процессов в литий-серных аккумуляторах" (Э.М. Хамитов, Е.В. Кузьмина, Е.В. Карасева).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen S., Wen K., Fan J. et al. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. I.25. P. 11631. https://doi.org/10.1039/C8TA03358G
- Жоу Ж.-Ф., Куи К.-Л., Жан Х.-М. и др. // Электрохимия. 2017. Т. 4, С.399. https://doi.org/10.7868/S0424857017040144
- Shao N., Sun X.-G., Dai S. et al. // J. Phys. Chem. B. 2011. V. 115. I. 42. P. 12120. https://doi.org/10.1021/jp204401t
- Wu F., Zhou H., Bai Y. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. I. 27. P. 15098. https://doi.org/10.1021/acsami.5b04477
- Kolosnitsyn V.S., Sheina L.V., Mochalov S.E. // Russ. J. Electrochem. 2008. V. 44. I. 5. P. 575. https://doi.org/10.1134/S102319350805011X
- Sheina L.V., Kuz'mina E.V., Karaseva E.V. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. I. 9. P. 1427. https://doi.org/10.1134/S1070427218090045

- 7. *An Y-H., Yang D.K., Lee C-H. et al.* // Non-Aqueous Electrolyte Solution for Lithium Secondary Battery and Lithium Secondary Battery Comprising Same. 2012. EP2755272.
- Shao N., Sun X.-G., Dai S. et al. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. I. 10. P. 3235. https://doi.org/10.1021/jp211619y
- Borodin O., Olguin M., Spear C.E. et al. // Nanotechnology. 2015. V. 26. I. 35. P. 354003. https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/35/354003
- Borodin O., Ren X., Vatamanu J. // Acc. Chem. Res. 2017. V. 50. I. 12. P. 2886. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00486
- 11. Lu T., Chen F. // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. I. 14. P. 3100.

https://doi.org/10.1021/jp4010345

12. Jenkins H.O. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. V. 11. P. 3168.

https://doi.org/10.1021/ja01616a097

- 13. *Wiberg K.B.* // Tetrahedron. 1968. V. 24. I. 3. P. 1083. https://doi.org/10.1016/0040-4020(68)88057-3
- Mayer I., Salvador P. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 383.
 I. 3–4. P. 368. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.11.048
- 15. *Mayer I.* // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 97. I. 3. P. 270. https://doi.org/10.1016/0009-2614(83)80005-0
- 16. Lu T., Chen F. // J. Comp. Chem. 2012. V. 33. I. 5. P. 580.

https://doi.org/10.1002/jcc.22885

- 17. Gaussian 09. Revision C.01. 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, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Ivengar, 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, 2010.
- Tao J., Perdew J.P., Staroverov V.N. // Physical Review Letters. 2003. V. 91. I. 14. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.146401
- Woon D.E., Dunning T.H. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. I. 2. P. 1358.

https://doi.org/10.1063/1.464303

 Humphrey W., Dalke A., Schulten K. // J. Mol. Graphics. 1996. V. 14. I. 1. P. 33. https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5

_____ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ _____ И НАНОМАТЕРИАЛОВ _____

УДК 538.97;539.2

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ТЮ2

© 2021 г. Н. Х. Ибраев^{*a*,*}, Е. В. Селиверстова^{*a*,**}, А. Е. Садыкова^{*a*}, Т. М. Сериков^{*a*}

^а Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский университет им. академика Е.А. Букетова, Караганда, 100028, Казахстан

* e-mail: niazibrayev@mail.ru ** e-mail: genia_sv@mail.ru Поступила в редакцию 12.05.2020 г. После доработки 12.05.2020 г.

Принята к публикации 06.06.2020 г.

Изучено влияние примеси оксида графена на структурные, оптические, оптоэлектронные и фотовольтаические свойства TiO_2 . Показано, что при гидротермальном синтезе происходит образование нанокомпозитного материала, что было подтверждено данными электронной микроскопии и РФЭС-анализа. Установлено, что спектр поглощения нанокомпозита TiO_2 –ОГ сдвинут в длинноволновую область относительно спектра поглощения исходных компонентов. Как следует из данных о тушении люминесценции синтезированного материала, в композите рекомбинационные процессы фотогенерированных электронно-дырочных пар протекают с меньшей эффективностью по сравнению с чистым TiO_2 , что приводит к улучшению фотоэлектрических, фотовольтаических и электрофизических параметров нанокомпозитного материала TiO_2 –ОГ.

Ключевые слова: нанокомпозит, оксид графена, диоксид титана, структура, вольт-амперные характеристики, фотовольтаика

DOI: 10.31857/S0044453721040105

Благодаря своим электронным свойствам, высокой прозрачности, механическим характеристикам и большой удельной поверхности графен служит весьма привлекательным материалом для разработки графенсодержащих неорганических композитов. Для получения графена используется несколько методов, среди них наиболее популярен метод окисления графита, в результате которого образуется оксид графена (ОГ) – метод Хаммера (Hummer) [1, 2].

ОГ более удобен в технологическом использовании, нежели графен, поскольку образует стабильные дисперсии в воде и некоторых органических растворителях [3, 4]. Кроме того, его оптические, проводящие и химические свойства могут быть изменены путем восстановления оксида графена и изменением содержания кислородсодержащих групп, таких как функциональные карбоксильные, гидроксильные и эпоксидные группы [5, 6]. Также это дает возможность управления шириной запрещенной зоны оксида графена [7], что весьма актуально при его использовании в органической фотовольтаике, фотокатализе, электронике и оптоэлектронных устройствах, а также в комбинации с другими неорганическими материалами.

Например, нанокомпозитные структуры ОГполупроводник обладают улучшенными оптическими, фотокаталитическими и фотодетектируюшими свойствами по сравнению с исхолными материалами [5, 8, 9]. Среди наиболее используемых металлооксидных полупроводников можно отметить диоксид титана, который активно применяется в фотокатализе для разложения органических соединений и при генерации водородного топлива, а также в качестве активного материала для УФ-фотодетекторов [10, 11]. Не менее популярно и использование TiO₂ в фотовольтаических ячейках благодаря его химической стабильности. оптическим характеристикам и зонной структуре, совместимой со многими органическими красителями-сенсибилизаторами.

В настоящее время предпринимается множество усилий для повышения КПД органических солнечных ячеек. Основные пути решения данной проблемы – разработка новых материалов, а также улучшение эффективности фотопреобразования и зарядо-транспортных характеристик уже используемых компонентов. И графен с его производными может эффективно быть использован для этого.

В частности, в [12, 13] показано, что графеновые фотоаноды увеличивают фактор заполнения солнечных ячеек, но при этом уменьшается эффективность работы солнечных устройств. Кроме того, графеновые пленки также использованы в качестве электродов съема [14], при этом КПД полученных ячеек варьировался в пределах 0.5-7.5%. В работах [15–17] использованы пленки на основе смеси графена/оксида графена и диоксида титана в качестве фотоанода ячеек Гретцеля. Показано, что фотовольтаические параметры улучшаются, в основном, за счет изменения оптических характеристик полученных образцов, а также уменьшения рекомбинационных процессов в полупроводниковой пленке. Тем не менее, об использовании в солнечных ячейках нанокомпозитного материала, синтезированного гидротермальным способом, практически не сообщалось.

В данной работе показано, что благодаря гидротермальной реакции обеспечивается образование нанокомпозитного материала на основе оксида графена и TiO₂, который обладает улучшенными фотоэлектрическими и фотовольтаическими параметрами по сравнению с чистым TiO₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанокомпозит на основе ОГ и ТіО₂ синтезирован гидротермальным методом по методике работ [5, 9]. Для приготовления использованы ОГ (SL-GO, Cheaptubes) и TiO₂ (диаметр наночастиц ~21 нм, анатаз, 99.7%, Sigma Aldrich), деионизованная вода, очищенная при помощи системы очистки воды AquaMax), этанол (безводный). Все реагенты были аналитически чистыми и использовались без дополнительной очистки. Концентрация ОГ в нанокомпозите составляла 5 мас. % по отношению к TiO₂, поскольку ранее нами было показано, что при данных концентрациях регистрируется наибольшее увеличение зарядо-транспортных параметров и фотокаталической активности синтезированных нанокомпозитов [5].

Пленки TiO₂ или нанокомпозита наносили методом центрифугирования при скорости 1000 об/мин из этанольной пасты на поверхность стеклянных подложек, покрытых проводящим слоем FTO (Fluorine doped tin oxide coated glass slide, ~7 Ω /sq, Sigma Aldrich) для измерения опто-электронных параметров. Для проведения оптических измерений пленки были сформированы на кварцевых подложках.

Морфология поверхности и микроструктура полученных композитных материалов исследована на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Mira-3 и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100F (Jeol) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Структурные свойства синтезированных нанокомпозитов исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, XPS). Спектры РФЭС регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical) при энергии пропускания – 160 эВ (обзорный), 40 эВ (спектры высокого разрешения). Съемка проводилась с помощью источика Al K_{α} с нейтрализатором. Калибровка по Ti2 $p_{3/2}$ на 458.6 эВ. Для образца ОГ проводилась калибровка по линии O1s – 532.5 эВ.

Спектры поглощения и люминесценции были зарегистрированы с помощью спектрометров Cary-300 и Eclipse (Agilent) соответственно. Для проведения измерений образцы помещали в оптический криостат Optistat (Oxford Instr.). Оценку ширины запрещенной зоны проводили по методике работ [9, 18], путем построения касательной к краю полосы поглощения полупроводника и определения точки ее пересечения с осью абсцисс. Погрешность определения ширины запрещенной зоны составляет ±0.01 эВ.

Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) приготовленных образцов проводили с помощью потенциостата-гальваностата Elins P-20X (Elins) при облучении образцов светом ксеноновой лампы с мощностью 35 мВт/см².

Для подготовки и сборки солнечных ячеек использовали стеклянные подложки, покрытые слоем FTO. На поверхность FTO наносили блокинг-слой TiO₂ по методике, описанной в [19, 20]. Методом СЭМ измеряли толщину полученных пленок (10–12 мкм). Солнечные ячейки сенсибилизировали рутениевым красителем N719 (Sigma Aldrich). Далее отдельно готовили платиновые электроды на поверхности FTO. Платину наносили электролитическим методом из этанольного раствора H_2PtCl_6 (Sigma Aldrcih). На завершающей стадии производили сборку ячеек по стандартной методике, предложенной в работе [20].

Фотовольтаические параметры определяли при освещении ячеек светом ксеноновой лампы с мощностью излучения 100 мВт/см² на измерительном комплексе Cell Tester Model # CT50AAA (Photo Emission Tech., Inc., США). По полученным значениям напряжения холостого хода, тока короткого замыкания и фактора заполнения определяли значение КПД ячеек. Для анализа данных, полученных на импедансметре Z500-PRO, использовали программу ZView 3.2b и эквивалентную электрическую схему.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обзорные РФЭС-спектры исследованных образцов приведены на рис. 1. В спектрах наблюдаются линии углерода, кислорода и титана. Энергетическую калибровку спектров титансодержа-



Рис. 1. РФЭС-спектры ОГ, TiO_2 и нанокомпозита TiO_2 –ОГ.

щих образцов проводили по линии $Ti2p_{3/2}$. При такой калибровке наблюдаемое положение линии в спектре углерода, соответствующей С–Ссвязям в адсорбированном углеродсодержащем соединении, составляло ~285.0 эВ. Для всех образцов форма Ti2p РФЭС-спектров была практически идентична, что свидетельствует об одинаковом состоянии титана в образцах.

Из рис. 1 видно, что C1s спектры образцов $TiO_2 - O\Gamma$ нельзя описать суммой спектров TiO_2 и ОГ. При разложении спектров можно выделить два класса пиков – связанных с кислородсодержащими группами (в области 286.7 и 288.4 эВ) и различным состоянием атомов углерода. При этом одна компонента асимметричной формы соответствует спектру sp^2 -углерода (~284 эВ), а симметричные компоненты были использованы для описания других состояний. Наблюдаемая энергия связи *sp*²-углерода (~283.6 эВ) заметно меньше, чем типичная энергия связи (обычно ~284.3–284.5 эВ). Такой сдвиг может быть связан с дифференциальной зарядкой проводящих частиц *sp*²-углерода относительно непроводящей матрицы TiO₂. Авторами [21, 22] также указывается, что такой сдвиг свидетельствует о химическом связывании ОГ и ТіО₂. Кроме того, в спектре ТіО₂–ОГ плечо ~283.6 эВ более выражено, а также заметно уменьшена доля С-О- и С=О-связей, на что указывает уменьшение интегральных площадей этих спектров (табл. 1). Это свидетельствует о том, что в нанокомпозитном материале происходит восстановление оксида графена и доля *sp*²-углерода выше, что также подтверждается значениями площади кривых с максимумом на 283.6 эВ, которые равны 1.17 и 0.64 о.е. для ОГ и TiO_2 —OГ соответственно.

Полученные результаты согласуются с нашими данными [5, 9] структурного анализа, выполненного методом ИК-спектроскопии, а также с уменьшением кислородсодержащих связей. О1*s* спектры исследованных образцов, кроме ОГ, близки по форме (рис. 1). Основной вклад в эти спектры вносит оксид титана (узкая линия при 529.8 эВ), а также кислородные группы на поверхности (более широкие линии при ~531.1 и 533.0 эВ). Кислородные группы ОГ также вносят вклад в два последних состояния О1*s* РФЭСспектров образцов TiO₂—ГО. Связь С–О–Тi, которая образуется в результате реакции дегидратации между –OH на поверхности TiO₂ и –OH на листах ОГ, проявляется в улучшении зарядотранспортных свойств полупроводника, а также способствует уменьшению ширины запрещенной зоны TiO₂, что полезно для фотокатализа и солнечных батарей [20, 23].

СЭМ- и ПЭМ-изображения нанокомпозитного материала, а также СЭМ-изображения исходных компонентов показаны на рис. 2. Как видно, частицы диоксида титана склонны к агрегации. Оксид графена имеет слоистую структуру, которая образована отдельными листами. Листы оксида графена формируют "морщины" и складки. В нанокомпозите TiO_2 —ОГ листы ОГ "обволакивают" частицы TiO_2 .

Как видно из полученных данных, частицы полупроводника концентрируются вдоль складок листов ОГ. Это может быть связано с тем, что на таких участках сохраняется большое число кислородсодержащих групп, через которые происходит взаимодействие оксида графена и диоксида

Таблица 1. Значения интегральной площади кривых РФЭС-спектра кислородсодержащих групп в синтезированных образцах

Образец	С–О, 286.6 эВ	С=О, 288.4 эВ	О-Н/С-О, 532.5 эВ
TiO ₂	0.94	0.78	0.52
$TiO_2 - O\Gamma$	0.30	0.23	0.67
ΟΓ	1.95	0.94	2.06



Рис. 2. СЭМ- и ПЭМ- (крайнее справа) изображения TiO₂, ОГ и TiO₂-OГ.



Рис. 3. Нормированные спектры поглощения (а) и люминесценции (б) пленок на основе TiO₂, ОГ и TiO₂–ОГ.

титана [24]. Такой вывод также был подтвержден данными РФЭС-анализа (см. выше).

Измерения спектров поглощения показали, что композит TiO_2 —OГ позволяет поглощать гораздо больше света в видимой области спектра по сравнению с чистым диоксидом титана (рис. 3а).

При этом край полосы поглощения нанокомпозита батохромно сдвинут по отношению к полосе TiO_2 , что указывает на уменьшение ширины запрещенной зоны композитного материала. Ширина запрещенной зоны композита TiO_2 —OГ уменьшилась с 3.26 эВ (TiO_2) до 2.55 эВ (TiO_2 — OГ), что позволит поглощать такому материалу гораздо большее число фотонов и преобразовывать их в фототок.

Спектры люминесценции обычно широко используются для исследования эффективности генерации, транспорта и захвата носителей заряда, а также для изучения эволюции электронно-дырочных пар (ЭДП) в полупроводниках. После облучения полупроводника при рекомбинации ЭДП испускаются фотоны, энергия которых может быть ассоциирована с процессом дезактивации возбужденных состояний групп на поверхности или в объеме ТіО₂. Спектры свечения пленок ТіО₂ и ТіО₂-ОГ, измеренные при комнатной температуре при фотовозбуждении образцов светом с $\lambda = 330$ нм, показаны на рис. 36. Видно, что полосы свечения чистого полупроводника и нанокомпозита совпадают по форме. В спектре люминесценции можно выделить несколько максимумов. Самый интенсивный приходится на 380 нм, справа и слева от которого расположены менее интенсивные максимумы, проявляющиеся в виде плеча на 362 и 385 нм соответственно. На длинноволновом крыле спектра излучения также хорошо различимы низкоинтенсивные максимумы около 423 и 450 нм, связанные с ловушками на кислородных вакансиях с различной энергией. В ближнем ИК-диапазоне между 700 и 800 нм зарегистрирована полоса с максимумом ~750 нм, которая различными авторами ассоциируется со свечением рутильной формы диоксида титана [25, 26]. Свечение при ~360 нм связано с прямыми переходами зона-зона в полупроводнике [26], тогда как свечение при ~385 и 380 нм – результат непрямых переходов. В то же время в работе [25] указано, что это свечение связано со свечением



Рис. 4. Вольт-амперные характеристики TiO_2 (а) и $TiO_2-O\Gamma$ (б).

кристаллов TiO₂ в анатазной форме и имеет экситонную природу.

Фазовый состав образцов на основе используемого диоскида титана был подтвержден данными рентгенодифракционного анализа (XRD) TiO_2 и нанокомпозита TiO_2 –ОГ в работе [5]. Было показано, что наночастицы TiO_2 сохраняют структуру кристаллической решетки после процесса гидротермального синтеза. В XRD-спектре были зарегистрированы пики, характерные для кристаллических плоскостей TiO_2 в анатазной форме. Кроме того, в спектре проявлялись характерные дифракционные пики при 37.0 и 38.5°, которые относятся к граням (101) и (111) рутила TiO_2 .

Высокоэнергетическое и интенсивное свечение, наблюдаемое во всех образцах, можно отнести к излучательной рекомбинации автолокализованных экситонов в объеме анатазного TiO_2 . Как видно из рис. Зб, данное свечение в пленке на основе TiO_2 –OF заметно потушено – на ~25%. При этом интенсивность свечения в области 750 нм практически не изменилась. Поскольку толщина пленок была одинаковой и контролировалась как одинаковыми условиями нанесения пленки, так и по оптической плотности, то можно сделать предположение, что в композите рекомбинационные процессы фотогенерированных ЭДП будут протекать с меньшей эффективностью.

Для подтверждения данного предположения нами были изучены фотоэлектрические параметры пленок на основе TiO_2 и TiO_2 –ОГ. На рис. 4 показаны ВАХ исследуемых пленок. Видно, что фототоки, зарегистрированные без освещения образцов, значительно меньше, чем световые ВАХ. Так, для чистого полупроводника значение темнового тока равно 0.81 мкА при напряжении 30 В и 1 мкА при –30 В. Для образцов с добавлением ОГ, этот параметр принимает значения 3.5 и 2.3 мкА соответственно. При освещении значения фототока для обоих типов пленок увеличиваются. Для диоксида титана были зарегистрированы максимальные значения *I*, равные 1.90 и 1.24 мкА при прикладываемом напряжении +30 и -30 В соответственно.

При тех же условиях значения тока для нанокомпопозита составили соответственно 5.48 и 3.0 мкА. Значения генерируемого фототока I_{ϕ} , вычисленные по разности темновых и световых значений I, показаны в табл. 2.

Как видно из полученных данных, для обоих типов образцов регистрируются значительные темновые токи, которые, как известно, связаны с транспортом электронов в системе [27, 28]. Соответственно большие значения $I_{\text{темн}}$ для TiO₂–OГ, как было предположено выше, связаны с ростом числа электронов в нанокомпозите.

При оценке чувствительности *R* приготовленных пленок была использована формула $R = I_{\phi}/P$, где *P* — мощность падающего излучения. Из табл. 1 видно, что чувствительность композитных пленок на 80% выше, чем пленок из чистого TiO₂. Как указано в работах [5, 29], повышение фотоэлектрических параметров TiO₂—ОГ может быть связано как с улучшением зарядо-транспортных характеристик синтезированных пленок, так и с дополнительным переносом фотогенерированных электронов из ОГ в TiO₂. При этом кислородные вакансии на поверхности полупроводника действуют как пути для передачи электронов.

Таблица 2. Оптоэлектронные параметры пленок на основе TiO_2 и $TiO_2 - O\Gamma$

Образец	<i>I</i> _ф , мкА при +30 В	<i>I</i> _ф , мкА при −30 В	$\begin{array}{c} R \times 10^{-6}, \\ A/BT \end{array}$	$D^* \times 10^{-7},$ Джонс
TiO ₂	1.09	0.24	31	6.3
TiO ₂ –ΟΓ	1.98	1.3	56	6.2

	-	-		
Образец	<i>I</i> _{sc} , мА/см ²	<i>V</i> _{ос} , мВ	FF	КПД, %
TiO ₂	7.61	698.5	0.32	1.80
ТіО ₂ –ОГ 5 мас. %	2.98	609.0	0.61	1.12
ТіО ₂ –ОГ 1 мас. %	7.99	621.2	0.57	2.72
ТіО ₂ —ОГ 0.5 мас. %	6.34	612.7	0.53	2.09

Таблица 3. Фотовольтаические параметры солнечных ячеек на основе пленок TiO_2 и TiO_2 – $O\Gamma$

Таблица 4. Электротранспортные параметры солнечных ячеек на основе TiO_2 и TiO_2 – $O\Gamma$

Образцы	<i>R_k,</i> Ом	<i>R</i> _w , Ом	$k_{igapha,c^{-1}}$	τ _{эфф} , мс
TiO ₂	265.7	33.0	51.767	19.31
${\rm TiO_2-O\Gamma}0.5$ мас. %	509.1	47.3	37.283	26.82
ТіО ₂ –ОГ 1 мас. %	81.2	30.9	193.03	5.180
ТіО ₂ –ОГ 5 мас. %	142.9	33.0	372.74	2.683

Обозначения: R_k — сопротивление переноса заряда, связанное с рекомбинацией электрона и дырки, R_w — сопротивление электронному транспорту в пленке TiO₂—OГ, $k_{3\phi\phi}$ — эффективная скорость рекомбинации носителей заряда и $\tau_{3\phi\phi}$ — эффективное время жизни электрона.

Далее была оценена удельная детектирующая способность приготовленных образцов D^* , которая определяет способность устройства детектировать слабые световые сигналы и может быть определена из выражения [30, 31]:

$$D^* = \frac{RA^{1/2}}{\sqrt{2eI_{\text{TEMH}}}}$$

где R — чувствительность пленок, A — освещаемая площадь образца, e — заряд электрона по модулю, $I_{\text{темн}}$ — значение темнового тока при +30 В. Полученные значения равны для обоих типов пленок ~6 × 10⁷ Джонс, что может быть объяснено большим значением темнового тока для нанокомпозитной пленки, чем для чистого TiO₂. Сравнивая полученные значения фототока, R и D^* с данными других авторов [32, 33], можно отметить, что для пленок TiO₂—ОГ они не уступают образцам на основе чистого графена, и даже превышают значения генерируемого I_{ϕ} .

В табл. 3 представлены фотовольтаические параметры ячеек Гретцеля на основе полученного нанокомпозитного материала и TiO_2 . Из вольтамперных характеристик солнечных ячеек были определены: I_{sc} – ток короткого замыкания, V_{oc} – напряжение холостого хода, *FF* – фактор заполнения ячейки, η – эффективность ячейки.

Как показали измерения, добавление оксида графена с исследуемой массовой концентрацией 5 мас. % приводит к заметному ухудшению фотовольтаических параметров солнечных ячеек. Од-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 4 2021

нако заметного улучшения КПД ячейки можно добиться путем уменьшения массовой доли ОГ в полупроводниковой пленке. При концентрации, равной 1 мас. %, производительность солнечной ячейки возросла в ~2.5 раза по отношению к КПД, зарегистрированному для 5 мас. %. Сравнивая показатели ячеек на основе нанокомпозитного материала и чистого TiO_2 , можно отметить, что прирост эффективности происходит преимущественно за счет увеличения фактора заполнения, а также прироста значения тока короткого замыкания.

Для объяснения полученных данных были изучены фотоэлектрические параметры приготовленных солнечных ячеек по методике [9, 33] на основе годографов импеданса (табл. 4).

Как видно из данных табл. 4, добавление ОГ при определенных концентрациях в пленку диоксида титана приводит к уменьшению как зарядотранспортного сопротивления, так и рекомбинационных процессов в полупроводнике, что наблюдалось и в спектре свечения нанокомпозита. В частности, для ячеек с 1 и 5 мас. % ОГ, параметр R_k уменьшился в 2.3 и 1.8 раза соответственно. В то же время эффективная скорость рекомбинации носителей заряда наибольшая для нанокомпозита с максимальной концентрацией ОГ. При этом для концентрации 0.5 мас. % ОГ в TiO₂ рекомбинация носителей заряда происходит более эффективно, однако она компенсируется большим значением времени жизни электрона, благодаря чему регистрируемые параметры КПД солнечной ячейки достаточно высоки.

Таким образом, изучено влияние примеси оксида графена на структурные, оптические, оптоэлектронные и фотовольтаические свойства TiO_2 . Показано, что при гидротермальном синтезе происходит образование нанокомпозитного материала, причем частицы полупроводника концентрируются вдоль складок листов ОГ. Это может быть связано с тем, что на таких участках сохраняется большое число кислородсодержащих групп, через которые происходит взаимодействие оксида графена и диоксида титана.

Измерения оптических характеристик синтезированного материала показали, что спектр поглощения нанокомпозита $TiO_2-O\Gamma$ сдвинут в длинноволновую область относительно спектра поглощения исходных компонентов, возможно, в результате изменения ширины запрещенной зоны полупроводника. В спектрах люминесценции диоксида титана наблюдается интенсивное свечение в области 380 нм, которое связано с излучательной рекомбинацией автолокализованных экситонов в объеме анатазного TiO_2 . Добавление $O\Gamma$ приводит к тушению свечения на ~25%, что указывает на меньшую эффективность в композите рекомбинационных процессов фотогенерированных ЭДП. Это, в свою очередь влияет на улучшение как оптоэлектронных характеристик пленок ТіО₂-ОГ (на ~80% по сравнению с чистым TiO₂), так и их фотовольтаических и электрофизических параметров.

Полученные результаты могут быть использованы для создания фотоэлектрических устройств, солнечных ячеек и актуальны в областях, требующих фотокаталитической деградации органических соединений.

Данная работа выполнена в рамках научно-исследовательских грантов BR05236691 И АР05132443, финансируемых Министерством образования и науки Республики Казахстан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Zaaba N.I., Hashima K.L., Foo U. et al. // Solv. Infl. Proc. Engineer. 2017. V. 184. P. 469.
- 2. Bhuyan M.S.A., Uddin M.N., Islam M.M. // Internat. Nano Lett. 2016. V. 6. P. 65.
- 3. Seliverstova E.V., Ibrayev N.Kh., Dzhanabekova R.Kh. // Bull. of KazNU. Chem. Series. 2015. № 3 (79). P. 67.
- 4. Seliverstova E.V., Ibrayev N.Kh., Dzhanabekova R.Kh. // Nanosystems: Phys., Chem., Math. 2016. № 7 (1). P. 65.
- 5. Ibravev N., Zhumabekov A., Ghyngazov S., Lysenko E. // Mater. Res. Express. 2019. V. 6 (12). P. 125036(1).
- 6. Shulga Y.M., Melezhik A.V., Kabachkov E.N. et al. // High Energy Chem. 2019. № 57 (1). P. 47.
- 7. Chen Ch., Cai W., Long M. et al. // ACS Nano. 2010. V. 4 (11). P. 6425.
- 8. Fouda A.N., El Basaty A.B., Eid E.A. // Nano Res. Lett. 2016. V. 11 (1). P. 13.
- 9. Zhumabekov A.Zh., Ibrayev N.Kh., Seliverstova E.V. // Theor. Exp. Chem. 2020. V. 55 (6). P. 398.
- 10. Yu X., Li Y., Hu X. // Nature Comm. 2018. V. 9. P. 4299(1).
- 11. Nuraje N., Asmatulu R., Mul G. Green Photo-active Nanomaterials: Sustainable Energy and Environment Remediation. Cambridge: Royal Society Of Chemistry, 2015, 432 p.

- 12. Sharma S., Bulkesh S., Ghoshal S.K. et al. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2017. V. 70. P. 529.
- 13. Daulay S., Madsuha A.F., Rosa E.S. et al. // J. Phys. Conf. Series. 2019. V. 1402. P. 055101.
- 14. Zhang Y., Li H., Kuo L. et al. // Current Opinion Colloid & Interface Sci. 2015. V. 20 (5). P. 406.
- 15. Eshaghi A., Ail Aghaei A. // Bull. Mater. Sci. 2015. V. 38. P. 1177.
- 16. Zulkapli M.F., Rashid N.M., Nazri M. et al. // Environment. Ecosystem Sci. 2018. V. 2(2). P. 39.
- 17. Kazmi S.A., Hameed S., Ahmed A.S. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 691. P. 659.
- 18. Pant B., Saud P. S., Park M. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 671. P. 51.
- 19. Ibrayev N.Kh., Seliverstova E.V., Ishchenko A.A., Kudinova M.A. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2017. V. 306. P. 570.
- 20. O'Regan B., Gratzel M. // Nature. 1991. V. 353. P. 737-742.
- 21. Zhang J., Xu X., Yang H. et al. // Environm. Technol. 2019. V. 1–13.
- 22. Zhang L., Zhang J., Jiu H. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2015. V. 86. P. 82.
- 23. Chen Y., Gao H., Xiang J. // Mater. Res. Bull., 2018. V. 99. P. 29.
- 24. Manzoor M., Rafiq A., Ikram M. et al. // Internat. Nano Lett. 2018. V. 8. P. 1.
- 25. Abdullah S.A., Sahdan M.Z., Nafarizal N. // IOP Conf. Ser.: J. Phys. 2018. V. 995. P. 012067(1).
- 26. Nadica D., Abazović M.I., Čomor M.D. // J. Phys. Chem. 2006. V. 110. P. 25366.
- 27. Zhang D., Jing F., Gao F. // RSC Advances. 2015. V. 5. P. 83795.
- 28. Balducci A., Marinelli M., Milani E. et al. //Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 193509.
- 29. Shin D.H., Choi S.-H.// Micromachines. 2018. V. 9. P. 350.
- 30. Li Sh., Tao D., Zhang Ya. et al // Nanophotonics. 2019. V 8(5). P. 899.
- 31. De Sanctis A., Mehew J.D., Craciun M.F. et al. // Materials. 2018. V. 11(9). P. 1762.
- 32. Patil V., Capone A., Strauf S. et al // Sci. Reports. 2013. V. 3. P. 2791.
- 33. Bisquert J. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106 (2). P. 325.

580

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК: 544.723

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕОБМЕННОЙ СОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ АНИОНООБМЕННИКОМ АВ-17

© 2021 г. О. Н. Хохлова^{*a*,*}, Е. Р. Каширцева^{*a*}, В. Ю. Хохлов^{*a*}, Е. С. Трунаева^{*a*}

^аВоронежский государственный университет, Воронеж, Россия *e-mail: okxox@yandex.ru Поступила в редакцию 01.05.2020 г. После доработки 04.07.2020 г. Принята к публикации 17.07.2020 г.

С помощью квантово-химического моделирования проведена оценка энергии взаимодействия аминокислот различной природы — глицина, аланина и фенилаланина с высокоосновным анионообменником AB-17 в хлоридной и нитратной ионных формах в условиях необменного поглощения. Установлена роль количества воды в стартовых фрагментах участников сорбции, противоиона анионообменника и радикала аминокислоты в выигрыш в энергии и соотношение различных типов межмолекулярных взаимодействий (кулоновские, гидрофобные, водородные связи) при образовании ионно-молекулярных структур в фазе ионообменника.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, водородная связь, кулоновское взаимодействие, гидрофобное взаимодействие, аминокислота, анионообменник

DOI: 10.31857/S0044453721040130

Выявление роли природы веществ, а именно состава и строения, в различных химических и физико-химических процессах является центральным вопросом химии вообще и химии сорбционных процессов в частности. Исследование влияния природы сорбата и сорбента возможно различными способами - с помощью сравнительного анализа ряда экспериментальных данных [1-4], анализа фазы сорбента и раствора до и после сорбции различными физико-химическими методами (ИКС, ЯМР и др.) [5-8], различными способами моделирования и прогнозирования [9–11]. На сегодняшний день метод квантово-химического моделирования является очень информативным и позволяет объяснить имеющиеся и прогнозировать интересующие закономерности взаимодействия сорбатов и сорбентов различной природы, получить оптимизированные структуры, образующиеся при поглощении веществ, выявить основные силы, действующие при этом, и оценить их вклад в суммарную энергию сорбции. Особый интерес представляют системы, имеющие в своем составе полярные и гидрофобные элементы, что определяет разнообразие возможных типов взаимодействий. К таким объектам рассмотрения относятся системы, содержащие ионообменники и аминокислоты.

Известны работы, посвященные моделированию гидратации ионообменников и их селективности к минеральным катионам [12–17]. Ряд работ, в которых обсуждается вопрос квантово-химического исследования взаимодействий сорбента с органическим сорбатом, в том числе, аминокислотами, значительно у́же [18—22]. Поэтому выявление роли растворителя, ионной формы анионообменника и природы аминокислот, оценка вклада основных действующих сил при закреплении сорбата в сорбенте в процессе необменного поглощения является актуальным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Под необменной сорбцией понимают поглощение веществ ионообменниками без изменения ионной формы последних.

Для выявления роли противоиона сорбента при необменном закреплении аминокислот исследован анионообменник AB-17 в хлоридной и нитратной ионной форме. Рассматриваемые противоионы однозарядны, характеризуются отрицательной гидратацией [23], имеют различный размер, геометрию и плотность заряда.

Исследуемые аминокислоты являются моноаминомонокарбоновыми и имеют различный радикал: простейшая — глицин, имеющая в качестве бокового радикала атом водорода, аланин с CH_3 -группой и фенилаланин с бензольным кольцом в боковом радикале. В исследуемых системах аминокислоты присутствуют в виде биполярных ионов (AK^{\pm}).



Рис. 1. Оптимизированные структуры AB-17 + Phe^{\pm}(10H₂O): (а) Cl-форма, (б) NO₃-форма сорбента.

Квантово-химическое моделирование проводилось с использованием программы Gaussian 09 методом гибридного функционала плотности ВЗLYР в базисе 6-31G++(d,p) [24]. Стартовые фрагменты в гидратированном состоянии (элементарное звено анионообменника АВ-17 и аминокислота) предварительно оптимизировали и располагали различным образом относительно друг друга. Суммарное количество воды в системе составляло от 8 до 14 молекул Н₂О, однако основной сравнительный анализ характеристик систем проведен при 10 молекулах Н₂О, что достаточно для формирования перекрывающихся гидратных оболочек противоиона сорбента и функционалной группы аминокислоты при их взаимодействии. На всех этапах оптимизированными считались структуры, характеризующиеся наименьшей энергией. Выигрыш в энергии в результате сорбции рассчитывался по разности между суммой энергий стартовых фрагментов и энергией итоговой оптимизированной структуры.

При проведении исследований были использованы вычислительные мощности Суперкомпьютера ВГУ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получены оптимизированные структуры, которые формируются в фазе анионообменника AB-17 в Cl⁻ и NO₃-форме при необменном закреплении аминокислот. На рис. 1 для примера приведены системы с участием фениаланина. Для обеих ионных форм сорбента характерно ориентирование аминокислот положительно заряженными аминогруппами к отрицательно заряженным противоионам и отрицательно заряженной карбоксильной группой к положительно заряженной функциональной группе анионообменника. Таким образом, формируется система кулоновских взаимодействий с чередованием разнозаряженных элементов с участием молекул воды, образующих новые водородные связи в системе, а для фенилаланина, кроме того, характерны взаимодействия бокового радикала различного характера с преобладанием гидрофобных.

При обсуждении необменной сорбции веществ на ионообменниках часто возникает вопрос о сохранении ионной формы и изменении состояния сорбента, а именно взаимодействий функциональная группа—противоион. Квантовохимическое моделирование структур AB-17 + $AK^{\pm}(10H_2O)$ показало, что заряд функциональной группы и заряд противоиона (Cl⁻, NO₃⁻) анионообменника остаются практически неизменным при закреплении всех исследуемых аминокислот, а расстояния между ними уменьшается при нарастании гидрофобности аминокислоты (табл. 1). То есть структура функциональная группа—противоион не только не разрушается, а даже упрочняется при формировании сложного внутреннего раствора с гидрофобными участниками.

Одной из задач исследования являлась оценка вклада различных взаимодействий в энергию закрепления аминокислоты в анионообменнике в сорбционных системах различного состава. Выигрыш в энергии (E) при образовании ионно-молекулярных структур в сорбенте в результате сорбции аминокислот можно оценить как разность между суммой энергий структурных элементов $E(an + 5H_2O) + E(ak + 5H_2O)$, и энергией оптимизированной структуры $E(an + ak + 10H_2O)$, (здесь и далее an — обозначение анионообменника, ak — обозначение аминокислоты).

Выделяя три типа взаимодействий — кулоновское притяжение (или отталкивание) между заряженными фрагментами в исследуемых системах ($E_{\rm Кулон}$), водородные связи между гидратными оболочками аминогруппы аминокислоты и противоиона сорбента ($E_{\rm H_2O...H_2O}$), а также взаимодействия различного характера между радикалами аминокислот и ионообменника ($E_{\rm R}$), суммарную энергию связывания в сорбционных системах Eможно представить как

$$E = E_{\rm H_2O...H_2O} + E_{\rm KynoH} + E_{\rm R}.$$
 (1)

Согласно полученным оптимизированным структурам (рис. 1), энергия связывания за счет кулоновского взаимодействия $E_{\text{Кулон}}$ в рассматриваемых системах представляет собой притяжение противоположно заряженных частиц $\text{Cl}^{-...+}\text{NH}_{3ak}$

и COO_{ak}^{-} ^{···+}N(CH₃)_{3an} и отталкивание одноименно заряженных функциональных групп аминокислоты и анионообменника ⁺NH_{3ak}^{···+}N(CH₃)_{3an}, Cl⁻

···COO_{ak} (здесь рассмотрено на примере хлоридной формы анионообменника, для нитратной или другой – аналогично)

$$E_{\text{Кулон}} = E_{\text{Кулон притяж}} - E_{\text{Кулон отталк}} = = (E_{\text{Cl}^-...^+\text{NH}_3\text{a}k} + E_{\text{COO}^-\text{a}k...+\text{N(CH}_3)_3\text{a}n}) - (2) - (E_{+_{\text{NH}_3\text{a}k}...^+\text{N(CH}_3)_3\text{a}n} + E_{\text{Cl}^-...\text{COO}^-\text{a}k}).$$

Кулоновское взаимодействие между противоионом и функциональной группой сорбента ⁺N(CH₃)_{3an}, а также между амино- и карбоксильной группами аминокислот является "несвязывающим", поэтому не учитывается в суммарной энергии взаимодействия этого типа.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 4 2021

Таблица 1. Некоторые характеристики взаимодействий в системе AB-17(7 H_2O) + AK^{\pm}(3 H_2O)

Характеристика	Gly	Ala	Phe			
Cl ⁻						
$Z_{-N(CH_3)_3}$	0.3	0.2	0.2			
Z_{Cl^-}	-0.7	-0.6	-0.6			
$r_{-N(CH_2)_2-Cl}$, Å	8.2	8.3	6.5			
Е _{Кулон} , кДж/моль	-0.8	-0.5	-1.0			
-	NO_3^-					
$Z_{-N(CH_3)_3}$	0.6	0.5	0.6			
$Z_{NO^{-}}$	-0.9	-0.9	-0.6			
$r_{-N(CH_3)_3-NO_3}$, Å	6.0	5.7	5.4			
Е _{Кулон} , кДж/моль	-4.4	-4.4	-4.3			

Энергия кулоновского взаимодействия рассчитывается согласно закону Кулона

$$E = \frac{z_+ z_- e_0^2}{\varepsilon r},\tag{3}$$

где z_+ и z_- заряды взаимодействующих частиц, r – расстояние между ними, рассчитанные квантово-химическим методом, e_0 – заряд электрона, ε – диэлектрическая проницаемость.

Диэлектрическая проницаемость согласно [25–27] является функцией расстояния между зарядами *r* и рассчитывается по уравнению

$$\varepsilon(r) = 78 - 77 \left(\frac{r}{2.5}\right)^2 \frac{e^{r/2.5}}{\left(e^{r/2.5} - 1\right)^2}.$$
 (4)

Величина диэлектрической проницаемости в исследуемых системах изменяется от 25 до 53 в зависимости от расстояния между взаимодействующими группами атомов, что соответствует значениям, полученным ранее другими методами [28, 29]. Расчет энергии кулоновского взаимодействия между хлорид-ионом и функциональной группой анионообменника в отсутствие аминокислот сопоставим с данными, полученными в других работах [27], что может свидетельствовать о правильности использованного подхода.

Для простейшей аминокислоты глицина энергию водородной связи можно рассчитать из уравнения (1), приняв равной нулю взаимодействия бокового радикала. При этом получим энергию водородной связи, участвующую в связывании аминокислоты и сорбента без учета водородных связей гидратных оболочек участников, которые являются "несвязывающими".

$$E_{\text{H}_{2}\text{O}\dots\text{H}_{2}\text{O}}(\text{Gly}) = E(\text{Gly}) - E_{\text{KyzoH}}(\text{Gly}).$$
(5)

Глицин, в силу отсутствия радикала, часто используется как "аминокислота сравнения". При этом поведение аминокислот, отличное от глицина, связывают с наличием радикала, а взаимодействия с участием амино-карбоксильной группировки принимают одинаковыми [30–32]. Поэто-



Рис. 2. Вклад различных типов взаимодействия в энергию необменного закрепления аминокислот в системе AB-17(7H₂O) + $AK^{\pm}(3H_2O)$: Cl-форма (a), NO₃-форма (б); *1* – кулоновские взаимодействия, *2* – водородные связи, *3* – взаимодействия радикала.

му в рассматриваемых системах, полагая, что энергия водородной связи между гидратными оболочками аминогруппы аминокислоты и противоиона одинакова для глицина и рассматриваемых цвиттерлитов $E_{\text{H}_2\text{O}...\text{H}_2\text{O}}$ (Gly) = $E_{\text{H}_2\text{O}...\text{H}_2\text{O}}$ (AK) = $= E_{\text{H}_2\text{O}...\text{H}_2\text{O}}$, из (1) с учетом (2) можно оценить энергию взаимодействий радикала для других аминокислот

$$E_{\rm R}({\rm AK}) = E({\rm AK}) - (E_{\rm Kynoh}({\rm AK}) + E_{\rm H_2O...H_2O}).$$
 (6)

Для обеих ионных форм сорбента и всех исследуемых аминокислот проведена оценка вкладов различных взаимодействий при закреплении сорбата в сорбенте. Как видно из рис. 2 и табл. 2, доминирующим является образование водородных связей, а вклад кулоновских и гидрофобных сил мал. Для фенилаланина характерно наиболее выраженное распределение энергии по составляющим в силу наличия ароматического радикала, и на долю водородных связей приходится порядка 75% суммарного выигрыша в энергии, а для глицина и аланина ~ 90%.

Центральным вопросом при изучении сорбционных систем является исслелование роли растворителя. Особенно это важно при исследовании необменной сорбции, поскольку в этом процессе основным способом закрепления сорбата в сорбенте, как указывалось выше, является образование водородной связи. На примере системы AB-17Cl(nH_2O) + AK[±](mH_2O), где аминокислотами AK[±] являлись глицин, фенилаланин и триптофан, исследовано влияние исходного количества воды в ионообменнике на энергетические характеристики сорбции. Моделировались системы с пятью и семью молекулами воды в составе исходного структурного элемента анионообменника, при этом количество воды в гидратной оболочке поглощаемой аминокислоты было 5 и 3 соответственно для получения систем с одинаковым общим количеством растворителя (10H₂O). Установлено, что независимо от природы аминокислоты, выигрыш в энергии выше для систем с бо́льшим стартовым количеством воды в анионообменнике. Так, для систем, сорбция которых моделировалась менее гидратированном сорбенте ABна $17Cl(5H_2O) + AK^{\pm}(5H_2O)$ энергия не превышает 90 кДж/моль, а для более гидратированного сорбента в системе AB-17Cl(7H₂O) + AK^{\pm}(3H₂O) составляет 100-150 кДж/моль. Например, для глицина $E_{\text{AB-17Cl}(5\text{H}_2\text{O})+\text{Gly}^{\pm}(5\text{H}_2\text{O})} = 83.3$ кДж/моль, а $E_{\text{AB-17Cl}(7\text{H}_2\text{O})+\text{Gly}^{\pm}(3\text{H}_2\text{O})} = 118.3$ кДж/моль. Это вызвано, вероятно, большим количеством точек образования водородной связи между гидратными оболочками противоиона сорбента и аминокислоты (рис. 3). Это соответствует экспериментальным данным – больше набухающие сорбенты лучше поглощают вещества по необменному механизму [33, 34].

Исходя из того, что доминирующий вклад в энергию необменной сорбции вносит образование водородных связей, а ее энергия составляет около 20 кДж/моль [35, 36] можно оценить количество образующихся водородных связей при необменном закреплении аминокислоты в сорбенте. В системах (5 + 5) образуется четыре новые связи, а в системе (7 + 3) – порядка пяти более длинных связей (табл. 3). Формирование дробных 4.5 водородных связей можно трактовать как образование четырех новых связей и укрепление уже имеющихся, что и наблюдается при анализе оптимизированных структур. Кроме того, необходимо отметить, что образование новых водородных связей протекает двумя путями – между гидратными оболочка-

Характеристика		AB-17(NO ₃) + Gly ^{\pm} +	AB-17(NO ₃) + Ala ^{\pm} +	AB-17(NO ₃) + Phe ^{\pm} +
		$+ 10H_{2}O$	$+ 10H_{2}O$	$+ 10H_{2}O$
q	NO_3^- (nit)	-0.9	-0.9	-0.6
-	$-N^{+}(CH_{3})_{3}(an)$	0.6	0.5	0.6
	$-N^{+}H_{3}ak$	0.7	0.2	0.9
	$-COO^{-}$ ak	-1.6	-0.7	-2.6
<i>r</i> , Å	N nit … N ak	3.2	3.3	4.1
	N an…N ak	6.6	5.7	7.3
	N an…C –coo	4.3	5.7	5.1
	N nit…C −coo	4.7	3.5	4.9
	$H_2O\cdots H_2O$		1.7 - 2.5, 4.0 - 4.2	I
Е, кДж/моль	E	90.5	99.6	124.9
	$E_{\rm Kyjoh}$	20.58	9.42	7.82
	$E_{\rm H_2O,H_2O}$	69.92	69.92	69.92
	$E_{\rm R}$		20.3	47.16
Vanauma		AB-17(Cl) + Gly^{\pm} +	AB-17(Cl) + Ala ^{\pm} +	AB-17(Cl) + Phe ^{\pm} +
Характе	ристика	$AB-17(Cl) + Gly^{\pm} + + 10H_2O$	$AB-17(Cl) + Ala^{\pm} + + 10H_2O$	$AB-17(Cl) + Phe^{\pm} + + 10H_2O$
Характе q	ристика С1-	AB-17(Cl) + Gly ^{\pm} + + 10H ₂ O -0.7	$AB-17(Cl) + Ala^{\pm} + 10H_2O$ -0.6	$AB-17(Cl) + Phe^{\pm} + 10H_2O$ -0.6
Характе q	ристика Cl ⁻ —N ⁺ (CH ₃) ₃ an	$AB-17(Cl) + Gly^{\pm} + + 10H_2O -0.7 0.3$	$AB-17(Cl) + Ala^{\pm} + + 10H_2O - 0.6 0.2$	$AB-17(Cl) + Phe^{\pm} + + 10H_2O - 0.6 0.2$
Характе q	ристика Cl^{-} $-N^{+}(CH_{3})_{3} an$ $-N^{+}H_{3} ak$	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Gly^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ \hline -0.7 \\ 0.3 \\ 0.5 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Ala^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ -0.6 \\ 0.2 \\ 0.6 \end{array}$	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Phe^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ -0.6 \\ 0.2 \\ 0.4 \end{array}$
Характе q	ристика Cl^- $-N^+(CH_3)_3$ an $-N^+H_3$ ak -COO- ak	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Gly^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ \hline -0.7 \\ 0.3 \\ 0.5 \\ -0.8 \end{array}$	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Ala^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ \hline -0.6 \\ 0.2 \\ 0.6 \\ -0.9 \end{array}$	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Phe^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ \hline -0.6 \\ 0.2 \\ 0.4 \\ -1.1 \end{array}$
Характе q r, Å	ристика Cl^- $-N^+(CH_3)_3$ an $-N^+H_3$ ak -COO- ak $Cl^{}N$ ak,	$\begin{array}{r} AB-17(Cl) + Gly^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \hline -0.7 \\ 0.3 \\ 0.5 \\ -0.8 \\ 3.1 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Ala^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ \hline -0.6 \\ 0.2 \\ 0.6 \\ -0.9 \\ 3.1 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Phe^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ \hline -0.6 \\ 0.2 \\ 0.4 \\ -1.1 \\ 3.1 \end{array}$
Характе q r, Å	ристика Cl^- $-N^+(CH_3)_3$ an $-N^+H_3$ ak -COO- ak $Cl^{}N$ ak, N anN ak	$\begin{array}{r} AB-17(Cl) + Gly^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ \hline -0.7 \\ 0.3 \\ 0.5 \\ -0.8 \\ 3.1 \\ 7.6 \end{array}$	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Ala^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ -0.6 \\ 0.2 \\ 0.6 \\ -0.9 \\ 3.1 \\ 7.5 \end{array}$	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Phe^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ -0.6 \\ 0.2 \\ 0.4 \\ -1.1 \\ 3.1 \\ 5.7 \end{array}$
Характе q r, Å	ристика Cl^- $-N^+(CH_3)_3$ an $-N^+H_3$ ak -COO- ak $Cl^{}N$ ak, N anN ak N anC -coo	$\begin{array}{r} AB-17(Cl) + Gly^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ \hline -0.7 \\ 0.3 \\ 0.5 \\ -0.8 \\ 3.1 \\ 7.6 \\ 5.0 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Ala^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ \hline -0.6 \\ 0.2 \\ 0.6 \\ -0.9 \\ 3.1 \\ 7.5 \\ 5.0 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Phe^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ \hline -0.6 \\ 0.2 \\ 0.4 \\ -1.1 \\ 3.1 \\ 5.7 \\ 4.5 \end{array}$
Характе q r, Å	ристика Cl^- $-N^+(CH_3)_3$ an $-N^+H_3$ ak -COO- ak $Cl^{}N$ ak, N an N ak, N an C -coo $Cl^{}C$ -coo	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Gly^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ \hline -0.7 \\ 0.3 \\ 0.5 \\ -0.8 \\ 3.1 \\ 7.6 \\ 5.0 \\ 4.5 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Ala^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ \hline -0.6 \\ 0.2 \\ 0.6 \\ -0.9 \\ 3.1 \\ 7.5 \\ 5.0 \\ 4.6 \end{array}$	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Phe^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ \hline -0.6 \\ 0.2 \\ 0.4 \\ -1.1 \\ 3.1 \\ 5.7 \\ 4.5 \\ 5.1 \\ \end{array}$
Характе q r, Å	ристика Cl^{-} $-N^{+}(CH_{3})_{3} an$ $-N^{+}H_{3} ak$ $-COO- ak$ $Cl^{}N ak,$ $N an^{}N ak$ $N an^{}C -coo$ $Cl^{}C -coo$ $H_{2}O^{}H_{2}O$	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Gly^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ \hline -0.7 \\ 0.3 \\ 0.5 \\ -0.8 \\ 3.1 \\ 7.6 \\ 5.0 \\ 4.5 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Ala^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ \hline -0.6 \\ 0.2 \\ 0.6 \\ -0.9 \\ 3.1 \\ 7.5 \\ 5.0 \\ 4.6 \\ 1.9-2.3 \end{array}$	$\begin{array}{r} AB-17(Cl) + Phe^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ \hline -0.6 \\ 0.2 \\ 0.4 \\ -1.1 \\ 3.1 \\ 5.7 \\ 4.5 \\ 5.1 \\ \end{array}$
Характе q r, Å E, кДж/моль	ристика Cl^{-} $-N^{+}(CH_{3})_{3} an$ $-N^{+}H_{3} ak$ $-COO- ak$ $Cl^{}N ak,$ N an···N ak N an···N ak N an···C -coo Cl C -coo H ₂ O···H ₂ O E	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Gly^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ \hline -0.7 \\ 0.3 \\ 0.5 \\ -0.8 \\ 3.1 \\ 7.6 \\ 5.0 \\ 4.5 \\ \\ 118.8 \end{array}$	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Ala^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ \hline -0.6 \\ 0.2 \\ 0.6 \\ -0.9 \\ 3.1 \\ 7.5 \\ 5.0 \\ 4.6 \\ 1.9-2.3 \\ 114.9 \end{array}$	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Phe^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ \hline -0.6 \\ 0.2 \\ 0.4 \\ -1.1 \\ 3.1 \\ 5.7 \\ 4.5 \\ 5.1 \\ \\ 142.0 \end{array}$
Характе q r, Å E, кДж/моль	ристика Cl^- $-N^+(CH_3)_3 an$ $-N^+H_3 ak$ $-COO- ak$ $Cl^{}N ak,$ $N an^{}N ak$ $N an^{}C -coo$ $Cl^{}C -coo$ $H_2O\cdots H_2O$ E $E_{Кулон}$	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Gly^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ \hline -0.7 \\ 0.3 \\ 0.5 \\ -0.8 \\ 3.1 \\ 7.6 \\ 5.0 \\ 4.5 \\ \\ 118.8 \\ 12.0 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Ala^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ \hline -0.6 \\ 0.2 \\ 0.6 \\ -0.9 \\ 3.1 \\ 7.5 \\ 5.0 \\ 4.6 \\ 1.9-2.3 \\ 114.9 \\ 9.4 \end{array}$	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Phe^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \hline -0.6 \\ 0.2 \\ 0.4 \\ -1.1 \\ 3.1 \\ 5.7 \\ 4.5 \\ 5.1 \\ \hline 142.0 \\ 6.6 \end{array}$
Характе q r, Å E, кДж/моль	ристика Cl^- $-N^+(CH_3)_3$ an $-N^+H_3$ ak -COO- ak $Cl^{}N$ ak, N an N ak, N an N ak N an C -coo $Cl^{}C$ -coo $H_2O^{}H_2O$ E E_{KyJOH} $E_{H_2OH_2O}$	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Gly^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ \hline -0.7 \\ 0.3 \\ 0.5 \\ -0.8 \\ 3.1 \\ 7.6 \\ 5.0 \\ 4.5 \\ \\ 118.8 \\ 12.0 \\ 106.8 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Ala^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \\ \hline -0.6 \\ 0.2 \\ 0.6 \\ -0.9 \\ 3.1 \\ 7.5 \\ 5.0 \\ 4.6 \\ 1.9-2.3 \\ 114.9 \\ 9.4 \\ 106.8 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} AB-17(Cl) + Phe^{\pm} + \\ + 10H_2O \\ \hline -0.6 \\ 0.2 \\ 0.4 \\ -1.1 \\ 3.1 \\ 5.7 \\ 4.5 \\ 5.1 \\ \hline 142.0 \\ 6.6 \\ 106.8 \\ \end{array}$

Таблица 2. Некоторые характеристики взаимодействий различной природы в системах AB-17 (7H₂O) + AK[±](3H₂O)

Обозначения: *Е* – энергия, *r* – расстояние между атомами, *q* – заряд.

ми сорбата и сорбента и за счет обобществления молекулы воды одного из участников.

Для примера, на рис. 3 приведена визуализация водородных связей образующихся в ионообменнике при различном стартовом количестве воды у участников.

При увеличении общего количества воды в системе от 8 до 14 молекул растворителя с одинаковым стартовым составом анионообменника, выигрыш в энергии незначительно уменьшается (табл. 3). Это, вероятно, объясняется тем, что при внесении в анионообменник молекул воды, не участвующих в образовании связи для закрепления аминокислоты, часть энергии расходуется на структурирование растворителя. Это же приводит к удлинению водородных связей и достижению значений, характерных для недеформированной сетки водородных связей [33, 34].

Расположение молекул воды в системах с различным минеральным противоионом отличается —

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 4 2021

для нитратной формы сорбента характерно расположение растворителя на периферии структуры, а для хлоридной формы — вокруг и между всеми участниками взаимодействий (рис. 1). При этом аминокислоты располагаются таким образом, что расстояние от аминогруппы до противоиона одинаково для обеих форм сорбента, а карбоксильная группа ближе к функциональной группе сорбента на нитратной ионной форме анионообменника, что усиливает кулоновские взаимодействия. Кроме того, на Cl-форме сорбента новые водородные связи, способствующие закреплению аминокислоты, формируются преимущественно между гидратными оболочками компонентов системы, а на NO3-форме связь осуществляется в основном за счет обобществления молекул воды, изначально относящихся к структурным элементам ионообменника. При этом часть молекул растворителя, находящихся на периферии структуры, не образует общей системы водородной связи, так как находится на расстоя-



Рис. 3. Визуализация образующихся водородных связей при необменном закреплении глицина в фазе анионообменника AB-17(Cl); а) AB-17(Cl)(5H₂O) + $AK^{\pm}(5H_2O)$, б) AB-17(Cl)(7H₂O) + $AK^{\pm}(3H_2O)$.

нии более 4 Å. Это приводит к различию в соотношении действующих сил в фазе сорбента для исследуемых ионных форм анионообменника. Количественные характеристики взаимодействий представлены в табл. 2.

Сравнивая характеристики сорбции аминокислот на различных ионных формах анионообменника необходимо отметить, что для нитратной формы выигрыш в энергии ниже, чем для ионообменника в Cl-форме для каждой из исследуемых аминокислот. При этом вклад в энергию кулоновских и гидрофобных взаимодействий выше для системы с нитратом и характеризуется более близким расположением бензольных колец аминокислоты и анионообменника, а вклад образования водородных связей больше для системы с хлоридом (рис. 1, табл. 2).

Выигрыш в энергии соответствует экспериментальному ряду сорбции аминокислот Gly ≈ ≈ Ala < Phe. Введение в радикал аминокислоты СН₃-группы незначительно отличает характеристики сорбшии аланина по сравнению с глишином, поскольку мало влияет как на образование водородных связей, так и на гидрофобное взаимодействие с матрицей сорбента. Наличие ароматического радикала в молекуле фенилаланина приводит к росту суммарного выигрыша в энергии за счет значительного увеличения вклада гидрофобных взаимодействий бокового радикала (табл. 2). В целом в ряду Gly \approx Ala < Phe при нарастании гидрофобности бокового радикала вклад кулоновских взаимодействий уменьшается, а взаимодействия радикала с матрицей растет.

Таким образом, основным способом закрепления аминокислот в фазе сорбента при необменной сорбшии на анионообменнике является образование водородных связей при незначительном вкладе действия кулоновских сил и гидрофобного взаимодействия. Формирование 4-5 Н-связей в Cl-форме анионообменника происходит преимущественно между гидратными оболочками компонентов системы, а на NO3-форме связь осуществляется в основном за счет обобществления молекул воды, изначально относящихся к структурным элементам ионообменника. При этом больший выигрыш в энергии наблюдается для хлоридной формы сорбента по сравнению с нитратной при взаимодействии более гидратированного сорбента и менее гидратированной аминокислоты, что соответствует данным о сорбционных равновесиях. Роль радикала аминокислот мала, однако при нарастании гидрофобности бокового радикала вклад кулоновских взаимодействий уменьшается, а взаимодействия радикала с матрицей растет.

$N_{ m H_{2}O}$	$AB-17Cl(nH_2O) + + Gly ±(mH_2O)$	Е, кДж/моль	$N_{ m H-cbязeй}$	<i>I</i> _{Н-связей} , Å
8	5 + 3	89.0	4	1.9-2.4
10	5 + 5	83.3	4	1.8-1.9
	7 + 3	118.3	5	1.9-2.4
12	5 + 7	87.1	4	1.9-2.3
	7 + 5	93.3	4.5	2.1-3.0
14	5 + 9	71.6	4	1.9-2.4
	7 + 7	91.7	4	2.0-3.0

Таблица 3. Некоторые характеристики водородных связей в системе AB- $17(Cl^{-}) + Gly^{\pm}$

Обозначения: N_{H₂O} – количество молекул воды, N_{H-связей} – количество новых H-связей, l_{H-связей} – длина H-связей.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕОБМЕННОЙ СОРБЦИИ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. и др. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 10. С. 1948.
- 2. *Хохлова О.Н.* // Вестн. Вор. гос. ун-та. Сер.: Хим. Био. Фарм. 2015. № 2. С. 40.
- 3. Чиканова Е.С., Осенняя А.А., Голованова О.А. // Вестн. Омск. ун-та. 2014. № 4 С. 69.
- Fleming D.E., Bronswijk W., Ryall R.L. // Clin. sci. 2001. V. 101. P. 159.
- Уелянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 208 с.
- Манк В.В., Куриленко О.Д. Исследование межмолекулярных взаимодействий в ионообменных смолах методом ЯМР. Киев: Наукова думка, 1976. 80 с.
- Кузнецова Е.С. Хроматография, масс-спектрометрия и молекулярно-статистические расчеты адсорбции аминокислот и их производных на углеродных сорбентах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2009. 26 с.
- 8. *Кузнецова Е.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К.* // Сорбц. и хромат. процессы. 2017. Т. 17. № 2. С.191.
- 9. Мелихов И.В., Бердоносова Д.Г., Сигейкин Г.И. // Успехи химии. 2002. Т. 71. Вып. 2. С. 159.
- 10. *Limousin G., Gaudet J.-P., Charlet L. et al.* // App. Geochem. 2007. V. 22. № 2. P. 249.
- 11. Ayawei N., Ebelegi A.N., Wankasi D. // Hindawi J. of Chem. 2017. V. 2017. 11 p.
- Soldatov V.S., Pristavko S., Zelenkovskii V., Kosandrovich E.G. // React. Funct. Polym. 2013. V. 73. № 5. P. 737.
- 13. Soldatov V.S., Zelenkovskii V., Kosandrovich E.G. // React. Funct. Polym. 2016. V. 102. P. 147.
- 14. Soldatov V.S., Kosandrovich E.G., Bezyazychnaya T.V. // React. Funct. Polym. 2018. V. 131. P. 219.
- 15. Нечаева Л.С., Бутырская Е.В., Шапошник В.А., Селеменев В.Ф. Структурный анализ катионообменников. Воронеж: Научная книга, 2012. 164 с.
- Бадесса Т.С., Родионов А.Н., Шапошник В.А. // Сорбц. и хромат. процессы. Воронеж. 2013. Т. 13. Вып. 4. С. 449.
- Нифталиев С.И., Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Бакаева Ю.В. // Конденс. среды и межфаз. границы. Т. 14. № 2. С. 221.
- Трунаева Е.С., Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю. // Сорбц. и хромат. процессы. 2018. Т. 18. Вып. 2. С. 142.
- 19. Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю., Трунаева Е.С., Нечаева Л.С. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 7. С. 1054.
- 20. *Трунаева Е.С., Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю.* // Журн. структур. химии. 2017. Т. 58. № 1. С. 23.

- 21. Ghasemi A., Asgarpour Khansary M. et al. // Chemosphere. 2017. V. 178. P. 411.
- 22. *Мироненко Н.В., Смусева С.О., Брежнева Т.А. и др. //* Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. Вып. 11. С. 1885.
- 23. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 595 с.
- 24. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W. Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 09. Revision A. 02. Gaussian. Inc., Wallingford CT, 2016.
- 25. *Дебай П*. Полярные молекулы. М.-Л.: ГНТИ, 1931. 247 с.
- 26. *Шапошник В.А.* // Сорбц. и хромат. процессы. 2020. Т. 20. № 1. С. 48.
- 27. Бадесса Т.С., Родионов А.Н., Шапошник В.А. // Сорбц. и хромат. процессы. Воронеж. 2013. Т. 13. Вып. 4. С. 449.
- 28. *Хохлов В.Ю*. Физико-химические процессы при неизотермической сорбции ароматических и гетероциклических аминокислот анионитами: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 1997. 140 с.
- 29. Глотова Е.А., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Крачак *А.Н* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3: Физ., астрономия. 2013. № 1. С. 64.
- 30. *Шапошник В.А.* // Сорбц. и хромат. процессы. 2020. Т. 20. № 1. С. 48.
- Капуцкий Ф.Н., Юркштович Т.А., Борщевская Т.Н. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 9. С. 1673.
- Капуцкий Ф.Н., Юркштович Т.Л., Старобинец Г.Л. и др. // Там же. 2000. Т. 74. № 2. С. 277.
- 33. *Гельферих* Ф. Иониты. М.: ИЛ., 1962. 490 с.
- 34. Пыркова Т.С., Немцова Е.Е., Хохлов В.Ю., Хохлова О.Н. // Сорбц. и хромат. процессы. 2016. Т. 16. № 6. С. 831.
- 35. Gani T.Z.H., Ioannidis E.I., Kulik H.J. // Chem. of Mat. 2016. V. 28. № 17. P. 6207.
- 36. Xin-Zheng Li, Walker B., Michaelides A. // PNAS. 2011. V. 108. № 16. P. 6369.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 546.791.6+541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ УРАНИЛ-ИОНОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СТРУКТУРИРОВАННЫМ СОПОЛИМЕРОМ 4-ИЗОПРОПЕНИЛФЕНОЛА, ФЕНОЛА И ФОРМАЛЬДЕГИДА

© 2021 г. Г. М. Мехтиева^{*a*,*}, М. Р. Байрамов^{*a*}, Дж. А. Нагиев^{*b*}, М. А. Агаева^{*a*}, Ш. Дж. Кулиева^{*a*}

^а Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан ^b ЗАО Национальный ядерный исследовательский центр, Баку, Азербайджан *e-mail: mehdiyeva_gm@mail.ru Поступила в редакцию 20.05.2020 г. После доработки 20.05.2020 г. Принята к публикации 29.07.2020 г.

Исследован процесс извлечения из водных систем урановых солей в статических условиях (при 25° C), сорбционным материалом на основе соолигомера 4-изопропенилфенола, фенола и малеинового ангидрида. Выявлено влияние различных факторов (pH среды, концентрации уранилионов, количества сополимера, продолжительности выдержки) на основные параметры процесса сорбции (степень извлечения уранил-ионов и сорбционная емкость). Установлено, что при pH 5–6 степень извлечения уранил ионов достигает максимума (~94%); сорбционная емкость составляет ~80 мг/г. При найденных оптимальных значениях pH (5–6) исследована зависимость статической сорбционной емкости от начальной концентрации (C_0) уранил-ионов. Показано, что стационарная область наблюдается при концентрации >200 мг/л, при этом сорбционная емкость составляет 101 мг/г. Построены изотермы Фрейндлиха и Ленгмюра и сделаны предположения относительно возможных взаимодействий уранил-ионов с активными фрагментами сополимера. Исследована также возможность регенерации сорбента в присутствии кислот и щелочей. Выявлено, что максимальная десорбция происходит в присутствии минеральных кислот и достигает ~96.2%.

Ключевые слова: уранил-ионы, сорбция, структурированные сополимеры, сорбционная емкость, степень извлечения

DOI: 10.31857/S0044453721040178

Одна из актуальных экологических проблем современной химической науки — разработка эффективных и безопасных способов очистки водных систем от тяжелых металлов, радионуклидов и др. вредных веществ [1–3]. Несмотря на то, что в этом направлении в последние годы проведены обширные исследования и предложены различные химические, электрохимические, сорбционные и др. способы очистки, многие задачи, связанные с изысканием доступного сырья, вспомогательных веществ и др. материалов, не решены в достаточной степени, что указывает на важность продолжения целенаправленных работ [4, 5].

Следует отметить, что в мировой практике предпочтение отдают применению сорбционных способов очистки с использованием как природных, так и гибридных и синтетических сорбционных материалов [1, 6]. Среди последних важное место занимают структурированные (сшитые) сополимеры, содержащие в структурах гидроксильные, аминные, амидные, нитрильные, карбоксильные и др. реакционноспособные фрагменты, за счет которых можно в "мягких" условиях проводить процессы улавливания тех или иных вредных веществ из водных систем, в том числе и промышленных и сточных вод [7-10]. Нами разработан синтетический сорбционный материал (4) на основе ранее полученного продукта (2) [11] – тройного соолигомера фенола, формальдегида и 4-изопропенилфенола (1), а также модифициирующего сомономера – малеинового ангидрида следующей структуры:
589



В настоящей работе приведены результаты исследований 4 в качестве сорбента для извлечения уранил-ионов из водной системы, содержащей NaCl.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тройной соолигомер (2) 4-изопропенилфенола (1), фенола и формальдегида получали по известной методике [11] конденсацией 1 с фенолом и формальдегидом при их мольном соотношении 1:1:2 соответственно, температуре 90°С, продолжительности 3 ч в присутствии 0.5 мол. % ацетата цинка. По окончании реакции полученную смесь несколько раз промывали кипяченой водой, полученный остаток сушили под глубоким вакуумом. Выход 92%.

Методика получения сшитого сополимера (3). Сополимер 3 получали сополимеризацией полученного тройного соолигомера 2 с малеиновым ангидридом при температуре 80°С, продолжительности 5 ч в присутствии 0.5 мол. % (на общую смесь мономеров при расчете на кратную связь) инициатора ДИНИЗ. Реакцию проводили при эквимолярных соотношениях взятых реагентов в расчете на кратную связь. Полученный сополимер экстрагировали в ацетоне с целью удаления исходных реагентов из смеси и высушивали до постоянной массы. Выход 89%.

Гидролиз сшитого сополимера 3 проводили кипячением в воде в колбе, снабженной обратным холодильником, в течение 2 ч. По окончании реакции продукт 4 сушили под вакуумом до постоянной массы. Выход 94%. Структура соединения 4 подтверждена данными ИК-спектроскопии. Полосы поглощения при 748, 671, 818, 880 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям ароматических СН-связей, характерных для ароматического кольца фенола и **1**, полосы поглощения при 1102, 1162, 1209 см⁻¹ относятся к деформационным и валентным колебаниям С–О-группы, полосы поглощения при 1361, 1454 см⁻¹ – к деформационным колебаниям связей С–Н при СН₂ и СН₃, полосы при 1600, 1700 см⁻¹ – к валентым колебаниям С=О-группы, полосы при 2921, 3188, 3283 см⁻¹ – к валентным колебаниям ОН-группы

Используемые в реакции 4-изопропенилфенол (1) и фенол получали по известной методике [12] щелочным крекингом *бис*-фенола, полученного конденсацией фенола с ацетоном. Формальдегид в реакции брали в виде формалина (Carmalab) (36% водный раствор формальдегида). Малеиновый ангидрид (Carmalab) использовали в реактивном виде.

Подготовка сорбента 4 и приготовление растворов. Исследуемый сшитый сополимер 4 размельчали (до размера частиц <250 мкм) и сушили в термошкафу при 110°С. Для проведения лабораторных экспериментов использовали водный раствор урановой соли UO₂(NO₃)₂ · 6H₂O и 0.01M NaCl при различных pH. С целью регулирования pH среды использовали соляную кислоту (при pH 1–2), буферный раствор, состоящий из 0.1M CH₃COOH и 0.1M NH₄OH в различных соотношениях (при pH 3–11), а также NaOH (при pH 12–13).

Исследования проводили в статических условиях при 25°С и общей продолжительности 24 ч.



Рис. 1. Фотопики для определения радионуклидов ²³⁵U и ²³⁸U в гамма-спектрометре HP Ge.

Растворяли рассчитанное количество уранилнитрата в 50 мл водного раствора NaCl, далее в раствор погружали 50 мг сополимера **4** и выдерживали заданное время. Содержание 80 мг/л UO_2^{2-} ионов в растворе эквивалентно 18 Бк/л активности изотопа ²³⁵U. Исследование процесса улавливания уранил-ионов по времени показало, что процесс интенсивно протекает в первые три часа, далее происходит некоторая стабилизация. Поэтому все дальнейшие исследования проводили при продолжительности 24 ч.

Степень сорбции уранил-ионов (R) и сорбционную емкость (q_e) сорбента вычисляли по следующим формулам [13]:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%,$$
 (1)

$$q_{\rm e} = \frac{C_0 - C}{m_{\rm sorb}} V_{\rm sorb},\tag{2}$$

где C_0 — начальная концентрация уранил ионов, C — равновесная концентрация уранил ионов, V_{sorb} — объем сорбционной среды, m_{sorb} — масса сорбента.

Аппаратура. ИК-спектры сополимеров регистрировали на ИК-фурье-спектрометре ALPHA (фирма BRUKER, Германия) в диапазоне волновых чисел 600–4000 см⁻¹. С целью исследования сорбционных свойств сополимера 4 использовали γ -спектрометр HP Ge (с германиевым детектором, производства фирмы Canberra, США) для определения активностей изотопов урана (для определения содержания изотопов ²³⁵U и ²³⁸U в водных растворах).

Методика определения сорбционных свойств. Содержание изотопа ²³⁵U определяли, исходя из его активности, равной 185.7 кэВ (энергетический выход пика 54%). Содержание изотопа ²³⁸U определяли по продукту его превращения в метастабильный изотоп ²³⁴Pa (активность 1001.03 кэВ, энергетический выход пика 0.59%). Следует отметить, что с помощью γ -спектрометра можно определить содержание изотопа ²³⁸U в исходном водном растворе. Однако вследствие различия химических свойств протактиния и урана и неодинаковых их сорбционных свойств, в фильтрате между ²³⁴Pa (*m*) и ²³⁵U наблюдается нарушение равновесия. Поэтому активность изотопа ²³⁸U определить исходя из активности изотопа ²³⁴Pa (*m*) невозможно (рис. 1). Поэтому для расчета концентрации ²³⁵U и ²³⁹U использовали формулы из [14]:

$$A_{U_{235}} = \lambda_{U_{235}} N_{U_{235}} = \frac{\ln 2}{T_{1/2}^{U_{235}}} N_A \frac{m^{U_{235}}}{M_{U_{235}}},$$
 (3)

$$A_{\rm U_{238}} = \lambda_{\rm U_{238}} N_{\rm U_{238}} = \frac{\ln 2}{T_{1/2}^{\rm U_{238}}} N_{\rm A} \frac{m^{\rm U_{238}}}{M_{\rm U_{238}}}, \tag{4}$$

где $A_{U_{235}}$ и $A_{U_{238}}$ – активности радионуклидов ²³⁵U и ²³⁸U соответственно, $\lambda_{U_{235}}$ и $\lambda_{U_{238}}$ – констаты полураспада радионуклидов ²³⁵U и ²³⁸U соответственно, N_A – число Авогадро, $m^{U_{235}}$ и $m^{U_{238}}$ – массы радионуклидов ²³⁵U и ²³⁸U соответственно, $M^{U_{235}}$ и $M^{U_{238}}$ – атомные массы радионуклидов ²³⁵U и ²³⁸U соответственно, $T_{1/2}^{U_{235}}$ и $T_{1/2}^{U_{238}}$ – периоды полураспада радионуклидов ²³⁵U и ²³⁸U соответственно.



Рис. 2. Зависимости степени сорбции (*R*) и статической сорбционной емкости (*q*) сорбции урана от pH раствора сорбентом **4**.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно [15], что в зависимости от pH водного раствора урановые ионы могут находиться в различных формах: помимо уранил- и ураноилионов, также и в их гидратированных состояниях. Поэтому очень важно исследование влияния pH среды на процесс сорбции. Нами исследована зависимость степени сорбции и сорбционной емкости сорбента **4** от pH раствора в статических условиях при m = 50 мг, T = 300 K, $C_0 = 80$ мг/л. Основная цель экспериментов — определение влияния pH среды на сорбционную способность урана сорбентом **4**.

На рис. 2 приведена зависимость степени сорбции (R) и статической сорбционной емкости (q) сорбента 4 от pH раствора в указанных услови-



Рис. 3. Зависимость статической сорбционной емкости (q) сорбента **4** от начальной концентрации уранил-ионов в растворе.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 4 2021

ях. Как видно, кривые носят экстремальный характер. Максимальное значение степени сорбции наблюдается при pH 5–6.

На рис. 3 приводится зависимость сорбционной емкости от начальной концентрации уранилионов в растворе. Из данных рис. 2 и 3 можно заключить, что при малых значениях pH (т.е. в кислых растворах) в водном растворе присутствуют уранил-ионы UO_2^{2+} . С увеличением pH среды количество указанных ионов уменьшается, и в растворе превалирует ионы UO_2OH^+ , $(UO_2)_3(OH)_5^+$, т.е. происходит увеличение содержания гидрокси-катионов.

Приведенная на рис. 3 зависимость $q = f(C_0)$ показывает, что стационарная область наблюдается при C₀ > 200 мг/л. Результаты проведенных исследований показали, что сорбционная емкость достигает максимального значения 101 мг/г по уранил-ионам. Очевидно, протоны двух -СО-ОН-групп в структуре исследованного сополимера замещаются гидроксил-катионами. При pH 5-6 в среде в основном образуются катионы UO₂OH⁺, которые взаимодействуют с поверхностными карбоксильными группами сополимера [15]. Ионы UO_2^{2+} и UO_2OH^+ , видимо, реагируют и с OHгруппами, имеющимися в структуре фенольного звена. Эти взаимодействия могут быть достаточно сильными. Указанные ионные формы в основном реализуются при рН 5-6. Поэтому на зависимости R от pH (рис. 2) максимальная степень сорбции и получена при этих значениях рН.

<i>A</i> ₀ , Бk/л	<i>А</i> , Бk/л	<i>C</i> ₀ , мг/л	<i>C</i> _e , мг/л	$\lg C_{\rm e}$	$q_{ m e},$ мг/г	$\lg q_{ m e}$	$C_{\rm e}/q_{\rm e}$
1.2	0.06	2.4	0.12	-0.92	2.28	0.36	0.053
2.4	0.21	4.8	0.42	-0.38	4.38	0.64	0.096
3.6	0.4	7.2	0.8	-0.10	6.4	0.81	0.125
14.4	3.2	28.8	6.4	0.81	22.4	1.35	0.286
28.8	6.9	57.6	13.8	1.14	43.8	1.64	0.315
43.2	12.6	86.4	25.2	1.40	61.2	1.79	0.412
57.6	19.5	115.2	39	1.59	76.2	1.88	0.512
86.4	39.4	172.8	78.8	1.90	94	1.97	0.838
115.2	64.7	230.4	129.4	2.11	101	2.00	1.281

Таблица 1. Результаты расчетов параметров изотермы по Фрейндлиху

Обнаруженное равновесие между урановыми ионами и сорбентом хорошо иллюстрируется изотермой Фрейндлиха [16]:

$$\lg q_{\rm e} = \lg K_{\rm F} + \frac{1}{n} \lg C_{\rm e},\tag{5}$$

где $C_{\rm e}$ — концентрация урана в растворе после сорбции, мг/л; $q_{\rm e}$ — количество урана, сорбированного в единице массы сорбента 4, мг/г; $K_{\rm F}$ — константа сорбционной емкости (рассчитана экспериментально), n — фактор неоднородности сорбента 4. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

При рН 7 на зависимостях R = f(pH) и $q_c = f(pH)$ наблюдаются неболышие максимумы или стационарные области, что указывает на процесс сорбции на поверхности сополимера ионов и в виде $(UO_2)_3(OH)_5^+$, $(UO_2)_3(OH)_7^+$, т.е. в виде гидрокси-катионов. В сильнощелочной среде (при pH ≥ 10), как показали эксперименты, на поверхности сорбента обнаруживаются электроноакцепторные центры, так как при этих значениях pH в растворе имеются гидрокси-анионы $UO_2(OH)_3^-$ и $(UO_2)_3(OH)_7^-$. Изотерма Фрейндлиха приводится на рис. 4.



Рис. 4. Изотерма сорбции катиона урана сорбентом 4 по Фрейндлиху.

Была построена также изотерма Ленгмюра (рис. 5). Приведенную зависимость србционной емкости (q_e) от C_e можно объяснить исходя из изотермы Ленгмюра [17]:

$$\frac{C_{\rm e}}{q_{\rm e}} = \frac{1}{K_{\rm L}} + \frac{a_{\rm L}}{K_{\rm L}} C_{\rm e},\tag{6}$$

$$q_{\rm e} = \frac{Q_{\rm max} a_{\rm L} C_{\rm e}}{1 + a_{\rm L} C_{\rm e}},\tag{7}$$

где $K_{\rm L}$ — константа сорбции сорбента **4**, л/г; $a_{\rm L}$ — постоянная в зависимости от энергии сорбции, л/мг; $Q_{\rm max}$ — максимальная сорбционная емкость сорбента, мг/г.

С целью выявления выгодности процесса сорбции была вычислена постоянная рассеивания (*R*_L) по формуле:

$$R_{\rm L} = \frac{1}{1 + bC_0},\tag{8}$$

где $b(a_L)$ — постоянная Ленгмюра, C_0 — начальная концентрация уранил ионов в растворе, мг/л [17].

В табл. 2 приводятся константы изотерм Фрейндлиха и Ленгмюра.



Рис. 5. Изотерма сорбции катиона урана сорбентом **4** по Ленгмюру.

Фрейндлих			Ленгмюр				
N	K _F	R^2	<i>К</i> _L , л/г	а _L , л/мг	R _L	<i>Q</i> _{max} , мг/г	
1.72	7.8	0.989	6.96	0.06	0.07	101	

Таблица 2. Константы изотерм Фрейндлиха и Ленгмюра для сорбента 4

Как видно из табл. 2, значение R_L находится в интервале 0–1, что указывает на возможность процесса сорбции. Также видно, что на основе изотермы Фрейндлиха вычислен коэффициент неоднородности поверхности сорбента (1/n = 0.5829). Поскольку эта величина оценивается в диапазоне 0–1, было определено, что поверхность сорбента достаточно неоднородна.

С целью установления возможности максимального извлечения уранил-ионов были проведены эксперименты и при высокой концентрации урановой соли (300 мг/л) и различных количествах сорбента (0.2–10 г/л) (при рН 6, комнатной температуре, в общем объеме раствора 50 мл, в присутствии 10 мл буфера ацетата аммония). При увеличении концентрации сорбента в жидкой фазе от 0.2 до 10 г/л скорость сорбции уранил-ионов увеличивается. В диапазоне 5–10 г/л скорость сорбции начинает стабилизироваться.

С целью изучения возможности регенерации сорбента 4 исследована десорбция 100 мг/г уранил-иона из сорбента 4 растворами азотной, соляной кислот. гидроксида натрия и хлорида натрия [18]. По мере увеличения концентрации обекислот десорбция урана из сорбента ИХ увеличивается. Максимальная десорбция происходит при концентрации минеральных кислот, равной 0.5 М и составляет 95.3% в случае десорбции азотной кислотой и 96.2% – при десорбции соляной кислотой. Обе минеральные кислоты показывают почти одинаковую степень десорбции в растворах в одинаковой концентрации, следовательно, десорбция урана из сорбента происходит только за счет протона. Как было отмечено, десорбция уранила из сорбента осуществлялась также растворами NaOH и NaNO3. Выявлено, что степень десорбции уранил-ионов в присутствии 0.05 М раствора NaOH составляет всего 25%.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о возможности использования структурированного сополимера **4** в качестве эффективного сорбента для очистки водных систем от урановых соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Modi M.K., Pattanaik P., Nishad Dash et al.* // Intern. J. Pharmac. Sci. Rev.and Res. 2015. V. 34. № 1. P. 122.
- 2. Akpomieab K.G., Dawodua F.A., Adebowale K.O. // Alexandria Engineering Journal. 2015. V. 54. № 3. P. 757. https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.03.025
- Бунина З.Ю., Брылева Е.Ю., Юрченко О.И., Беликов К.Н. // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2018. Т. 9. № 1. С. 80.
- 4. Полякова И.В., Грошикова А.Р., Лещинская А.П. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. № 4. С. 694.
- 5. Шилина А.С., Милинчук В.К. // Там же. 2010. Т. 10. № 2. С. 237.
- Jun Qian, Suya Cai, Sen Yang, Daoben Hua // J. Materials Chem. A. 2017. V. 5. P. 22380. https://doi.org/10.1039/C7TA08025E
- 7. James A.M., Harding S., Robshaw Th. et al. // ACS Applied Materials Interfaces. 2019. V. 11. № 25. P. 22464. https://doi.org/10.1021/acsami.9b06295
- 8. Ферапонтов Н.Б., Гагарин А.Н., Токмачёв М.Г. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 3. С. 368.
- 9. Zemskova L., Egorin A., Tokar E., Ivanov V. // Biomimetics. 2018. V. 39. № 3. https://doi.org/10.3390/biomimetics3040039
- Zakharchenko E., Mokhodoeva O., Malikov D. et al. // Procedia Chemistry. 2012. 7. P. 268. https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.10.043
- 11. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р. Химия алкенилфенолов. М.: Техносфера, 2018. 362 с.
- 12. *Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Агаева М.А. и др. //* Успехи химии. 2015. Т. 84. № 12. С. 1258.
- 13. *Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Гарибов А.А. и др. //* Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 1. С. 151.
- 14. 3-rd ed, Ann Arboar, Michigan, 1999. P.806.
- Annick Froideval. Chimie de l'uranium(VI) à l'interface solution/minéraux (quartz et hydroxyde d'aluminium): expériences et caractérisations spectroscopiques. Chimie. Université Louis Pasteur – Strasbourg I, 2004. Français.
- Ho Y.S., Porter J.F., Kay Mc. // Water, Air, and Soil Pollution. 2002. V. 141. P. 1.
- Ng J.C.Y., Cheung W.H., McKay G. // Chemosphere. 2003. V. 52. P. 1021. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00223-6
- Nakajima A., Sakaguchi T. // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 1986. V. 36. № 1. P. 281. https://doi.org/10.1002/jctb.280400205

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:543.544

АДСОРБЦИЯ БЕНЗОЛА НА НАНОПОРИСТЫХ СИЛИКАГЕЛЯХ С ПРИВИТЫМИ ПОЛИФТОРАЛКИЛЬНЫМИ СЛОЯМИ И СМАЧИВАЕМОСТЬ

© 2021 г. Т. М. Рощина^{*a*,*}, Н. К. Шония^{*a*,**}, О. П. Ткаченко^{*b*}, Л. М. Кустов^{*a*,*b*}

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Россия

^bРоссийская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, 119991, Москва, Россия *e-mail: 2474747@mail.ru

> **e-mail: natalyashonija@gmail.com Поступила в редакцию 24.05.2020 г. После доработки 24.05.2020 г. Принята к публикации 28.05.2020 г.

Методами газовой хроматографии (ГХ), статической адсорбции и ИК-спектроскопии диффузного отражения проведено комплексное исследование особенностей процесса адсорбции бензола в полифторалкильных слоях разного строения, привитых к поверхности силикагеля SG. После модифицирования константы Генри по данным ГХ и величины адсорбции бензола, полученные статическим методом, снижаются в ряду: SG > SG-F(III) > SG-F > SG-isoF(III), где для получения образцов SG-F(III), SG-F и SG-*iso*F(III) использованы силаны $nC_6F_{13}(CH_2)_2SiCl_3$, $nC_6F_{13}(CH_2)_2Si(CH_3)_2Cl u$ *iso* $C_3F_7(CH_2)_2SiCl_3$ соответственно. Обнаружено, что энергетические характеристики бензола и других углеводородов на образце SG-F(III) с линейным трифункциональным модификатором превосходят на 3–7 кДж/моль величины, полученные на исходном носителе. На основе десорбционных данных в области капиллярно-конденсационного гистерезиса изотерм адсорбции бензола рассчитаны углы смачивания на нанопористых силикагелях с полифторалкильными слоями.

Ключевые слова: химическое модифицирование, полифторалкилсиланы, силикагель, адсорбция, бензол

DOI: 10.31857/S0044453721040221

Известно, что материалы, в состав которых входят поверхностные перфторалкильные группы, могут обладать чрезвычайно высокими гидрофобными и олеофобными свойствами [1]. В связи с этим полифторорганические соединения применяются для создания покрытий с водоотталкивающими и незагрязняющимися, антикоррозионными и антибактериальными свойствами в мембранных технологиях [2–6], электронике [6, 7], автомобильной и текстильной промышленности [8–12], медицине [3, 13, 14], архитектуре [15] и других областях.

Выделяют два принципиально различных метода получения поверхностей с полифторорганическим покрытием — адсорбционное и химическое модифицирование. Адсорбционный метод наиболее простой и удобный [16]. Например, Фторопласт-42 в растворе ацетона предназначен для получения атмосферо-, радиационно- и химически стойких покрытий на самых разных поверхностях, включая металлы и стекла [17]. Однако адсорбционные модифицирующие слои часто оказываются недостаточно термически стабильными или нестойкими к воздействию растворителей и паров. Поэтому для получения материалов со стабильными свойствами, включая стационарные фазы для хроматографии [18, 19], а также для создания эффективных водо- и грязезащитных покрытий полифторорганический слой должен быть как можно более прочно связан с подложкой, и, следовательно, необходимо ковалентное связывание модификатора с поверхностью.

При исследовании физико-химических характеристик поверхностей с полифторорганическим покрытием используют разнообразные методы. Основной метод оценки лиофобности привитых слоев – определение краевых углов смачивания θ. По мнению авторов [1], "тест на смачиваемость является одним из самых быстрых и, вероятно, самым чувствительным методом контроля качества гидрофобных поверхностей и плотности упаковки привитых молекул". Установлено [1, 2,

20], что по степени гидрофобизации и олеофобизации поверхности полифторалкильные привитые слои существенно превосходят алкильные и полиметилсилоксановые. В [6] детально исследовано влияние длины перфторированного радикала в монослоях фторзамещенных гексадекантиолов на золоте на углы смачивания полярными протонными (вода и глицерин) и полярными апротонными (ДМФ и ацетонитрил) жидкостями. Показано, что при замене атомов водорода в метильной группе на атомы фтора наблюдается заметное снижение угла смачивания. Однако при увеличении длины полностью фторированной углеродной цепочки угол смачивания увеличивается и, начиная с числа атомов углерода 4, практически не изменяется. Важно отметить, что метод смачивания неинформативен для слоев, закрепленных на пористых И дисперсных материалах. Поскольку применение таких материалов на практике непосредственно связано с физико-химическими свойствами модифицированной поверхности, актуально изучение адсорбционных равновесий с их участием.

В работе [21], первой, по нашим сведениям, посвященной применению адсорбционно-статического метода для исследования кремнеземов с привитыми полифторалкильными группами, показано, что на октадецилкремнеземе наблюдается почти столь же высокая адсорбция бутана, выбранного авторами для оценки олеофобных свойств поверхности, как и на исходном носителе, в то время как на фторсодержащих поверхностях соответствующие величины в несколько раз меньше. Олеофобный характер тем больше, чем выше содержание фторалкильных групп на поверхности, т.е. в случае покрытия полимерного типа. Подобное уменьшение адсорбции гексана отмечено в [22] при переходе от алкил- к полифторалкилкремнеземам.

В работах [23, 24] исследованы свойства поверхности кремнеземов, модифицированных моно-, би- и трихлорсиланами с перфторгексильными группами с образованием плотных монослоев (концентрация привитых групп не менее 2 нм⁻²), методами статической адсорбции, газовой хроматографии и ИК-спектроскопии. В качестве исходного носителя выбран аэросилогель (коммерческое название Силохром), поскольку эта разновидность кремнезема обладает высокой химической однородностью поверхности, широкими порами (эффективный диаметр 40–50 нм) и достаточно развитой удельной поверхностью (100 м²/г), что способствует исследованиям методом ГХ [16]. Установлено, что такое модифицирование приводит к снижению констант Генри и величин адсорбции как н-алканов, так и ароматических углеводородов, при этом ключевую роль в описании адсорбционных процессов часто играет

энтропийный фактор. Предположительно при модифицировании би- и трифункциональными модификаторами появляются новые, более активные, по сравнению с исходным носителем, центры. В случае использования трихлорсилана привитые покрытия обладают наиболее высокими экранирующими свойствами по отношению к бензолу при давлении насыщенных паров, а в случае монохлорсилана получаются наиболее олеофобные и неполярные покрытия.

Согласно [25], чем выше концентрация и меньше длина привитой цепи, тем более резко (от 2 до 25 раз) снижаются величины адсорбции углеводородов в результате модифицирования кремнезема монофункциональными полифторалкилсиланами, в состав которых входило 3, 4 или 6 полностью фторированных атомов углерода. Это отражает увеличение степени олеофобизации поверхности при образовании полифторорганических покрытий в данном направлении.

Согласно ИК-спектроскопическим данным [23–25], к общим свойствам химически модифицированных аэросилогелей, независимо от концентрации привитых полифторалкильных групп, относится отсутствие полос поглощения свободных силанольных групп.

Следует отметить, что силикагели относятся к наиболее востребованным для практического применения разновидностям кремнезема [1, 16]. Поэтому наша работа [26] была посвящена изучению методами адсорбции и ГХ поверхностных свойств силикагелей, модифицированных триполифторалкилсиланами функциональными *n*C₆F₁₃(CH₂)₂SiCl₃ и *iso*C₃F₇(CH₂)₂SiCl₃, в сопоставлении с силикагелем с привитым монофункциональным силаном $nC_6F_{13}(CH_2)_2Si(CH_3)_2Cl$. Обнаружено существенное различие в ходе изотерм адсорбции-десорбции азота и гексана в области капиллярно-конденсационного гистерезиса, связанное с лиофобностью полифторалкильных слоев. Совокупность адсорбционностатических и ГХ данных указывает на то, что наиболее низкая адсорбционная активность в отношении алканов характерна для образца, в состав которого входит привитая группа разветвленного строения. Согласно термогравиметрическому анализу, термическая стабильность образцов достаточно высока - деструкция привитого слоя в токе сухого азота начинается при температуре выше 650 К.

В настоящей работе получены новые данные по исследованию силикагеля и химически модифицированных кремнеземов (XMK) с привитыми полифторалкильными группами на его основе методами газовой хроматографии, статической адсорбции и ИК-спектроскопии. Связь строения привитого слоя со свойствами поверхности XMK изучалась в основном на основе данных по ад-

	SG	SG-F	SG-F(III)	SG-isoF(III)	
Величина		$nC_6F_{13}(CH_2)_2Si(CH_3)_2Cl$	nC ₆ F ₁₃ (CH ₂) ₂ SiCl ₃	isoC ₃ F ₇ (CH ₂) ₂ SiCl ₃	
N	_	1.3	2.1	2.7	
т	_	0.205	0.291	0.253	
K_{Γ}	0.028	0.014	0.017	0.0093	
a	1.06	0.41	0.49	0.26	
V(по N ₂)	1.19	0.84	0.73	0.77	
V (по бензолу)	1.18	0.82	0.59	0.68	
<i>d</i> (по N ₂)	13.2	11.6	11.0	11.6	
<i>d</i> _m (по бензолу)	11.3	17.3	17.7	19.5	
<i>s</i> _{vл} (по N ₂)	297	249	246	239	
s _{уд} (расчет)		236	211	222	
<i>s</i> _{уд} (по бензолу)	282	59	74	39	

Таблица 1. Обозначения, модификатор и характеристики образцов

Обозначения: концентрация привитых групп (N, нм⁻²), массовая доля привитого соединения в образце (m), константа Генри (K_{Γ}) гексана при 403 K, величина адсорбции (a, мкмоль/м²) гексана при относительном давлении паров $p/p_0 = 0.2$ и 298 K, объем пор (V, мл/г), эффективный диаметр пор (d, нм), эффективный диаметр мениска (d, нм), удельная поверхность (s_{yg} , м²/г))

сорбции паров бензола — традиционного адсорбционного зонда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбенты

Образцы XMK синтезированы по методикам, приведенным в работах [23, 25]. Обозначения, состав модификатора и отдельные характеристики образцов приведены в табл. 1.

Методы

Согласно [26], концентрацию привитых групп определяли по результатам элементного анализа на углерод (прибор Perkin Elmer 2400 CHN Analyzer, Schwarzkopf Microanalytical Lab., Woodside, NY) по формуле, приведенной в [1]. Погрешность определения ≤0.7%. Изотермы адсорбции азота измеряли на сорбтометре ASAP-2020 (Micromeritics, Norcross, GA, USA) при 77 К [26]. Перед измерениями образцы подвергали термообработке в вакууме при 423 K, 10⁻⁵ мм рт. ст. в течение 10-12 ч. Изотермы адсорбции паров бензола всеми изучаемыми образцами получали весовым статическим методом (пружинные весы Мак-Бэна-Бакра [27]) при 298 К. Перед измерениями образцы подвергали вакуумной термообработке при 423 К и давлении 10⁻⁵ мм рт. ст. Время установления адсорбционного равновесия составляло от 1530 мин в области до относительного давления p/p_0 → $\rightarrow 0.7-0.8$ и до 8-10 ч в области p/p_0 → 1.

Газохроматографические исследования XMK выполняли на хроматографе "Хром-5" с пламенно-ионизационным детектором, гелием в качестве газа-носителя (расход газа 15—25 мл/мин) и стеклянными колонками (длина 1 м, внутренний диаметр 2—2.5 мм). Перед проведением измерений образцы подвергали термообработке в токе гелия при температуре 450 К в течение 30 ч. Пробы веществ в виде разведенных в 2—30 раз паров вводили с помощью шприца в количестве 0.1—0.2 мл.

Константы Генри адсорбционного равновесия K_{Γ} рассчитывали из измеряемых ГХ параметров по формулам, приведенным в [16, 27]. В качестве стандартных состояний вещества использовали: 1 мкмоль/мл в газовой фазе и 1 мкмоль/м² в адсорбированном состоянии. Начальные (область Генри) теплоты адсорбции *q* и стандартные энтропии адсорбции ΔS° в приближении их независимости от температуры рассчитывали из температурных зависимостей K_{Γ} по уравнению [16, 27]:

$$\ln K_{\Gamma} = q/RT + \Delta S^{\circ}/R + 1,$$

где $q = -\Delta U$, $\Delta U - дифференциальное мольное изменение внутренней энергии при адсорбции. Погрешность определения <math>q$ и ΔS° составляла от 2



Рис. 1. Зависимости $\ln K_{\Gamma}$ от обратной температуры для бензола.

до 5%. Вклады специфического взаимодействия $\Delta G^{\rm sp}$ оценивали согласно уравнению [16]:

$$\Delta G^{\rm sp} = \Delta G^{\rm o} - \Delta G^{\rm d}$$

где ΔG° — энергия Гиббса адсорбции и ΔG^{d} — энергия дисперсионных сил исследуемого соединения, равная значению ΔG^{d} реального или гипотетического *н*-алкана с той же поляризуемостью.

ИК-спектры диффузного отражения (DRIFTS) регистрировали при комнатной температуре на спектрометре NICOLET "Protege" 460, оснащенном разработанной в ИОХ им. Н.Д. Зелинского приставкой [28], в интервале 6000–400 см⁻¹ с шагом 4 см⁻¹. Для удовлетворительного соотношения сигнал/шум число накоплений составляло 500 спектров. Перед измерением спектров образцы разбавляли порошком CaF₂, а затем подвергали термовакуумной обработке при 423 К и давлении 10^{-3} мм рт. ст. в течение 4 ч (скорость нагрева 5 К/мин). Адсорбцию C₆H₆ проводили

при комнатной температуре и давлении насыщенных паров 85 мм рт. ст. Интенсивность полос поглощения в спектрах выражали в единицах Кубелки—Мунка [27, 29]. Регистрацию и обработку спектров вели по программе OMNIC.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Газовая хроматография. Исследованы термодинамические характеристики адсорбции бензола, а также толуола и этилбензола, при введении проб адсорбата в количестве менее наномоля, т.е. в области предельно малых заполнений поверхности. Как следует из рис. 1, константы Генри K_{Γ} бензола, определенные в интервале температур 374-423 К, снижаются после модифицирования. В группе модифицированных образцов самые высокие значения K_{Γ} наблюдаются на SG-F(III), далее следуют K_{Γ} на SG-F, а затем величины K_{Γ} немного падают на SG-*iso*F(III). Подобные закономерности наблюдаются и в случае толуола и этилбензола, а также н-алканов, но степень снижения K_{Γ} последних относительно исходного носителя на SG-isoF(III) по сравнению с SG-F выражена заметнее, например, для гексана в 1.5 раза больше на SG-isoF(III) (табл. 1). В отличие от K_{Γ} энергетические характеристики на образце SG-F(III) превосходят на 3-7 кДж/моль величины, полученные на исходном носителе (табл. 2). Это относится к теплотам адсорбции q не только аренов, но и н-алканов [26], например, октана (табл. 2). На SG-F и SG-isoF(III) значение q меньше (за исключением бензола на SG-isoF(III)), чем на исходном носителе, но на SG-isoF(III) выше, чем на образце с монофункциональным модификатором SG-F, хотя концентрация привитых групп на SG-F наименьшая.

Эти факты можно объяснить, если учесть, что на силикагелях, синтезированных с помощью трифункциональных модификаторов, т.е. на SG-F(III) и SG-*iso*F(III), в отличие от кремнезема с привитым монофункциональным модификатором SG-F, существуют дополнительные активные адсорбционные центры в модифицирующем слое. Это, прежде всего, – доступные для адсорбции гидроксильные группы у якорного атома кремния, образовавшиеся в результате гидролиза

Таблица 2. Теплоты (q, кДж/моль) и стандартные энтропии (ΔS° , Дж/(моль K)) адсорбции

Сорбат	SG		SG-F		SG-F(III)		SG-isoF(III)		
	q	$-\Delta S^{\circ}$	q	$-\Delta S^{\circ}$	q	$-\Delta S^{\circ}$	q	$-\Delta S^{\circ}$	
Октан	38	124	33	118	41	136	35	128	
Бензол	45	135	40	134	52	155	45	145	
Толуол	51	144	45	141	56	160	49	152	
Этилбензол	57	154	47	143	60	165	52	157	

непрореагировавших атомов хлора в молекулах трифункциональных модификаторов. Тем не менее, следует учесть, что на аэросилогеле с привитым трифункциональным силаном с неполярными октильными радикалами величина q аренов ниже, чем на исходном носителе [30]. Следовательно, необходимо учесть дополнительное взаимодействие с полярными фрагментами —⁺⁶CH₂—⁻ ${}^{\delta}{
m CF}_2-$ или $-{}^{+\delta}{
m CH}_2-{}^{-\delta}{
m CF}$ - привитой цепи. Высокая концентрация и разветвленное строение привитых групп на SG-isoF(III) способствуют лучшему экранированию как лополнительных гилроксильных групп, образовавшихся при синтезе, так и остаточных силанолов носителя, что снижает теплоты адсорбции углеводородов в сравнении с образцом SG-F(III) (табл. 2).

Анализ данных по энтропиям адсорбции показывает, что наименьшие значения ΔS° характерны для образца SG-F(III). Следовательно, уменьшение значения K_{Γ} на SG-F(III) по сравнению с полученным на SG обусловлено понижением энтропии адсорбции, обычно на 10–20 Дж/(моль K) (табл. 2). Можно предположить, что это связано с формированием сравнительно структурированных привитых слоев на SG-F(III), образованных с помощью линейного трифункционального силана, снижающих подвижность адсорбированных молекул. Причина уменьшения констант Генри на SG-*iso*F(III) по сравнению с SG-F также лежит в снижении ΔS° на первом (табл. 2).

Таким образом, в системах с участием XMK особенно внимательно следует относиться к энтропийному фактору, который оказывает немаловажное, а часто и определяющее влияние на закономерности адсорбции соединений.

С целью оценки вклада специфических взаимодействий в адсорбцию бензола, π -связи молекулы которого способны к образованию водородных связей и электростатическому взаимодействию, результаты сопоставлены с полученными для гексана, адсорбирующегося преимущественно за счет универсальных дисперсионных взаимодействий. Как видно из рис. 2, на котором температурные представлены зависимости $\ln K_{\Gamma}^{\text{отн}}$, где $K_{\Gamma}^{\text{отн}}$ – отношения констант Генри бензола к гексану, величина $K_{\Gamma}^{\text{отн}}$ на исходном но-сителе ниже, чем на образце SG-F(III), но выше, чем на SG-*iso*F(III), а наименьшие значения $K_{\Gamma}^{\text{отн}}$ характерны для SG-F. В том же порядке изменяется наклон температурных зависимостей $\ln K_{\Gamma}^{\text{отн}}$, определяющий разности теплот адсорбции этих молекул Δq (кДж/моль), равные 19, 16, 15 и 13 на SG-F(III), SG, SG-isoF(III) и SG-F соответственно. Следовательно, так называемая полярность [16] поверхности снижается в ряду SG-F(III) > SG > > SG-*iso*F(III) > SG-F. Индексы удерживания



Рис. 2. Зависимости $\ln K_{\Gamma}^{\text{отн}}$ ($K_{\Gamma}^{\text{отн}} = K_{\Gamma}$ (бензол)/ K_{Γ} (гексан)) от обратной температуры.

Ковача, например, для бензола 984, 956 и 847 на SG-F(III), SG-isoF(III) и SG-F соответственно [26], и вклады специфических взаимодействий аренов в адсорбцию (табл. 3) изменяются на модифицированных образцах в том же направлении. Полученные данные связаны не только с наличием дополнительных гидроксилов у якорного атома кремния на SG-F(III) и SG-isoF(III). Следует также обратить внимание на возможно более активное участие в адсорбции полярного фрагпривитой полифторалкильной мента цепи $-{}^{+\delta}CH_2 - {}^{-\delta}CF_2 -$ или $-{}^{+\delta}CH_2 - {}^{-\delta}CF -$, сформированной с помощью трифункционального модификатора, присутствие которого способствует увеличению вклада специфического взаимодействия.

Адсорбция в статических условиях. В табл. 1 приведены текстурные характеристики образцов, рассчитанные из изотерм адсорбции азота [26] и бензола. Общий объем пор V уменьшается после модифицирования, причем тем в большей мере, чем выше массовая доля привитого слоя в образце. Для исходного носителя и образца SG-F значения V по азоту и по бензолу одинаковы, что со-

Таблица 3. Вклады энергии специфических взаимодействий ($-\Delta G^{\rm sp}$, кДж/моль) в энергию Гиббса адсорбции при 403 К

Адсорбат	SG	SG-F	SG-F(III)	SG-isoF(III)
Бензол	7	5	7	6
Толуол	8	5	8	7
Этилбензол	8	5	8	6



Рис. 3. Начальные области изотерм адсорбции бензола при 298 К.

ответствует правилу Гурвича [31], а для образцов с трифункциональными модификаторами значения V по азоту выше, чем по бензолу на $\approx 10\%$. Можно предположить, что плотность бензола, адсорбированного в порах SG-F(III) и SG-*iso*F(III), меньше плотности жидкого бензола.

Значения удельной поверхности s_{va} (по N₂), рассчитанные по уравнению Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) с использованием площадки молекулы азота 0.162 нм² [31], неплохо согласуются с рассчитанными s_{yg} (расчет) по уравнению, подобному приведенному в [1]: $s_{yg}(XMK) =$ $= s_{yg}(SG)(1 - m)$, где $s_{yg}(XMK)$ и $s_{yg}(SG)$ – удельные поверхности ХМК и исходного носителя соответственно, *т* – массовая доля привитого соединения в образце (табл. 1). Заметим, что именно это уравнение используют для определения величины концентрации привитых групп на ХМК [1]. Применение уравнения БЭТ к изотермам адсорбции бензола дает хорошие линейные зависимости на всех образцах в области относительных давлений 0.05-0.3 (коэффициент корреляции ≥ 0.998). С использованием площадки молекулы бензола 0.49 нм² [31] для исходного носителя SG величина s_{vд} (по бензолу) практически равна *s*_{vд} (по N₂) (табл. 1). Однако для модифицированных образцов это не так (табл. 1). Для согласия данных по азоту и бензолу требуется увеличить значение площадки молекулы бензола в 3-6 раз, что противоречит физическому смыслу и указывает на высокую степень разреженности монослоя молекул бензола. Таким образом, если при определении текстурных параметров кремнезема можно использовать как азот, так и бензол, то в случае ХМК целесообразно остановиться на азоте.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 4 2021

Величины адсорбции бензола *а*, полученные статическим методом при 298 К (рис. 3), снижаются после модифицирования в ряду SG > SG-F(III) > SG-F > SG-*iso*F(III). Как уже отмечено, аналогично меняются и константы Генри K_{Γ} бензола, определенные методом газовой хроматографии (рис. 1). Тенденции в изменении величин *а* для гексана от образца к образцу (табл. 1) такие же, как и для бензола (рис. 3). Однако степень снижения *а* для гексана, как и K_{Γ} , относительно исходного носителя на SG-*iso*F(III) по сравнению с SG-F выражена заметнее, чем для бензола, например, значение *а* для гексана при $p/p_0 = 0.2$ и 298 К падает в 1.6 раза сильнее на SG-*iso*F(III) (табл. 1).

Отношения величин адсорбции бензола и гексана (α), которые коррелируют с вкладом специфических взаимодействий в адсорбцию бензола, при $p/p_0 = 0.2$ и 298 К: α =2.6, 2.4 и 1.9 на SG-F(III), SG-*iso*F(III) и SG-F соответственно. Это также согласуется с ГХ-данными по $K_{\Gamma}^{\text{отн}}$ (рис. 2). Таким образом, возможно наличие двух метильных групп вместо дополнительных ОНгрупп у якорного атома кремния на SG-F приво-

дит к наименьшим значениям $K_{\Gamma}^{\text{отн}}$, Δq и α .

Полные изотермы адсорбции-десорбции бензола приведены на рис. 4. Вследствие уменьшения объема пор при модифицировании обе ветви петли капиллярно-конленсационного гистерезиса (ККГ) бензола на ХМК располагаются ниже, чем на исходном носителе. Однако, в отличие от азота [26], изотермы бензола на ХМК заметно смещаются в область более высоких, по сравнению с SG, величин p/p_0 . Заполнения монослоя a_m (ммоль/г), рассчитанного с учетом размера молекулы бензола с помощью *s*уд для исходного носителя ($a_{\rm m} = s_{\rm yg}/wN_{\rm A}$, где w – площадка молекулы бензола, принятая равной 0.49 нм², N_A – число Авогадро), на всех ХМК не происходило вплоть до $p/p_0 = 0.8-0.9$, что связано с существенным снижением поверхностной энергии и смачиваемости фторсодержащих покрытий углеводородами. Так, $\cos \theta$ (θ – краевой угол смачивания), измеренный для бензола на кремниевой пластинке, модифицированной монофункциональным перфторгексилсиланом, меньше 1 [32], причем, по данным для гексадекана [20], поверхностное натяжение которого (27.5 мН/м) близко к значению для бензола (28.2 MH/M), $\cos\theta$ уменьшается при переходе от пластинки с монофункциональным модификатором к пластинке с трифункциональным силаном, что согласуется с последовательностью смещения изотерм адсорбции бензола.

Оценка θ выполнена на основе кривых десорбции бензола, как и ранее в [26] для гексана, полученных на ХМК. Использовали простую модель



Рис. 4. Полные изотермы адсорбции–десорбции бензола (*a*_m (ммоль/г) – расчетная емкость монослоя). Темные точки – десорбция.

[31, 32], которая чаще всего служит основой расчетов распределения пор по размерам, - уравне-Кельвина для цилиндрических ние пор: $d_{\rm m} = \frac{4\sigma V_{\rm m}}{RT \ln(p_0/p)}$, где $d_{\rm m}$ – диаметр полусферического мениска, σ (для бензола 28.2, для гексана 17.9 мН/м) и V_m – поверхностное натяжение и мольный объем жидкого адсорбата соответственно при температуре опыта Т, R – газовая постоянная. Соотношение между диаметром мениска $d_{\rm m}$, диаметром коры d_C, толщиной адсорбционной пленки τ и диаметром пор $d_{\rm p}$ следует из рис. 5 [31]. При полном смачивании $\cos \theta = 1$, $d_{\rm m} = d_{\rm C}$ и $d_{\rm p} =$ $= d_{\rm C} + 2\tau$, что предполагается на исходном носителе. При неполном смачивании $0 < \cos \theta < 1$ и $d_{\rm C} = d_{\rm m} \cos \theta$. Поскольку в литературе отсутствуют сведения о величинах τ на поверхностях с полифторалкильными слоями, в качестве опорных данных мы использовали полные изотермы адсорбции N₂ и бензола на широкопористых аэросилогелях ASG и ASG-F. Выбор обусловлен тем, что эти образцы детально исследованы в наших работах [22, 25] с применением комплекса физико-химических методов, концентрация привитых групп, таких же, как у SG-F, ASG-F ($N = 1.1 \text{ нм}^{-2}$) близка к SG-F, широкие поры (по бензолу

≈50 нм) обеспечивают то, что основание ККГ для бензола и гексана находится при $p/p_{\rm S} \ge 0.8$ [32]. Поэтому для расчета средних значений τ использовали известное уравнение для непористых адсорбентов: $\tau = aV_{m}/s_{va}$, где *а* (ммоль/г) – величина адсорбции при измеряемом p/p_0 . Значения τ на ASG и ASG-F для N₂ лежат в области литературных данных, полученных на непористом гидроксилированном SiO₂, т.е. азот практически не чувствителен к влиянию природы поверхности [32]. Поскольку критическое поверхностное натяжение полифторсодержащих поверхностей лежит в интервале 10–15 мH/м [1], азот ($\sigma = 8.9$ мH/м), вероятнее всего, полностью смачивает ($\cos \theta = 1$) полифторалкильные слои на кремнеземе. Величины т для бензола и гексана на ASG очень близки и также соответствуют опубликованным данным для C₆H₆ на SiO₂. Это позволяет использовать традиционные в адсорбционных экспериментах уравнения при расчете т для азота на SG-F, а также т для углеводородов на SG.

Для углеводородов т на ASG-F много ниже, и в области, соответствующей ККГ на фторкремнеземах, составляют не более 0.33 нм [32]. Это – меньше толщины одного слоя для молекул бензола (0.37 нм) или гексана (0.4 нм). Учитывая близ-



Рис. 5. Сечение цилиндрической поры с адсорбатом; $d_{\rm C}$ – диаметр коры, $d_{\rm m}$ – диаметр мениска, $d_{\rm p}$ – диаметр поры, θ – краевой угол смачивания, τ – толщина адсорбционной пленки.

кие значения τ для углеводородов в области основания ККГ на SG-F и на ASG-F, можно предположить, что сплошная адсорбционная пленка на перфторгексильных слоях не образуется вследствие ухудшения смачивания (понижением $\cos \theta$) поверхности молекулами углеводородов. Результаты расчетов диаметров, характеризующих поры, в приближении, что объем заполненных пор равен объему адсорбированной жидкости (в мл/г) при данном значении p/p_0 , показывают, что эффективные (наиболее вероятные) кельвиновские диаметры мениска (*d*_m) для бензола на фторкремнеземах больше диаметра пор на исходном носителе (d = 12.6 нм) и, тем более, диаметра коры (табл. 1). Следовательно, можно оценить угол смачивания по уравнению: $\cos \theta = d_{\rm C}/d_{\rm m}$, для чего необходимо определить d_C. Использовали несколько вариантов расчета $d_{\rm C}$ (во всех случаях выбраны наиболее вероятные значения размеров) [32]. Например, для системы бензол и SG-F расчеты проводили следующим образом.

1) Принимали, что размер коры $d_{\rm C}$ SG-F по бензолу равен $d_{\rm C}$ SG по бензолу, так как полагали, что $d_{\rm p}$ (SG) > $d_{\rm p}$ (SG-F), τ (SG) > τ (SG-F).

2) Считали, что неизвестный диаметр пор SG-F по бензолу равен d_p SG-F по азоту, отсюда d_C SG-F (по C₆H₆) = d_p SG-F (по N₂) – 2 τ , (здесь и далее τ находили из данных для системы бензол и опорный адсорбент ASG-F).

3) Диаметр пор d_p^* оценивали по уравнению

 $\frac{V(SG)}{V(SG-F)} = \left(\frac{d_p(SG)}{d_p^*(SG-F)}\right)^2, \quad в \quad приближении, \quad что$

"длина" цилиндрического капилляра не меняется после модифицирования, а зависит только от эффективного (и постоянного для каждого образца) размера пор. При этом использовали экспе-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 4 2021

риментальные значения суммарных объемов *V* по бензолу (для SG рассчитан объем, соответствующий содержанию в 1 г образца SG-F [1]) и рассчитанные значения d_p (по бензолу на SG), следовательно, d_C SG-F (по C₆H₆) = $d_p^* - 2\tau$.

4) Диаметр пор $d_{\rm p}^{**}$ оценивали по уравнению $d_{\rm p}^{**} = 4V/s_{\rm yg}$, где V – по бензолу на SG-F, а $s_{\rm yg}$ для SG-F определяли по адсорбции азота, отсюда $d_{\rm C}$ SG-F (по C₆H₆) = $d_{\rm p}^{**} - 2\tau$.

Аналогичные варианты расчетов для определения $d_{\rm C}$ были использованы и для системы гексан и SG-F.

Результаты показывают, что рассчитанные из изотерм десорбции бензола на SG-F величины $\cos \theta$, равные 0.65, 0.63, 0.64 и 0.72 для вариантов 1, 2, 3 и 4 соответственно, неплохо согласуются со значением, полученным методом сидящей капли на модифицированной тем же силаном кремниевой пластинке (F/Si) $\cos \theta = 0.55$. Для гексана на SG-F получены $\cos \theta = 0.89$, 0.75, 0.77 и 0.84 для вариантов 1, 2, 3 и 4 соответственно, а на F/Si – 0.87. При этом в согласии с традиционными представлениями, чем больше поверхностное натяжение жидкости, тем хуже смачивание ($\cos \theta$ понижается).

Оценка краевых углов смачивания с помощью вариантов 1 и 2 показала, что на SG-F(III) значения $\cos \theta = 0.64$ и 0.58, а на SG-*iso*F(III) – 0.58 и 0.56, т.е. можно отметить рост олеофобности XMK, полученных с помощью трифункциональных силанов. Подобные тенденции были отмечены в [26] при сравнении значений $\cos \theta$, рассчитанных с помощью варианта 2 из изотерм десорбции гексана.

Таким образом, предложены подходы к оценке углов смачивания для углеводородов на полифторалкильных поверхностях, которые приводят к объяснению нетривиальных зависимостей, связанных с влиянием модифицирования на свойства кремнеземов в области капиллярноконденсационного процесса в лиофобных порах.

ИК-спектроскопия. На рис. 6 представлены ИК-спектры диффузного отражения образца SG в диапазоне $3900-2700 \text{ см}^{-1}$ до (а) и после (б) адсорбции C₆H₆. В спектре образца, обработанного в вакууме при 423 К, присутствует полоса при 3738 см⁻¹, характерная для валентных колебаний изолированных групп Si–OH. Полоса при 3672 см⁻¹ относится к колебаниям возмущенных водородной связью OH-групп [33, 34].

При адсорбции бензола на предварительно ваккумированном образце в спектре появляются три полосы поглощения, видные на вставке увеличенного масштаба. Полоса при 3096 см⁻¹ характеризует валентные колебания С–Н-связи,



Рис. 6. ИК-спектры образца SG до (1) и после (2) адсорбции C₆H₆ в области основных частот колебаний OH-групп и их разностный спектр (б).

полосы при 3072 и 3041 см⁻¹ являются составными тонами валентных колебаний С–Н- и С–Ссвязей и деформационных колебаний цепи С–С–С в плоскости бензольного кольца [33].

Адсорбция бензола на этом образце приводит к падению интенсивности полос валентных колебаний силанольных ОН-групп и увеличению интенсивности возмущенных водородной связью ОН-групп. Сдвиг полосы ОН-групп, найденный по разности спектров после и до адсорбции C_6H_6 (рис. 6б), составляет 138 см⁻¹, что свидетельствует о присутствии на поверхности исходного немодифицированного силикагеля SG гидроксильных групп, способных слабо взаимодействовать с бензолом.

На рис. 7 представлены ИК-спектры модифицированного монофункциональным силаном образца SG-F в диапазоне 3900-2700 см⁻¹ до (а) и после (б) адсорбции C₆H₆. В спектре образца, обработанного в вакууме при 423 К, отсутствует полоса, характерная для валентных колебаний изолированных Si-OH-групп [33, 34], присутствующая в спектре немодифицированного силикагеля SG (рис. 6а). В спектре вакуумированного образца SG-F в районе валентных колебаний OHгрупп наблюдаются полосы при 3695 и широкое плечо с центром при 3540 см⁻¹, характеризующие колебания возмущенных слабой водородной связью ОН-групп. Природа такой слабо возмущенной водородной связи, возникающей в результате модифицирования, была описана ранее [23]. Кроме того, в спектре наблюдаются полосы поглощения при 2963 и 2907 см⁻¹, характеризующие валентные колебания С–Н-связи в привитых группах [33].

При адсорбции бензола на образце SG-F в спектре появляются три полосы поглощения. Полоса при 3096 см⁻¹ характеризует валентные колебания С–Н-связи, полосы при 3073 и 3041 см⁻¹ являются составными тонами валентных колебаний С–Н- и С–С-связей и деформационных колебаний цепи С–С–С в плоскости бензольного кольца [33].

При адсорбции бензола полосы поглощения, относящиеся к колебаниям метильных и метиленовых групп привитой цепи, остались без изменения. В районе валентных колебаний ОН-групп заметно как общее уменьшение интенсивности полос, так и изменение отношения интенсивностей. Сдвиг полосы ОН-групп, найденный по разности спектров после и до адсорбции C_6H_6 (рис. 7б) составляет 461 см⁻¹, что свидетельствует о присутствии на поверхности образца SG-F гидроксильных групп, способных достаточно сильно взаимодействовать с бензолом.

На рис. 8 представлены ИК-спектры модифицированного трифункциональным силаном образца SG-F(III) в диапазоне $3900-2700 \text{ см}^{-1}$ до (а) и после (б) адсорбции C₆H₆. В спектре образца, обработанного в вакууме при 423 К, отсутствуют полосы валентных и составных колебаний изолированных поверхностных Si-OH-групп, присутствующих в спектре исходного силикагеля SG [33, 34]. В спектре вакуумированного образца



Рис. 7. ИК-спектры образца SG-F до (1) и после (2) адсорбции C₆H₆ в области основных частот колебаний OH-групп и их разностный спектр (б).



Рис. 8. ИК-спектры образца SG-F(III) до (1) и после (2) адсорбции C_6H_6 в области основных частот колебаний ОН-групп (а) и их разностный спектр (б).

SG-F(III) в районе валентных колебаний OHгрупп наблюдаются полосы при 3672 и ~3464 см⁻¹, относящиеся к колебаниям возмущенных водородной связью OH-групп. Кроме того, в спектре образца, обработанного в вакууме, наблюдаются полосы поглощения при 2978, 2955 и 2920 см⁻¹, характеризующие валентные колебания C–Hсвязи в привитых группах. При адсорбции бензола на предварительно ваккумированном образце SG-F(III) в спектре появляются три полосы поглощения: полоса при 3097 см⁻¹ характеризует валентные колебания С–H-связи, полосы при 3072 и 3041 см⁻¹ являются составными тонами валентных колебаний С–H- и С–С-связей и деформационных колебаний цепи С–С–С в плоскости бензольного кольца [33].



Рис. 9. ИК-спектры образца SG-*iso*F(III) до (1) и после (2) адсорбции C₆H₆ в области основных частот колебаний OH-групп (а) и их разностный спектр (б).

При адсорбции бензола полосы поглощения, относящиеся к колебаниям метиленовых групп привитой цепи, остались без изменения. В районе валентных колебаний ОН-групп (рис. 8а) заметно уменьшение интенсивности обеих полос. Сдвиг полосы ОН-групп, найденный по разности спектров после и до адсорбции C_6H_6 (рис. 8 б) составляет 80 см⁻¹, что свидетельствует о присутствии на поверхности обработанного трифункциональным модификатором силикагеля SG-F(III) гидроксильных групп, способных слабо взаимодействовать с бензолом.

На рис. 9 представлены ИК-спектры модифицированного трифункциональным силаном образца SG-isoF(III) в диапазоне 3900-2700 см⁻¹ до (а) и после (б) адсорбции С₆Н₆. В спектре образца, обработанного в вакууме при 423 К, отсутствуют полосы валентных и составных колебаний изолированных поверхностных Si-OH-групп, присутствующих в спектре исходного силикагеля SG [33, 34]. В спектре вакуумированного образца SG-isoF(III) в районе валентных колебаний ОНгрупп наблюдаются полосы при 3663 и плечо ~3487 см⁻¹, относящиеся к колебаниям возмущенных водородной связью ОН-групп. Кроме того, в спектре образца, обработанного в вакууме, наблюдаются полосы поглощения при 2974, 2944 и 2923 см⁻¹, характеризующие валентные и составные колебания С-Н-связи в привитых группах.

При адсорбции бензола на предварительно ваккумированном образце SG-*iso*F(III) в спектре появляется три полосы поглощения: полоса при 3096 см^{-1} , характеризует валентные колебания

С-H-связи, полосы при 3073 и 3040 см⁻¹ являются составными тонами валентных колебаний С-Н- и С-С-связей и деформационных колебаний цепи С-С-С в плоскости бензольного кольца [33]. При адсорбции бензола полосы поглощения, относящиеся к колебаниям метиленовых групп привитой цепи, остались без изменения. В районе валентных колебаний ОН-групп заметно небольшое снижение интенсивности полосы при 3663 см⁻¹. При этом интенсивность полосы при 3487 см⁻¹ остается неизменной и заметно уширение этой полосы со стороны меньших частот. Сдвиг полосы ОН-групп, найденный по разности спектров после и до адсорбции С₆Н₆ (рис. 9б) составляет 434 см⁻¹, что свидетельствует о присутствии на поверхности обработанного трифункциональным модификатором силикагеля SG-isoF(III) гидроксильных групп, способных сильно взаимодействовать с бензолом. По силе кислотности поверхностных ОН-групп можно составить ряд: SG-F > SG-isoF(III) > SG > SG-F(III).

Как показано выше, вклады специфических взаимодействий в адсорбцию бензола, оцененные с помощью разных подходов, изменяются на модифицированных образцах в противоположном направлении. Можно предположить, что основное влияние на рост специфических, в основном, диполь-квадрупольных взаимодействий, оказывает увеличение полярности модифицированных силикагелей, возможно, за счет перераспределения электронной плотности в привитых группах под влиянием дополнительных гидроксилов, что наиболее ярко выражено у образца с линейным трифункциональным силаном SG-F(III).

- 1986. 360 c.

11. Kessman A.J., Huckaby D.K., Snyder C.R. et al. // WEAR. 2009. V. 267. P. 614.

Результаты данной работы целесообразно ис-

пользовать для получения материалов с полифто-

ралкильными слоями с предсказуемыми адсорб-

ционными свойствами и объяснения малоизучен-

учного совета РАН по физической химии, реги-

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия привитых поверхностных соединений /

2. Ma M., Hill R.M. // Curr. Opin. Colloid Interface Sci.

3. Trewy B., Victor S.Y. // Chem. Eng. J. 2007. V. 137.

4. Yang J.P., Yuan D.X., Zhou B. et al. // J. Coll. Interface

5. Steele A., Bayer I. Loth E. // Nano Lett. 2009. V. 9.

6. Barriet D., Randall L.T. // Curr. Opin. Colloid Inter-

8. Burunkaya E., Kiraz N., Kesmez O., Asilturk M. //

9. Hozumi A., Kim B., McCarthy T.J. // Langmuir. 2009.

10. Vilcnik A., Jerman I., Vuc A.S. et al. // Ibid.2009. V. 25.

7. Matsuo Y. // J. Fluorine Chem. 2007. V. 128. P. 336.

J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010. V. 56. P. 99.

Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003.

Работа выполнена в соответствии с планом на-

ных капиллярных явлений в лиофобных порах.

страционный номер темы 18-03-460-15.

592 c.

P. 23.

№ 1. P. 501.

V. 25. P. 6834.

P. 5869.

2006. V. 11. P. 193.

Sci. 2011. V. 359. P. 269.

face Sci. 2003. V. 8. P. 236.

- 12. Cao L.L., Price T.P., Weiss M., Gao D. // Langmuir. 2008. V. 24. P. 1640.
- 13. Yoshino N., Yamauchi T., Kondo Y. et al. // Reactiv. Funct. Polym. 1998. V. 37. P. 271.
- 14. Sawada H., Koizumi M., Tojo T. et al. // Polym. Adv. Technol. 2005. V. 16. P. 459. 15. Ярош А.А., Круковский С.П., Сахаров А.С. и др. //
- Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 2. С. 546. 16. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в
- адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа,

- 17. Трофимов Д.Н., Колесниченко В.В., Логинова Н.Н. // Тез. докладов 9-й Всероссийской конференции "Химия фтора". М., 2012. P. 44.
- 18. Glatz H., Blay C., Engelhardt H. // Chromatographia. 2004. V. 59. P. 567.
- 19. Ashu-Arrah B.A., Glennon J.D., Albert K. // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1273. P. 34.
- 20. Fadeev A.Y. Encyclopedia of Surface and Colloid Science / Ed. by P. Somasundaran. N.Y.: Taylor & Francis, 2006. P. 2854.
- 21. Monde T., Nakayama N., Yano K. et al. // J. Coll. Interface Sci. 1997. V. 185. P. 111.
- 22. Gurevich K.B., Roshchina T.M., Shonia N.K. et al. // Ibid. 2002. V. 254. P. 39.
- 23. Рощина Т.М., Шония Н.К., Лагутова М.С. и др. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 7. С. 1282.
- 24. Рощина Т.М., Шония Н.К., Лагутова М.С. и др. // Там же. 2009. Т. 83. № 2. С. 361.
- 25. Рощина Т.М., Шония Н.К., Таякина О.Я. и др. // Там же. 2012. Т. 86. № 3. С. 508.
- 26. Рощина Т.М., Шония Н.К., Тегина О.Я. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. T. 52. № 4. C. 354.
- 27. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С Никитина, Р.С. Петровой. М.: Изд-во МГУ, 1990. 318 с.
- 28. Kustov L.M. // Topics in Catalysis. 1995. V. 4. P. 131.
- 29. Боровков В.Ю. Природа и свойства кислотно-основных центров аморфных алюмосиликатов, высококремнеземных цеолитов и оксидов алюминия по данным ИК-спектроскопии в диффузно-рассеянном свете: Дис. ... докт. хим. наук: М.: Ин-т органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 1988. 336 c.
- 30. Рощина Т.М., Шония Н.К., Таякина О.Я., Фадеев А.Ю. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 2. С. 352.
- 31. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 310 с.
- 32. Roshchina T.M., Shoniya N.K., Bernadoni F., Fadeev A.Y. // Langmuir. 2014. V. 30. P. 9355.
- 33. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных молекул. М.: Наука, 1972. С. 110-143, 179-246.
- 34. Гордон А., Форд Ф. Спутник химика, М.: Мир, 1976. 541 c.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.51,543.54,5473.302

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ТЕФЛОНА ПОСЛЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ/ИОНИЗАЦИИ

© 2021 г. А. Ю. Шолохова^{*a*,*}, А. И. Малкин^{*a*}, А. К. Буряк^{*a*}

^а Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, 119071, Москва, Россия *e-mail shonastya@yandex.ru Поступила в редакцию 21.05.2020 г. После доработки 21.05.2020 г. Принята к публикации 27.05.2020 г.

Методом поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации проанализированы смеси тефлона с порошками металлов (магния и вольфрама) и неметаллов (бора и кремния) после их совместной механохимической активации. Показано, что используемый метод позволяет оценить состояние химии поверхности металлов и неметаллов, а также степень деструкции тефлона. Установлено, что при анализе тефлона с магнием удается зарегистрировать наряду с низкомолекулярными продуктами деструкции тефлона и его олигомерные продукты в диапазоне до 2500 Да.

Ключевые слова: механохимия, тефлон, продукты деструкции, масс-спектрометрия, инициированная поверхностью лазерная десорбция/ионизация

DOI: 10.31857/S0044453721040245

Политетрафторэтилен (ПТФЭ), обычно называемый тефлоном, - наиболее распространенный химически инертный синтетический полимер, известный человечеству [1]. Химическая инертность тефлона сделала его одним из самых популярных материалов [2]. Применение тефлона очень разнообразно: это – и инженерные термопластики, и высокоэффективные эластомеры для химического процесса, автомобилестроения и аэронавтики, атмосферостойкие покрытия, биомедицинские материалы, мембраны для использования в литий-ионных батареях, топливные элементы, очистка воды и многое другое [3]. Вместе с тем использование ПТФЭ ограничено из-за низкой адгезии к поверхностям металлов и сплавов. Металл/фторполимерные композиты становятся новой категорией энергетических конструкционных материалов [4]. Наряду с композитами металл/фторполимер и композиты с неметаллами используются для этих же целей [5]. В отличие от традиционных энергетических материалов, таких как взрывчатые вещества, эти материалы представляют собой класс твердых энергетических материалов с более высокой механической прочностью и достаточной стойкостью [6]. Модифицированные формы ПТФЭ и его композиты получают различными методами [7]. Один из методов модификации полимеров и создания полимерных композиционных материалов — взрывная обработка (взрывное прессование) [8]. Такое воздействие приводит к структурной трансформации и росту адгезионного взаимодействия между компонентами [9].

В последнее время для модифицирования свойств порошковых материалов все более активно используется механическая активация, изменяющая не только объемные, но и поверхностные свойства частиц материалов [10]. Сиппель и соавт. [11] продемонстрировали, что механохимическая активация композита алюминий/ПТФЭ приводит к значительному снижению температуры сгорания, в то же время механохимическая активация резко меняет реакционную способность этих частиц, они становятся относительно нечувствительны к электростатическому разряду, ударам и трению. Физические свойства смеси бор-ПТФЭ после механохимической активации были исследованы с помощью оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрией, инфракрасной спектроскопией с преобразованием Фурье [12].

В настоящее время ПАЛДИ (лазерная десорбция/ионизация) — один из перспективных мето-



Рис. 1. Масс-спектр в режиме регистрации отрицательных ионов образца бора с Ф-4 после 15 мин обработки.

дов для анализа молекул на поверхностях разного типа [13, 14]. В данной работе рассмотрены возможности применения метода ПАЛДИ для обнаружения низкомолекулярных и олигомерных продуктов деструкции тефлона и оценки состояния поверхностей металлов и неметаллов после их совместной механохимической активации. До начала наших работ не проводилось исследование состояния поверхности таких порошков методом ПАЛДИ. При механохимической активации образцов образуются продукты деструкции, поэтому для получения материалов с заданными свойствами необходимо их определение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования — смеси порошков тефлона с магнием, вольфрамом, бором и кремнием после их совместной механохимической активации в соотношениях: Mg/ Φ л — 1/2, W/ Φ л — 1/1, Si/ Φ л — 1/4, B/ Φ л — 1/7.

Тефлон (политетрафторэтиленом, ПТФЭ) Ф-4 марки "Флуралит" (Фл) (ТУ 2213-001-42515356-2005, производитель ООО "Флуралитсинтез"), порошок вольфрамовый (ПВЧ ТУ 48-19-57-91, производитель г. Унеча, Завод тугоплавких металлов), порошок магниевый (МПФ-1 ГОСТ 6001-79, производитель Соликамский опытно-металлургический завод), порошок бора (бор аморфный Б-99В, производитель Дзержинский опытный завод авиационных материалов OAO "Авиабор"), порошок кремниевый (ME14N-2N-50n, производитель Германия)

Исследованные образцы подвергали механохимической активации с целью оценки влияния процессов активации на молекулярно-массовое распределение продуктов деструкции тефлона. Механохимическую активацию компонентов порошковых смесей осуществляли согласно методике, описанной в работе [15]. Время активации в стационарном режиме составляло 3–15 мин. Размол образцов проводили в гексане с последующим высушиванием на воздухе, что приводило к окислению поверхности с образованием оксидов и гидроксидов.

Масс-спектры исследуемых материалов регистрировали на приборе Ultraflex фирмы Bruker, оборудованном азотным лазером с длиной волны 337 нм и энергией 110 мкДж. Масс-анализатор – времяпролетный. Запись спектров производили в режиме регистрации отрицательных ионов при энергии лазера 30–95% от максимальной. На поверхность мишени из нержавеющей стали наклеивали двойной скотч и наносили анализируемые образцы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Бор

На рис. 1 приведены масс-спектры образцов тефлона с бором после механохимической активации. В масс-спектре образца удается зарегистрировать серию продуктов деструкции тефлона с m/z = 93, 143, 193, 243, что соответствует общей формуле C_nF_{2n-3} , где n = 3, 4, 5, 6. В масс-спектре наблюдаются две серии пиков, соответствующих общей формуле оксидов бора B_nO_n и B_nO_{n-1} . Для B_nO_n (n = 1-9):

Для
$$B_n O_{n-1}$$
 ($n = 2-4$):

n 2 3 4 m/z 38 65 92



Рис. 2. Масс-спектр в режиме регистрации отрицательных ионов образца кремния с Ф-4 после 9 мин обработки.

Следует отметить, что наблюдается ряд кластеров с нестехиометричным содержанием элементов: $m/z = 49 - B_3O$, $m/z = 76 - B_4O_2$, $m/z = 97 - B_3O_4$, $m/z = 113 - B_3O_5$, $m/z = 140 - B_4O_6$, $m/z = 184 - B_8O_6$, $m/z = 265 - B_{11}O_9$.

В работе [16] с помощью теории функционала плотности (DFT) были исследованы структуры, колебательные характеристики и энергетика небольших (до 10 атомов) кластеров бора и оксида бора. С помощью ИК-спектроскопии получены частоты колебаний для наименьших кластеров оксида бора, таких как BO, B_2O , B_2O_2 и B_2O_3 [17]. Также методом DFT подтверждена возможность образования следующих структур: B_3O_3 , B_4O_4 , B_5O_5 , B_6O_6 . Структура кластера B_8O_8 рассчитана в [18].

Кремний

На рис. 2 приведены масс-спектры образцов тефлона с кремнием после механохимической активации. В масс-спектре наблюдаются три серии ионов, соответствующих продуктам деструкции тефлона, – для насыщенных и ненасыщенных компонентов. Для предельных соединений, соответствующих общей формуле $C_n F_{2n+1}$ (n = 1-4): m/z = 69, 119, 169, 219, адля непредельных С_{*n*}F_{2*n*-1} (n = 2 - 17) c m/z = 81, 131, 181, 231, 281, ..., 1331. Haряду с этим наблюдается серия с m/z = 93, 143, 193, 243, 293, которая соответствует формуле $C_n F_{2n-3}$ (*n* = 3–7). Различие для основных ионов двух серий составляет m/z = 50, что соответствует группе CF₂. Данные ионы являются характеристическими и обнаруживаются также при анализе тефлона методами ПАЛДИ [19] и Ру-GC/MS [20].

Следует отметить, что при совместном анализе порошков в масс-спектре обнаруживаются как кластеры самого кремния, так и его оксиды. Масс-спектр содержит кластеры Si_n (n = 1-10) с m/z = 28, ..., 280. Пик с m/z = 44 соответствует SiO, $m/z = 60 - \text{SiO}_2$, $m/z = 88 - \text{Si}_2\text{O}_2$, $m/z = 133 - \text{Si}_3\text{O}_3$, $m/z = 148 - \text{Si}_3\text{O}_4$, т.е. наблюдаются серии из оксидов (SiO)_n, (SiO₂)_n, Si(SiO₂)_n, где n = 1,2. В работе [21] изучено несколько серий кластеров оксида кремния с различной стехиометрии Si : О с использованием фотоэлектронной спектроскопии. Показано существование следующих анионов: (SiO)_n (n = 3-5), (SiO₂)_n (n = 1-4) и Si(SiO₂)_n (n = 2,3).

Сравнивая возможности анализа продуктов деструкции тефлона с использованием неметаллов после их механохимической активации, установлено, что с использованием в качестве "матрицы" кремния удается зарегистрировать три серии продуктов деструкции тефлона.

Магний

На рис. 3 приведены масс-спектры образцов тефлона с магнием после механохимической активации. В масс-спектре наблюдается три серии характеристических ионов продуктов деструкции тефлона. Для предельных соединений m/z = 69, 119, 169, 219 (C_nF_{2n+1} (n = 1-4)), непредельных – m/z = 81, 131, 181, 231, 281, ..., 2481 (C_nF_{2n-1} (n = 2-30) и серия с m/z = 93, 143, 193, 243, 293, 343, соответствующая гомологическому ряду C_nF_{2n-3} (n = 3-8). Различие для основных ионов составляет m/z = 50 (CF_2 -группа).



Рис. 3. Масс-спектр в режиме регистрации отрицательных ионов образца магния с Ф-4 после 15 мин обработки.

Масс-спектр содержит также кластеры Mg_n (n = 1-10), кластеры его оксида $(MgO)_n$, где n == 1-6, кластеры его гидроксида $(Mg(OH)_2)_n$, где n = 1-4, а также малоинтенсивные пики, предположительно относящиеся к органическим примесям. Оптимизированные структуры и электронные свойства нейтральных кластеров магния (до 21 атома) были исследованы с использованием теоретических методов, основанных на теории функционала плотности и теории Хартри-Фока, учитывающая все электроны в системе в работе [22]. Образование нейтральных кластеров Mg_nO_n (n = 3-16) подтверждено методом инфракрасной многофотонной диссоциации молекул в работе [23].

Вольфрам

На рис. 4 приведены масс-спектры образцов тефлона с вольфрамом. Масс-спектр образца вольфрама с тефлоном содержит полимерные оксиды вольфрама ((WO₃)_n, n = 1-7), в частности с m/z = 234, 465, 694, 928, 1163, 1396, 1626. Интересна серия ионов с m/z = 304, 537, 770, 1002. Различие для основных ионов составляет m/z = 232, что соответствует WO₃. В работе [24] методом фотоэлектронной спектроскопии показана стабильность оксида WO₃, образование его кластеров ((WO₃)_n, n = 1-6) данным методом подтверждено в [25]. В [26] кластеры оксида вольфрама изучены с помощью времяпролетной масс-спектрометрии (TOF-MS). Подтверждено образование структур (WO₃)_n для n = 3-7.

Однако в масс-спектре образца не удается зарегистрировать тефлон и продукты его деструкции. Следует отметить, что без механохимической активации при использовании в качестве "матрицы" вольфрама удается зарегистрировать две серии продуктов деструкции тефлона, что было показано авторами ранее [19]. В [27] показано, что оксид вольфрама (WO₃) эффективен для обнаружения низкомолекулярных соединений в режимах регистрации как положительных, так и отрицательных ионов. Механическая активация существенно изменяет поверхностные свойства порошка вольфрама, изменяется не только концентрация поверхностных адсорбционно-активных центров, но и их энергетические характеристики [15].

При сравнении возможностей анализа продуктов деструкции тефлона с использованием металлов после их механохимической активации установлено, что с использованием в качестве "матрицы" магния удается зарегистрировать продукты деструкции тефлона. Показано, что при анализе смеси тефлона с магнием и кремнием удается зарегистрировать как низкомолекулярные продукты деструкции тефлона, так и олигомерные фрагменты. Сравнение экспериментальных относительных интенсивностей (ненормированных) и рассчитанных при нормировании на интенсивность пика с m/z = 119 представлено в табл. 1.

Следует отметить, что при анализе смеси тефлона с магнием удается получить более интенсивные масс-спектры, при этом массовое отношение магния и кремния практически одинаковое. Отсутствие в масс-спектре продуктов деструкции тефлона при использовании вольфрама может быть связано с гораздо большей ле-



Рис. 4. Масс-спектр в режиме регистрации отрицательных ионов образца вольфрама с Ф-4 после 15 мин обработки.

тучестью оксида вольфрама [28], что способствует образованию оксидов в виде кластеров. Это, вероятно, препятствует ионизации продуктов деструкции тефлона.

В результате механоактивации происходит формирование поля напряжений, образование дефектов-дислокаций, ионных и атомных вакансий, межузельных атомов, что позволяет снизить энергию активации последующего химического превращения или улучшить условия для протекания процесса [29]. При анализе тефлона на данных подложках без механохимической активации ранее было установлено, что с использованием порошков кремния удается зарегистрировать олигомерные фрагменты тефлона в диапазоне масс 100–1400 Да с высокой относительной интенсивностью [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при исследовании методом ПАЛДИ продуктов деструкции тефлона при его совместной механохимической активации с порошками металлов (магния и вольфрама) и неметаллов (бора и кремния) установлено влияние механохимической активации на состояние поверхпорошков металлов И неметаллов. ности показано изменение их способности ионизировать тефлон после активации. Отмечено, что при использовании вольфрама не удается зарегистрировать продукты деструкции тефлона, наблюдаются только полимерные оксиды металла. При анализе активированной смеси тефлона и бора наблюдается на поверхности три серии оксидов бора $B_n O_n$ и $B_n O_{n-1}$ и обнаружена серия оксидов с нестехиометричным содержанием элементов. В масс-спектрах тефлона с магнием и кремнием идентифицированы две высокоинтенсивных серии пиков ионов – для насыщенных и ненасыщенных продуктов деструкции тефлона. Установлено, что с использованием данных порошков удается регистрировать олигомерные фрагменты тефлона с высокой относительной интенсивностью пиков. В масс-спектрах тефлона с магнием наблюдаются кластеры магния, его оксидов, гидроксидов, для порошков с кремнием также наблюдаются кластеры кремния и его оксидов. Можно предполагать, что данный метод в перспективе

Магний									
m/z	119	181	231	281	331	381			
I _{эксп}	18000	15000	15000	15000	10000	12000			
I _{oth}	1	0.8	0.8	0.8	0.5	0.7			
Кремний									
m/z	119	181	231	281	331	381			
I _{эксп}	21000	14500	6000	6000	5000	4000			
I _{oth}	1	0.7	0.3	0.3	0.2	0.19			
$I_{\rm эксп(Mg)}/I_{\rm эксп(Si)}$	0.86	1	2.5	2.5	2	3			
$I_{\rm oth(Mg)}/I_{\rm oth(Si)}$	1	1.1	2.6	2.6	2.5	3.7			

Таблица 1. Сравнение экспериментальных (ненормированных) и относительных (рассчитанных при нормировании интенсивностей на интенсивность пика с m/z = 119) в масс-спектрах магния и кремния

можно использовать для анализа состояния поверхности фторполимерных композитных материалов после механохимичесой активации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Puts G.J., Crouse P., Ameduri B.M. // Chem. Rev. 2019.
 V. 119. P. 1763.
 - https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00458
- Nag A., Baksi A., Ghosh J. et al. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. V. 7. P. 17554. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03573
- 3. *Ebnesajjad S.* Expanded PTFE Applications Handbook: Technology, Manufacturing and Applications. Elsevier, 2017. P. 286.
- 4. *Li Y., Jiang C., Wang Z. et al.* // Materials. 2016. V. 9. P. 936.
- https://doi.org/10.3390/ma9110936
- Chintersingh K.L., Schoenitz M., Dreizin E.L. // Comb. Flame. 2016. V. 173. P. 288. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.08.027
- Ge C., Dong Y., Maimaitituersun W. // Materials. 2016. V. 9. P. 590. https://doi.org/10.3390/MA9070590
- Ignatieva L.N., Zverev G.A., Adamenko N.A. et al. // J. Fluorine Chem. 2019. V. 217. P. 58. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.11.008
- Ignatieva L.N., Zverev G.A., Adamenko N.A. et al. // Ibid. 2015. V. 172. P. 68. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.02.002
- Ignat'eva L.N., Adamenko N.A., Kazurov A.V. et al. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2013. V. 4. P. 468–474. https://doi.org/10.1134/S2075113313050067
- 10. Болдырев В.В. // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 203.
- Sippel T.R., Son S.F., Groven L.J. // Propellants Explos. Pyrotech. 2013. V. 38. P. 286. https://doi.org/10.1002/prep.201200102
- Hedman T.D., Demko A.R., Kalman J. // Comb. Flame. 2018. V. 198. P. 112. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.08.020
- Пыцкий И.С., Буряк А.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. С. 94. *Pytskii I.S., Buryak A.K.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50. P. 121. https://doi.org/10.1134/S2070205114010109
- 14. Пыцкий И.С., Пашинин А.С., Емельяненко А.М., Буряк А.К. // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 73. Pytskii I.S., Pashinin A.S., Emel'yanenko A.M., Buryak

A.K. // Colloid Journal. 2015. T. 77. № 1. P. 65–70. https://doi.org/10.7868/S0023291215010139

- Малкин А.И., Фомкин А.А., Клюев В.А. и др. // Там же. 2015. Т. 51. С. 49. Malkin A.I., Fomkin A.A., Klyuev V.A. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. P. 81–84. https://doi.org/10.7868/S0044185615010088
- 16. Drummond M.L., Meunier V., Sumpter B.G. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 6539.
- Andrews L., Burkholder T.R. // J. Phys. Chem. 1991.
 V. 95. P. 8554. https://doi.org/10.1021/j100175a028
- Li D. Z., Feng L.Y., Zhang L.J. et al. // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 122. P. 2297. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b12479
- Шолохова А.Ю., Малкин А.И., Буряк А.К. // Журн. физ. химии. 2020. V. 94. № 10. С. 1435. doi: 10.1134/S003602442010026X
- Vaganov A.A., Rudnev V.S., Pavlov A.D. et al. // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 22. P. 436. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.09.029
- Wang L.S., Desai S.R., Wu H., Nichloas J.B. // Z Phys D - Atoms, Molecules and Clusters. 1997. V. P. 36. https://doi.org/10.1007/s004600050152
- Lyalin A., Solov'yov I.A., Solov'yov A.V., Greiner W. // Phys. Rev. A. 2003. V. 67. P. 06320313. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.67.063203
- 23. *Haertelt M., Fielicke A., Meijer G. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 2849. https://doi.org/10.1039/c2cp23432g
- 24. Zhai H.J., Kiran B., Cui L.F. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 16134. https://doi.org/10.1021/ja046536s
- Li S., Dixon D.A. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 6231. https://doi.org/10.1021/jp060735b
- Kluge S., Wiggers H., Schulz C. // Proc. Combust. Inst. 2017. V. 36. P. 1037. https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.06.165
- 27. Yang X., Hu X.K., Loboda A.V., Lipson R.H. // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 4520. https://doi.org/10.1002/adma.201001627
- Химическая энциклопедия: Т. 1 / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. С. 783.
- 29. Алымов М.И., Вадченко С.Г., Гордополова И.С. и др. // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. С. 1242. https://doi.org/10.1134/S0002337X18110015

– ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544.123:577.13

ВЛИЯНИЕ АЦИЛИРОВАНИЯ АНТОЦИАНОВ УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ НА УДЕРЖИВАНИЕ ГЛИКОЗИДОВ В УСЛОВИЯХ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2021 г. В. И. Дейнека^{*a*,*}, Я. Ю. Кульченко^{*a*}, Л. А. Дейнека^{*a*}, И. П. Блинова^{*a*}

^а Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

*e-mail: deineka@bsu.edu.ru Поступила в редакцию 19.05.2020 г. После доработки 04.07.2020 г. Принята к публикации 17.07.2020 г.

Дана оценка влияния на удерживание антоцианов ацилирования их уксусной кислотой. Показано, что отсутствие корреляций в некоторых вариантах изменения структуры между экспериментальными данными по удерживанию веществ и CLOGP связано со спецификой "поплавочного" механизма удерживания антоцианов. При этом конформационный анализ антоцианов (в программе Chem3D) может объяснить ряд особенностей влияния ацилирования на удерживание по модели Хорвата—Меландера для гликозидных заместителей. Показано, что вклад ацетильной группы в суммарное удерживание антоцианов зависит от состава подвижной фазы, строения гликозидных заместителей и агликона при заданных стационарной фазе и температуре разделения. В целом ацетилирование приводит к значительному возрастанию удерживания антоцианов – к росту в ~10 раз для 3-(6-ацетилглюкозидов) и этот рост примерно в 1.5 раза меньше при аналогичном ацетилировании 3,5-диглюкозидов.

Ключевые слова: антоцианы, ацетилирование, удерживание, "поплавочный" механизм, механизм Меландера–Хорвата, обращенно-фазовая ВЭЖХ, CLOGP, корреляции, конформации антоцианов **DOI:** 10.31857/S0044453721040038

Антоцианы относятся к числу важных соединений, вызывающих интерес исследователей — в поисковой системе Google Scholar на слово "anthocyanins" обнаруживается 181 000 ссылок за все время и 16 000 — начиная с 2019 года. Это объясняется высокой биологической активностью [1] и наличием окраски у некоторых форм антоцианов [2]. При этом в определении антоцианов в природных объектах важнейшую роль играет обращенно-фазовая хроматография (15 600 ссылок в Google Scholar на комбинацию слов "anthocyanins and hplc").

Удерживание антоцианов в хроматографии, как и любых других соединений, является сложной функцией их строения, структуры стационарной и состава подвижной фаз, а также температуры разделения. Это серьезно осложняет поиск взаимосвязи между удерживанием веществ и их строением. Ранее популярное направление по определению влияния функциональных групп на удерживание сорбатов [3], постепенно завершилось. Одна из причин такого итога — отсутствие корректного системного подхода, который бы отвечал на ряд важнейших вопросов: а) должны ли вклады одинаковых функциональных групп зависеть от строения основы для одной и той же стационарной и подвижной фаз, б) должны ли они зависеть от состава подвижной фазы и в) как учесть их изменение при смене станионарной фазы. Не учёт ответов на эти вопросы сделал индексацию удерживания веществ в ВЭЖХ с использованием шкалы по удерживанию рядов некоторых гомологов менее значимой - индексы зависят от состава подвижной фазы даже для выбранной марки стационарной фазы. Предложенный ранее [4-6] метод относительного анализа удерживания позволяет ответить на поставленные вопросы и реанимировать эмпирический подход к оценке влияния строения вешеств на их удерживание. С другой стороны широкое распространение получило еще одно эмпирическое направление - по количественной взаимосвязи между удерживанием веществ в обращенно-фазовой ВЭЖХ (как логарифма фактора удерживания, lgk(i)) и расчетным значением логарифма коэффициента распределения вещества в системе "октанол-1вода", CLOGP [7, 8]. Параметр липофильности в виде CLOGP удобен тем, что существует возможность расчета этой характеристики для веществ заданного строения множеством разработанных к настоящему времени программ. Значимость возможности предсказания изменения удерживания при заданном изменении структуры сорбата можно проиллюстрировать на следующем примере.

В работах [9, 10] при установлении строения антоцианов на основе масс-спектрометрических данных было предположено ацилирование гликозидов пара-кумаровой кислотой. Однако отношение *m/z* изменяется одинаково при добавлении как рамнозильного радикала, так и радикала пара-кумаровой кислоты, по этой причине метод масс-спектрометрии не способен лифференцировать эти варианты. Но если перейти к анализу изменения времен удерживания, то по нашим данным в первом случае рост должен быть незначительным (менее чем в 1.5 раза), тогда как для второго случая характерно практически 20-кратное увеличение удерживания (в изократическом режиме). что позволяет однозначно дифференцировать указанные варианты изменения структуры антоцианов по хроматографическим данным.

Цель настоящей работы – разработка подхода для количественной оценки влияния ацилирования некоторых антоцианов кислотами на примере уксусной кислоты и оценка применимости СLOGР для предсказания изменения удерживания сорбатов при изменении их строения. Строго говоря, при поиске таких корреляций считается более корректным использование параметра удерживания, экстраполированного до нулевого содержания органического модификатора, и в качестве органического модификатора предполагается использование метанола [7, 8]. При этом первое требование не имеет обоснования, и в этом отношении представляется более логичным способ, предложенный в работе [11]. Кроме того, по нашим данным, замена ацетонитрила метанолом мало сказывается на селективности разделения антоцианов. По этим причинам для качественной оценки взаимосвязи между $\lg k(i)$ и CLOGP в работе использовали удерживание антоцианов в нескольких составах подвижной фазы на основе ацетонитрила. муравьиной кислоты и волы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Антоцианы лепестков цветков экстрагировали 0.1 М водным раствором HCl и очищали твердофазной экстракцией на патронах ДИАПАК C18 (БиоХимМак CT, Москва).

Разделение осуществляли на оборудовании Agilent 1200 Infinity с диодно-матричным и массспектрометрическим детекторами. В работе использовали хроматографические колонки: 150 × × 4.6 мм Symmetry C18 (3.5 мкм) – для серийных исследований и 150 × 2.1 мм Kromasil 100-5C18 – при масс-спектрометрическом детектировании. Мертвое время определяли по щавелевой кислоте. Для элюирования использовали элюенты, содержащие 10 об. % НСООН и 6–20 об. % СН₃СN в воде. Во всех случаях скорость подачи подвижной фазы была постоянной – 0.8 мл/мин. Хроматограммы регистрировали и обрабатывали программой Agilent ChemStation.

При расчетах факторов удерживания использовали "мертвое время", определенное по удерживанию урацила.

Расчетные значения параметра липофильности CLOP выполняли в программном пакете ChemOffice 2016 (PerkinElmer, GB), ПП, в подпрограмме Chem3D. В этой же подпрограмме проводили оптимизацию геометрии методом MM2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ацилирование уксусной кислотой

Антоиианы иветков тюльпанов. Антоцианы цветков тюльпанов интересны тем, что в них синтезируются 3-рутинозиды (3Rut) трех неметилированных агликонов – пеларгонидина (Pg), цианидина (Cy) и дельфинидина (Dp). Дополнительно эти антоцианы могут быть ацилированы уксусной кислотой главным образом по гидроксильной группе в положении 2 рамнозильного радикала, 2"'AcRut; кроме того, в небольших количествах ацетилирование происходит по положению 3 этого же заместителя, 3"'AcRut, [12], рис. 1. Отметим, что хроматографическими методами положение ацильной группы в молекуле не может быть определено, поэтому в работе использовали литературные данные, полученные для антоцианов из соответствующих растительных источников набором специальных методов [13].

В ряду цианидин → цианидин-3-глюкозид → → цианидин-3-рутинозид CLOGP последовательно уменьшается: $1.764 \rightarrow 0.187 \rightarrow -0.838$. В соответствие с наличием корреляции между логафактора удерживания, рифмом $\lg k(i)$. И CLOGP(*i*) при глюкозилировании цианидина удерживание должно уменьшиться. И это (по нашему опыту) соответствует действительности, но предсказываемое снижение удерживания при добавлении рамнозильного радикала к глюкозидному противоречит экспериментальным данным. При ацетилировании гидроксильных групп в положениях 2, 3 и 4 рамнозильного радикала СLOGР в целом возрастает (табл. 1), но изменение удерживания при этом чувствительно к положению ацетилирования.

Тем временем на хроматограмме на рис. 1 основные продукты ацетилирования (2"'AcRut) дельфинидина, цианидина и пеларгонидина имеют большее удерживание по сравнению с изоме-



Рис. 1. Разделение антоцианов лепестков цветка тюльпана. Условия записи хроматограммы: колонка 150×4.6 мм Symmetry C18, 3.5 мкм, подвижная фаза: 10 об. % ацетонитрила, 10 об. % метанола, 80 об. % воды, 0.8 мл/мин. Запись хроматограммы 515 нм. Антоцианы: 1 - Dp3Rut, 2 - Dp3(3'''AcRut), 3 - Cy3Rut, 4 - Cy3(3'''AcRut), 5 - Pg3Rut, 6 - Dp3(2'''AcRut), 7 - Pg3(3'''AcRut), 8 - Cy3(2'''AcRut), 9 - Pg3(2'''AcRut), 10 - Cy3Glu5Glu, 11 - Pg3Glu5Glu, 12 - Cy3(AcGlu)5Glu, 13 - Pg3(AcGlu)5Glu, 14 - Cy3(6''AcGlu)5Glu, 15 - Pg3(Cy3)

рами 3"'AcRut, табл. 1, что противоречит предсказаниям по CLOGP.

экспериментальными Расхождение между данными $\lg k(i)$ и расчетными параметрами СLOGР для антоцианов, вероятно, связано с тем, что второй параметр рассчитывается для распределения вещества между двумя фазами, а первый параметр определяется "поплавочным" механизмом сорбции антоцианов на обращенных фазах [14]. По этому механизму в стационарную фазу проникает только агликон, тогда как гликозидный радикал остается на поверхности. Минимизация энергии антоциана, выполненная методом MM2 показывает, что для продукта ацетилирования в положении 2 возможна конформация, при которой метильная группа ацетильного радикала направлена в ту же сторону, что и антоцианидиновая составляющая (рис. 2), что благоприятствует сорбщии этого изомера особенно с учетом образования водородной связи между карбонильным кислородом этой группы и гидроксильной группой в положении 3 кольца В агликона.

Рассмотрим карту разделения производных цианидина, рис. 3. Линии трендов для ацетилированных изомеров описываются уравнениями:

$$lg k [Cy3(2'''AcRut)] =$$
(1)

$$lg k [Cy3(3'''AcRut)] =$$

$$= 0.951 lg k (Cy3Rut) + 0.242.$$
(2)

Если первый коэффициент в таком уравнении больше 1, то число атомарных контактов сорбата со стационарной фазой больше. Это эквивалентно высвобождению большего числа молекул органического модификатора при сорбции по уравнению Мураками [15], что подтверждает идею о специфике сорбции предложенного выше конформера Су3(2"АсRut). Более высокая гидрофобность части поплавка, ориентированной в сторону обращенной фазы, скажется на большей гидрофильности части "поплавка", ориентированной в сторону подвижной фазы. Это должно способствовать выталкиванию сорбата из по-

Таблица 1. Параметры липофильности, CLOGP, и логарифмы факторов удерживания, lg k(i), продуктов ацетилирования цианидин-3-рутинозида

Параметр	Cy3Rut	Cy3(2"'AcRut)	Cy3(3'''AcRut)	Cy3(4'''AcRut)					
CLOGP	-0.838	-0.644	0.009	-0.641					
	Подвижная фаза 10 об. % и 6 об. % НСООН								
$\lg k(i)$	0.625	1.454	0.835	Нет					
	Подвижна	я фаза 10 об. % и 8 об.	% НСООН						
$\lg k(i)$	0.209	1.007	0.443	Нет					
Подвижная фаза 10 об. % и 10 об. % НСООН									
$\lg k(i)$	-0.140	0.630	0.110	Нет					



Рис. 2. Одна из конформаций Су3(2"'AcRut): а – антоцианидиновая часть, б – метильная группа ацетильного радикала в положении 2"'; пунктирные линии – водородные связи.

движной фазы на поверхность привитой фазы по механизму Хорвата—Меландера [16]. Для изомера Су3(3'''AcRut) меньшее значение первого коэффициента в уравнении (2) эквивалентно меньшей гидрофобности части, обращенной в сторону стационарной фазы не только по сравнению с первым изомером, но и по сравнению с неацилированным Cy3Rut. В таком случае гидрофильность противоположной стороны должна оказаться более низкой, что скажется в меньшем выигрыше в энергии при гидрофобном выталкивании "поплавка" на поверхность обращенной фазы и в уменьшении времени удерживания.

Интересно второе следствие, вытекающее из предложенных положений. Назовем инкрементом разность между логарифмами факторов удерживания ацетилированных антоцианов и исходного цианидин-3-рутинозида:

$$\Delta (2^{"'}Ac)_{Cy} = \lg k \left[Cy3(2^{"'}AcRut) \right] - - \lg k (Cy3Rut),$$
(3)

$$\Delta (3^{"'}Ac)_{Cy} = \lg k \left[Cy3(3^{"'}AcRut) \right] - - \lg k (Cy3Rut).$$
(4)

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 4 2021



Рис. 3. Удерживание ацетилированных цианидин-3рутинозидов и цианидин-3,5-диглюкозидов относительно цианидин-3-рутинозида. Соединения: 1 - Cy3Rut, 2 - Cy3(3''AcRut), 3 - Cy3(2'''AcRut), 4 - Cy3,5diGlu, 5 - Cy3(x''AcGlu)5Glu, 6 - Cy3(6''AcGlu)5Glu.

Эти инкременты в значительной степени определяются вторыми коэффициентами в уравнениях (1) и (2). Величина этого коэффициента, равная 0.781 соответствует немногим более чем шестикратному росту исправленных времен удерживания при ацетилировании положения 2^{'''}, а 0.242 — росту удерживания лишь в 1.75 раза. При этом реальные кратности изменения удерживания зависят от состава подвижной фазы, уменьшаясь в первом случае и возрастая — во втором по мере роста элюирующей силы подвижной фазы. То есть вклады функциональных групп являются функцией не только строения вещества, но и состава подвижной фазы.

Отметим, что аналогичная тенденция найдена и для производных на основе пеларгонидина (Pg), что указывает на общность найденных закономерностей, хотя и инкременты для одного и того же состава подвижной фазы не эквивалентны для одинаковых структурных изменений в случае производных цианидина и пеларгонидина. Соответствующие расчеты можно выполнить по коэффициентам линий трендов:

$$lg k [Pg3(2'''AcRut)] =$$

$$= 1.135 lg k (Pg3Rut) + 0.683,$$

$$lg k [Pg3(3'''AcRut)] =$$

$$= 0.975 lg k (Pg3Rut) + 0.219.$$
(6)

Таким образом, получены ответы на поставленные первые два вопроса о взаимосвязи удерживания и строения веществ, приведенные выше.

Для целей подтверждения правильности идентификации соединений интерес может представлять то, что для однотипных гликозидов перечисленного выше строения трех агликонов (дельфинидина и пеларгонидина относительно цианидина) соблюдается линейность в подходе, аналогичном анализу свойств сходственных видов М.Х. Карапетьянца [17], рис. 4.

Антоцианы цветков циннии (Zinnia elegans Jacq.). Антоцианы цветков цинии образованы двумя 3,5-диглюкозидами пеларгонидина и цианидина, часть которых ацилирована уксусной кислотой, что было установлено в единственной известной нам опубликованной работе, но без указания положения ацилирования [18]. Впрочем, в обзоре [19], ссылаясь на эту же работу, авторы приписали и направление ацилирования – положение 6" глюкозидного радикала в положении 3 обоих агликонов. Ацетилирование этой группы является наиболее вероятным, – нам не удалось найти работы, в которых бы для ацилирования глюкозидного радикала уксусной кислотой были определены иные направления.

Для перехода от цианидин-3-глюкозида к цианидину-3,5-диглюкозиду СLOP предсказывает большее снижение параметра липофильности по сравнению с превращением в цианидин-3-рутинозид: CLOGP уменьшается от 0.187 до –1.219, что соответствует экспериментально найденному существенному уменьшению удерживания антоцианов в этом же направлении. При ацилировании цианидин-3,5-диглюкозида по гидроксиль-



Рис. 4. Взаимосвязь логарифмов факторов удерживания производных цианидина с однотипными производными дельфинидина (*1*) и пеларгонидина (*2*).

ным группам глюкозидного заместителя в положении 3 получены позиционно-зависимые результаты, табл. 2. Таким образом, CLOGP предсказывает рост удерживания при ацетилировании для трех из четырех направлений, причем наибольший рост следовало бы ожидать для направления 3. При этом и ацетилирование положения 6 также должно привести к росту удерживания, что соответствует реальным изменениям удерживания антоцианов, рис. 1.

Рост исправленных времен удерживания 3,5диглюкозидов цианидина и пеларгонидина при ацетилировании положения 6" превышает 7 раз и несколько уменьшается с увеличением содержания ацетонитрила в подвижной фазе до ~6.5. В пользу ацетилирования именно положения 6 свидетельствует обнаружение конформации, рис. 5, в которой липофильность антоциана увеличивается за счет образования водородной связи между карбонильным кислородом ацетильной группы и гидроксильной группы в положении 3' и ориента-

Таблица 2. Параметры липофильности, CLOGP, и логарифмы факторов удерживания, lg k(i), продуктов ацетилирования цианидин-3,5-диглюкозида

Параметр	Cy3,5diGlu	Cy3(2"AcGlu)5Glu	Cy3(3"AcGlu)5Glu	Cy3(4"AcGlu)5Glu	Cy3(6"AcGlu)5Glu		
CLOGP	-1.219	-1.025	-0.372	-1.678	-0.973		
Подвижная фаза 10 об. % и 6 об. % НСООН							
$\lg k(i)$	0.165		0.530*		1.050		
Подвижная фаза 10 об. % и 6 об. % НСООН							
$\lg k(i)$	-0.216		0.180*		0.613		
Подвижная фаза 10 об. % и 6 об. % НСООН							
$\lg k(i)$	-0.530		-0.120^{*}		0.247		

* Положение ацилирования неизвестно.



Рис. 5. Одна из конформаций Cy3(6"AcGlu)5Glu: а – антоцианидиновая часть, б – метильная группа ацетильного радикала в положении 6"; пунктирные линии – водородные связи.

цией ее же метильной группы по направлению к стационарной фазе при поплавочном механизме сорбции антоцианов.

На хроматограммах антоцианов цветков циний, рис. 1, кроме основных пиков ацилированных соединений обнаруживаются также и небольшие пики с тем же отношением m/z, поэтому мы их относим к изомерам неизвестной локализации ацетильных групп. Рост удерживания в этом случае составляет только 2.2–2.5 раза, причем, как и в случае минорных изомерных антоцианов цветков тюльпана, с ростом концентрации ацетонитрила кратность роста удерживания не уменьшается (как для основных изомеров), а увеличивается. Уравнения относительного удерживания для данных антоцианов имеют вид:

$$\lg k [Cy3(6"AcGlu)5Glu] =$$
(7)

$$= 1.149 \, \text{lg} \, k(\text{Cy}3, 5\text{d}1\text{Glu}) + 0.86 \, \text{l},$$

$$\lg k \left[Cy3(x''AcGlu)5Glu \right] =$$
(8)

$$= 0.933 \lg k(Cy3,5diGlu) + 0.378,$$

 $\lg k \left[\operatorname{Pg3(6''AcGlu)5Glu} \right] = \tag{9}$

$$= 1.128 \lg k(Pg3,5diGlu) + 0.800,$$

 $\lg k \left[\operatorname{Pg3}(x''\operatorname{AcGlu})5\operatorname{Glu} \right] =$ (10)

$$= 0.888 \lg k(Pg3,5diGlu) + 0.392.$$

Уравнения (7)—(10) могут быть использованы для расчета вкладов функциональных групп и оценки их зависимости от состава подвижной фазы (с использованием данных табл. 2).

Антоцианы плодов винограда лесного (Vitis vinifera subsp. sylvestris). Виноград относится к числу растений, среди антоцианов которых основные компоненты — 3-глюкозиды пяти основных антоцианидинов (дельфинидина, цианидина, петунидина, пеонидина и мальвидина). В меньших (зависящих от сорта) количествах в экстракте находятся продукты их ацилирования в положение 6" разными кислотами, в том числе и уксусной. Присутствие (6"AcGlu) в заметных количествах подтверждено для лесного винограда [20].

Основная хроматографическая проблема при исследовании антоцианов плодов винограда широкий диапазон времен удерживания набора с большим диапазоном липофильности индивидуальных компонентов смеси. характерной для большинства объектов исследования. Так, в ряду от самого гидрофильного Dp3Glu до наименее гидрофильного из простых 3-глюкозидов, Мv3-Glu, CLOGP возрастает немногим меньше, чем на единицу: от -0.479 до 0.415. Ацилирование же пара-кумаровой кислотой последнего приводит к росту CLOGP до 2.165. Вещества из такого диапазона липофильности нельзя уместить на хроматограмму при изократическом элюировании. Так, в быстрых элюентах удерживание 3-глюкозидов всех антоцианидинов за исключением Mv3Glu становится слишком маленьким для надежного определения их логарифмов факторов удерживания. Поэтому необходимо использование градиентного режима, при котором расчет вкладов функциональных групп практически невозможен. Но запись части хроматограммы, на которой проявляются некоторые из пиков ацетилированных антоцианов, возможна. В этом случае удается определить удерживание 3-глюкозидов цианидина, петунидина и пеонидина вместе с продуктами их ацетилирования по положению 6". При этом оказывается, что различие в логарифмах факторов удерживания близки 1, т.е. исправленное время удерживания антоцианов возрастает примерно в 10 раз при ацетилировании, что заметно больше, чем при аналогичном ацетилировании 3,5-дигликозидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Smeriglio A., Barreca D., Bellocco E. et al. // Phytother. Res. 2016. V. 30. P. 1265.
- Khoo H.E., Azlan A., Tang S.T. et al. // Food Nutr. Rees. 2017. V. 61. 1361779.
- 3. *Smith R.M.* / Ed. Smith R.M. Retention and selectivity in liquid chromatography. Prediction, standardization and phase comparisons. Elsevier Sci. B.V. 1995. P. 1.
- 4. *Дейнека В.И.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 507.
- 5. Дейнека В.И. // Там же. 2006. Т. 80. № 3. С. 511.
- 6. Дейнека В.И. // Там же. 2006. Т. 80. № 4. С. 704.
- 7. Kaliszan R. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 3212.

- 8. *Rutkowska E., Pająk K., Jóźwiak K. //* Acta Polon. Pharm. Drug Res. 2013. V. 70. P. 3.
- Piovan A., Filippini R., Favretto D. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1998. V. 12. P. 361.
- 10. *Dai Y., Rozema E., Verpoorte R. et al.* // J. Chromat. A. 2016. V. 19. P. 50.
- 11. Дейнека В.И. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. С. 1083.
- 12. Дейнека В.И., Кульченко Я.Ю., Дейнека Л.А. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. Вып. 4. С. 464.
- 13. Nakayama M., Okada M., Taya-Kizu M. et al. // JARQ. 2004. V. 38 (3). P. 185.

- 14. Дейнека В.И., Дейнека Л.А., Саенко И.И. и др. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. С. 1172.
- 15. Murakami F. // J. Cromatogr. 1979. V. 178. P. 393.
- Horvath C., Melander W. Molnar I. // J. Chomatogr. 1976. V. 125. P. 129.
- 17. Дейнека В.И., Кульченко Я.Ю., Чулков А.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. С. 790.
- Yamaguchi M.-A., Terahara N., Shizukuishi K.-I. // Phytochem. 1990. V. 29. P. 1269.
- Gomaa A.A.-R., Samy M.N., Desoukey S.Y. et al. // J. Adv. Biomed. Pharm. Sci. 2019. V. 2. P. 29.
- 20. Budić-Leto I., Mucalo A., Ljubenkov I. et al. // Sci. Hortic. 2018. V. 238. P. 32.

– ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.723.23 + 544.723.21

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСНОГО ПОЛИМЕРА MIL-53(AI)

© 2021 г. М. Ю. Парийчук^а, К. А. Копытин^а, Л. А. Онучак^{а,*}, Ю. В. Мартина^а

^а Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

*e-mail: onuchakla@mail.ru Поступила в редакцию 28.04.2020 г. После доработки 27.05.2020 г. Принята к публикации 10.06.2020 г.

Исследованы закономерности удерживания и определены термодинамические характеристики сорбции летучих органических соединений из газовой фазы на колонках с композиционными сорбентами на основе металлоорганического каркаса MIL-53(Al) и полидифенилдиметилсилоксана (ПФМС). Показано, что при увеличении содержания MIL-53(Al) в бинарном сорбенте до 73 мас. % удерживание преимущественно связано с адсорбцией в микропористой структуре MIL-53(Al), а не растворением в пленке ПФМС. Показано, что взаимодействие адсорбат – адсорбент в ромбических каналах MIL-53(Al) в большей степени зависит от дисперсионных сил притяжения, чем диполь-дипольных и специфических взаимодействий.

Ключевые слова: металлоорганические каркасные полимеры, MIL-53(Al), композиционный сорбент, газовая хроматография, механизм удерживания

DOI: 10.31857/S0044453721040208

Металлоорганические каркасные соединения (Metal Organic Frameworks, MOFs) или металлоорганические координационные полимеры (МОКП) представляют собой класс микро- и мезопористых материалов, получаемых за счет самосборки различных металл-содержащих структурных групп и органических линкеров. Большое разнообразие строительных единиц МОКП обеспечивает возможность широкого варьирования пористой структуры, а сравнительно высокая термостабильность и устойчивость в различных жидких средах делает МОКП перспективными материалами для технологии хранения газов [1], экстракции [2, 3], катализа [4, 5], хроматографии [6-10]. Описано применение как наполненных, так и капиллярных колонок с различными МОКП для разделения легких газов, алканов, аренов, полярных соединений в газовой хроматографии [11]. Необходимо отметить, что использование МОКП в качестве сорбентов для газовой хроматографии (ГХ) сопряжено с некоторыми трудностями, такими как неоднородность размеров частиц синтезированных кристаллов, их небольшая механическая прочность, что затрудняет получение высокоэффективных колонок с хорошими эксплуатационными свойствами. Поэтому более перспективным направлением в области практического применения МОКП в ГХ является

получение композиционных сорбентов различного типа. Так, в работе [12] МОКП на основе меди (Си-ВТС) наносили на широкопористый кремнеземный носитель Хромосорб W, поверхность которого деактивировали с помощью 3% полиметилсилоксановой фазы SE-30. В работе [13] осуществляли направленный синтез (кристаллизацию) MOF-5 на микросферах из полидиметилсилоксана, получая частицы с морфологией "полимерное ядро – оболочка МОКП". Возможность получения композиционного сорбента на основе углеродного материала (графена) и МОКП ZIF-8 продемонстрирована в работе [14]. Следует, однако, отметить, что большинство этих работ посвящено исследованию разделительных свойств колонок с сорбентами на основе МОКП. Отсутствуют работы, в которых анализируется влияние полимерной фазы и степени доступности внутренних пор МОКП в композите на его сорбционные свойства. В связи с этим, цель работы – изучение сорбции органических соединений из газовой фазы композиционным сорбентом на основе металлоорганического соединения MIL-53(Al) и полидифенилдиметилсилоксана при различных соотношениях МОКП и полимера для установления вклада адсорбции в пористой структуре МОКП в газохроматографическое удерживание и термодинамику сорбционного перераспределения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный MIL-53(Al) (Sigma-Aldrich) диспергировали с помощью ультразвука в ацетоне для получения фракции с размерами частиц ≤1 мкм. Композиционный сорбент получали нанесением микрочастиц MIL-53(Al) на широкопористый кремнеземный носитель Хроматон N AW ($s_{y\pi}$ = $= 1 \, \text{м}^2/\Gamma$), предварительно модифицированный 5.5% полидифенилдиметилсилоксановой фазой SP-2250 (50% фенил). Были изготовлены две наполненные колонки с разным содержанием MIL-53(Al) в бинарном сорбенте "МОКП – полимер". В колонке № 1 (1.2 м × 2.5 мм) композиционный сорбент содержал 6.7% MIL-53(Al) и 5.5 мас. % полидифенилдиметилсилоксана (ПФМС) по отношению к массе Хроматона N AW, а в колонке № 2 (0.9 м × 2 мм) – 15% и 5.5 мас. % соответственно. Колонки кондиционировали в токе азота при температуре 280°С в течение 10 часов.

Эксперимент проводили на газовом хроматографе Кристалл-5000.2 с пламенно-ионизационным детектором. Избыточное давление на входе в колонку ΔP варьировали в интервале 80–120 кПа, что соответствовало скорости газового потока (азот) на выходе из колонки $F_{P_a,T_c} = 20-30$ мл/мин.

Фактор удерживания *k* рассчитывали по формуле:

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M},$$

где *t_R*, *t_M* — время удерживания сорбата и несорбирующегося вещества (метан) соответственно.

Удельный объем удерживания сорбатов V_g^T определяли в расчете на единицу массы бинарного сорбента по уравнению:

$$V_g^T = rac{(t_R - t_M)F_{P_aT_c}j_3^2}{W_S} = rac{(t_R - t_M)F_{\overline{P},T_c}}{W_S},$$

где W_S — масса неподвижной фазы ($W_S = W_{\text{MIL-53}} + W_{\text{SP-2250}}$); F_{P_a,T_c} — объемная скорость газа-носителя на выходе из колонки при температуре колонки T_c и атмосферном давлении P_a ; j_3^2 — коэффициент Джеймса и Мартина; $F_{\overline{P},T_c}$ — объемная скорость, приведенная к температуре колонки T_c и усредненному по длине колонки давлению $\overline{P_x}$.

Для расчета $F_{\overline{P},T_c}$ применяли как традиционный метод с использованием мыльно-пленочного расходомера, так и предложенный в работе [15] метод "холодной" градуировки колонки. Оба метода показывали близкие значения объемной скорости газового потока внутри колонки $F_{\bar{P},T_c}$. Ввиду меньшей трудоемкости, особенно при работе в широком диапазоне температур, использовали преимущественно метод "холодной" граду-

ировки колонки. Погрешность определения V_g^T не превышала в среднем 5%, а фактора удерживания k - 8%.

Сорбционные характеристики (удельный объем удерживания V_g^T , фактор удерживания k) определяли для каждого из исследованных соединений в том интервале скоростей газового потока, в котором они сохраняются практически постоянными для малых проб сорбатов.

Изменение внутренней энергии $\Delta \overline{U}$ (теплоты) сорбции и величину, пропорциональную стандартному изменению энтропии ΔS^* , определяли из экспериментальных данных по температурным зависимостям удельных объемов удерживания сорбатов по уравнению:

$$\ln V_g^T = -\frac{\Delta \overline{U}}{RT} + \frac{\Delta S^*}{R}$$

Общий массив экспериментальных данных по удерживанию 21 исследованного соединения был получен в интервале температур от 110 до 230°С. Однако, для каждого вещества зависимости $\ln V_g^T - 1/T$ были определены в более узком интервале ΔT , в котором хроматографические пики были не слишком размыты и имели симметричную форму.

Исследованными сорбатами являлись *н*-алканы (C_5-C_7), изомеры октана, арены (бензол, *о*- и *м*-ксилолы), циклогексан, алканолы и изоалканолы (C_3-C_5), хлорпроизводные метана и нитрометан. С использованием программного комплекса Spartan для них были рассчитаны некоторые молекулярные параметры — длина *l*, объем V_m , поляризуемость α и дипольный момент молекулы μ .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Металлоорганический каркасный полимер MIL-53(Al) (Al—OH-бензол-1,4-дикарбоксилат) имеет систему каналов ромбической формы. После синтеза получается каркас с сечением каналов 7.3×7.7 Å, в котором содержатся остатки линкера (молекулы терефталевой кислоты). Температурная активация приводит к освобождению каналов и увеличению размеров их сечения до 8.5×8.5 Å [16] (рис. 1).

Для задач практической ГХ необходимо получить такой сорбент на основе МОКП, который бы обеспечивал быстрый массообмен между газовой фазой и его микропористой структурой, а также обладал хорошими эксплуатационными



Рис. 1. Канальная структура металлорганического каркасного полимера MIL-53(Al).

свойствами (механическая прочность, термостабильность). Использование широкопористого (диаметр пор ~10 мкм) кремнеземного носителя, а также послойное нанесение тонкой пленки (0.055 мкм) среднеполярного полимера ПФМС и слоя агрегированных микрокристаллитов MIL-53(Al) способствует не только облегчению переноса вещества в поры, но и лучшей адгезии и закреплению частиц на дезактивированной поверхности носителя.

Таким образом, на исследованных сорбентах одновременно происходят и адсорбция в порах. и растворение в пленке полимера (адсорбционноабсорбционный вариант ГХ) [17]. В процессе кондиционирования колонки при достаточно высокой температуре (280°С) часть полимерной фазы из полимерного слоя может проникать в пространство между микрокристаллитами и тем самым экранировать их поверхность. Этот эффект должен уменьшаться при увеличении количества МОКП в сорбенте и приводить к существенному росту удерживания. Представленные на рис. 2 зависимости $\ln V_g^T - 1/T$, полученные на колонках с различным содержанием МОКП в композиционном сорбенте, подтверждают вышеизложенное предположение.

Из рис. 2 следует, что увеличение массовой доли МОКП в композиционном сорбенте от 0.55 (колонка № 1) до 0.73 (колонка № 2) приводит к росту удерживания ксилолов примерно в 6–7 раз. Такое многократное увеличение удельного объема удерживания V_g^T наблюдается и для других исследованных углеводородов, и этот рост, как правило, сопровождается увеличением теплоты сорбции $|\Delta \vec{U}|$ на 3–10 кДж/моль. Для полярных соединений (спирты, дихлорметан) рост удерживания существенно меньше, причем величина $|\Delta \vec{U}|$ для них либо изменяется мало, либо даже уменьшается (пропанол-1, бутанол-1).



Рис. 2. Зависимости $\ln V_g^T - 1/T$ изомеров ксилола, полученные на колонках с композиционным сорбентом "MIL-53(Al) – ПФМС": *1*, 2 – колонка № 1 (55% MIL-53(Al)); *3*, 4 – колонка № 2 (73% MIL-53(Al)); *1*, 3 – о-ксилол; 2, 4 – м-ксилол.

№ п/п	Сорбаты	V_m , Å ³	α , Å ³	μ, D	V_g^T , 170°C, cm ³ /r	<i>k</i> , 170°C	$-\Delta \overline{U},$ кДж/моль	-∆ <i>S</i> *, Дж/(моль К)
1	Пентан	106.5	9.95	0	57.5	2.1	54.1	88.3
2	Гексан	124.8	11.78	0	160.5	6.1	57.6	87.7
3	Гептан	143.1	13.62	0	1254.9	37.5	66.2	90.0
4	2,2-Диметилгексан	160.7	15.45	0	2063.1	71.7	73.4	102.3
5	2,3-Диметилгексан	160.8	15.45	0	1796.2	61.7	67.3	89.5
6	2,3,4-Триметилпентан	160.6	15.45	0	2284.9	60.3	72.7	99.8
7	2,2,4-Триметилпентан	160.3	15.45	0	1897.9	60.9	73.2	102.3
8	Циклогексан	111.5	11.01	0	215.3	8.1	49.7	67.5
9	Бензол	99.2	10.43	0	463.2	13.2	52.1	66.5
10	о-Ксилол	135.3	14.10	0.46	1283.2	41.3	62.5	81.5
11	м-Ксилол	135.6	14.10	0.27	2052.2	60.9	78.4	113.6
12	Пропанол-1	77.4	6.92	1.68	267.4	7.7	37.3	37.8
13	Пропанол-2	77.4	6.92	1.63	56.2	1.3	49.6	78.3
14	Бутанол-1	95.7	8.75	1.68	660.1	25.9	41.8	40.3
15	2-Метилпропанол-1	93.7	8.75	1.62	239.9	6.0	61.7	93.6
16	2-Метилпропанол-2	93.6	8.75	1.63	69.4	2.0	53.4	85.3
17	3-Метилбутанол-1	113.8	10.59	1.51	810.0	22.5	64.0	88.7
18	Дихлорметан	60.9	6.47	1.36	80.2	2.5	44.6	64.1
19	Трихлорметан	74.9	8.39	1.02	82.5	2.7	53.2	83.8
20	Тетрахлорметан	89.1	10.32	0	255.0	9.4	57.0	82.8
21	Нитрометан	55.4	4.45	3.98	84.7	2.6	42.2	58.3

Таблица 1. Молекулярные параметры и термодинамические характеристики сорбции исследованных соединений

Найденные закономерности свидетельствуют о превалирующем вкладе адсорбции в удерживание на колонке № 2 с композиционным сорбентом, содержащем 73% MIL-53(Al) и 27% ПФМС, а также о том, что поверхность стенок пор этого МОКП имеет большую склонность к неспецифическим взаимодействиям с адсорбатами, чем к специфическим, что обнаружено в работах [18, 19]. Именно поэтому удерживание *о*-ксилола меньше, чем *м*-ксилола, так как длина молекулы последнего (6.5 Å) больше, чем у *о*-ксилола (5.9 Å), что приводит к увеличению дисперсионных сил притяжения *м*-ксилола гидрофобными стенками пор MIL-53(Al).

Увеличение количества МОКП в сорбенте влияет на последовательность элюирования из колонки хлорпроизводных метана. На сорбенте с меньшим содержанием MIL-53(Al) (колонка 1) удерживание возрастает с увеличением дипольного момента μ молекул в ряду тетрахлорметан (0 D) \rightarrow трихлорметан (1.02 D) \rightarrow дихлорметан (1.36 D). Такая последовательность удерживания, очевидно, связана с влиянием ПФМС. На колонке № 2 удерживание этих соединений возрастает с увеличением объема V_m и поляризуемости α молекул в ряду дихлорметан \rightarrow трихлорметан \rightarrow тетрахлорметан (табл. 1).

Таким образом, влияние полимерного слоя на сорбцию в колонке № 2 очень мало и характеристики удерживания исследованных соединений на этой колонке, в основном, обусловлены адсорбцией в пористой структуре MIL-53(Al), поэтому детальные исследования термодинамики сорбции были проведены с использованием этой колонки.

На рис. 3 представлены зависимости $\ln V_g^T - 1/T$, полученные на колонке № 2 для *н*-алканов C₅-C₇, 2,2,3-триметилментана, циклогексана и бензола. Из представленного рисунка видно, что диапазон температур элюирования существенно зависит от объема молекулы V_m . С увеличением V_m этот диапазон смещается в область более высоких температур.

Адсорбция на MIL-53(Al) чувствительна к строению углеродного скелета молекулы. Так, в случае соединений, имеющих в своей структуре шесть атомов углерода, удерживание увеличивается в ряду *н*-гексан \rightarrow циклогексан \rightarrow бензол. Вместе с тем, на основе сопоставления теплот адсорбции $|\Delta \vec{U}|$ (таблица 1) можно утверждать, что



Рис. 3. Зависимости $\ln V_g^T - 1/T$ углеводородов на колонке с композиционным сорбентом "MIL-53(Al) – ПФМС" (73% MIL-53(Al)): *1* – *н*-пентан, *2* – *н*-гексан, *3* – циклогексан, *4* – бензол, *5* – *н*-гептан, *6* – 2,2,3-триметилпентан.

линейные молекулы н-гексана сильнее взаимодействуют со стенками пор каркаса, чем циклические молекулы циклогексана и бензола. Следовательно, большее удерживание циклических углеводородов по сравнению с н-гексаном связано с меньшим падением энтропии при переходе их жестких (бензол) и полужестких (шиклогексан) молекул из газовой фазы в пористую структуру каркаса. н-Октан элюировался из колонки только при $t > 250^{\circ}$ С, образуя сильно размытые и ассиметричные пики, что затрудняло определение характеристик удерживания. Линейные размеры изомерных октанов (l = 6.8 - 8.1 Å) лучше соответствуют размерам ромбических каналов MIL-53(Al) и они элюировались из колонки в интервале температур 200-230°С.

Наличие метильных заместителей в основном скелете молекулы спирта приводит к усилению дисперсионных взаимодействий со стенками канала MIL-53(Al), и, как следствие, к увеличению теплоты адсорбции $|\Delta \overline{U}|$ изоалканолов по сравнению с их линейными аналогами. Это приводит к сильному увеличению наклона зависимости $\ln V_g^T - 1/T$ изоалканолов по сравнению с соответствующими *н*-алканолами (рис. 4).

Однако, несмотря на более высокие значения $|\Delta \overline{U}|$ для изоалканолов, их удерживание существенно меньше. Из сопоставления величин падения энтропии при адсорбции (таблица 1) можно сделать вывод о том, что меньшее удерживание изомерных спиртов обусловлено меньшей подвижностью их молекул в пористой структуре каркаса по сравнению с поведением спиртов линейного строения.



Рис. 4. Зависимости $\ln V_g^T - 1/T$ спиртов на колонке с композиционным сорбентом "MIL-53(Al) – ПФМС" (73% MIL-53(Al)): *I* – бутанол-1, *2* – пропанол-1, *3* – 2-метилпропанол-1, *4* – 2-метилпропанол-2, *5* – пропанол-2.

Нами проанализировано влияние дипольного момента μ , линейного размера l и объема V_m молекул исследованных сорбатов на теплоту адсорбции $|\Delta \overline{U}|$. Так, наименьшие значения $|\Delta \overline{U}|$ найдены для нитрометана ($\mu = 3.98$ D), пропанола-1 и бутанола-1 ($\mu = 1.68$ D), полярные молекулы которых имеют линейное строение. Максимальные значения $|\Delta \overline{U}|$ получены для *м*-ксилола и изомеров октана (~70–78 кДж/моль).

Для исследованного набора соединений, линейные размеры которых изменяются от l = 2.84 Å (дихлорметан) до l = 9.33 Å (*н*-гептан) не установлено корреляции между l и $|\Delta \overline{U}|$. Так, для хлорпроизводных метана ($l \approx 2.85$ Å) величина $|\Delta \overline{U}|$ возрастает в ряду дихлорметан \rightarrow трихлорметан \rightarrow тетрахлорметан. При близких значениях l для *н*-бутанола и 3-метилбутанола-1 (l = 6.55 Å) теплоты адсорбции составляют 41.8 и 64.0 кДж/моль, соответственно. В большей степени выражена тенденция роста $|\Delta \overline{U}|$ с увеличением объема V_m (рис. 5) и поляризуемости молекул.

Следует отметить, что полученные значения $|\Delta \overline{U}|$ для исследованных соединений на колонке № 2 выше на (на 10–20 кДж/моль), чем при адсорбции на плоской поверхности графитированных саж [20] и сорбции на ПФМС. Так, для *н*-гексана и *н*-гептана величины $|\Delta \overline{U}|$ на "чистом" ПФМС составили, соответственно, 24.6 и 38.2 кДж/моль; для ароматических соединений они изменяются в пределах от 25.5 (бензол) до 42.8 (*о*-ксилол). Это подтверждает предположение о том, что удерживание на колонке № 2 в ос-



Рис. 5. Изменение внутренней энергии при сорбции композиционным сорбентом "MIL-53(Al) – ПФМС" (73% MIL-53(Al)), представленное в координатах $|\Delta U|$ – объем молекулы V_m (нумерация точек соответствует табл. 1).

новном связано с адсорбцией в микропористой структуре MIL-53(Al), а не с растворением в пленке ПФМС.

Таким образом, при адсорбции в ромбических каналах MIL-53(Al) проявление диполь-дипольных взаимодействий, π - π -стекинга и специфических взаимодействий (водородная связь, донорно-акцепторные взаимодействия) затруднено. Взаимодействие адсорбат—адсорбент, характеризующееся величиной $|\Delta \vec{U}|$, в большей степени зависит от неспецифических дисперсионных сил притяжения, вклад которых при адсорбции в узких полостях МОКП повышается при увеличении объема молекулы, разветвлении углеводородной цепи и при повышении степени сферичности формы молекул (например, в ряду дихлорметан—тетрахлорметан).

Авторы выражают благодарность в.н.с. лаборатории физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии ИФХЭ РАН к.х.н. Сайфутдинову Б.Р. за предоставленные образцы МОКП MIL-53(Al) и директору МНИЦ-ТМ д.х.н., проф. Блатову В.А. за консультации и техническую помощь.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-04010 мк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Alkordi M.H., Belmabkhout Y., Cairns A. et al. // IUCrJ. 2017. V. 4. P. 131.
- https://doi.org/10.1107/S2052252516019060
- Wang X., Ye N. // Electrophoresis. 2017. V. 38. P. 3059. https://doi.org/10.1002/elps.201700248
- Rocio-Bautista P., Pacheco-Fernandez I., Pasan J. et al. // Anal Chim Acta. 2016. V. 939. P. 26. https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.07.047
- 4. Zhang T., Lin W. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 5982. https://doi.org/10.1039/C4CS00103F
- Kornienko N., Zhao Y., Kley C.S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 14129. https://doi.org/10.1021/jacs.5b08212
- Yusuf K., Agel A., Al-Othman Z. // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1348. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.04.095
- Li J.-R., Kuppler R.J., Zhou H.-C. // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 1477. https://doi.org/10.1039/b802426j
- Li J.-R., Sculley J., Zhou H.-C. // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 869. https://doi.org/10.1021/cr200190s
- Yu Y., Ren Y., Shen W. et al. // Trend. Anal. Chem. 2013. V. 50. P. 33. https://doi.org/10.1016/j.trac.2013.04.014
- Zhang J., Chen Z. // J. Chromatogr. A. 2017. V. 1530. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.10.065
- Tang W.-Q., Xu J.-Y., Gu Z.-Y. // Chem. Asian J. 2019. V. 14. P. 3462. https://doi.org/10.1002/asia.201900738
- Harvey S.D., Eckberg A.D., Thallapally P.K. // J. Sep. Sci. 2011. V. 34. P. 2418. https://doi.org/10.1002/jssc.201100317
- Prasun M., Roy K., Ramanan A. et al. // RSC Adv. 2014.
 V. 4. P. 17429. https://doi.org/10.1039/C4RA00894D
- 14. Yang X., Li C., Qi M. et al. // J Chromatogr A. 2016. V. 1460. P. 173. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.07.029
- 15. *Кудряшов С.Ю., Арутюнов Ю.И., Онучак Л.А. //* Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. С. 107.
- Loiseau T., Serre C., Huguenard C. et al. // Chem. Eur. J. 2004. V. 10. P. 1373. https://doi.org/10.1002/chem.200305413
- 17. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: Издательство "ТрансЛит", 2009. 528 с.
- 18. Сайфутдинов Б.Р., Исаева В.И., Александров Е.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 5. С. 1039.
- 19. Сайфутдинов Б.Р., Коннова М.Е., Исаева В.И. и др. // Там же. 2017. № 1. С. 16.
- 20. *Онучак Л.А., Лапшин С.В., Кудряшов С.Ю. и др. //* Изв. вуз. Хим. хим. техн. 2003. Т. 46. № 4. С. 62.

624
– ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 543.544

СТАЦИОНАРНЫЕ ФАЗЫ ДЛЯ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТЫХ ПОЛИСТИРОЛОВ

© 2021 г. В. Е. Ширяева^{*a*}, Т. П. Попова^{*a*}, А. А. Королев^{*a*}, А. Ю. Канатьева^{*a*}, А. А. Курганов^{*a*,*}

^а Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва, Россия

**e-mail: kurganov@ips.ac.ru* Поступила в редакцию 30.04.2020 г. После доработки 27.05.2020 г. Принята к публикации 14.06.2020 г.

Приготовлены капиллярные колонки с предварительно или *in situ* синтезированными сверхсшитыми полистирольными фазами. Показано, что колонки со стационарными фазами на основе пресинтезированных сверхсшитых полистиролов, сферических монодисперсных частиц или "наногубок", несмотря на их микропористую структуру, показывают недостаточную кинетическую эффективность и селективность при разделении легких углеводородов. Более высокая кинетическая эффективность наблюдалась у колонок, где сверхсшитая полистирольная фаза была синтезирована непосредственно в колонке, хотя структура пористости этой фазы остается неизвестной. У всех колонок со сверхсшитой полистирольной стационарной фазой отмечена хорошая термостабильность, которая выражается как в отсутствии химической деструкции, так и физического старения при температурах до 250°С.

Ключевые слова: капиллярные колонки, сверхсшитые полистирольные фазы, сферические монодисперсные частицы, кинетическая эффективность, термостабильность, химическая деструкция **DOI:** 10.31857/S0044453721040233

Среди многочисленных классификаций стационарных фаз, используемых в газовой хроматографии (ГХ), наиболее очевидная и простая классификация — это разделение стационарных фаз на жидкие и твердые пористые стационарные фазы. Жидкие стационарные фазы на начальных этапах развития ГХ действительно были высококипящими жидкостями, которые наносили на твердые макропористые носители. С развитием капиллярной ГХ, жидкости были постепенно вытеснены полимерными стационарными фазами [1, 2], которые в большинстве случаев представляют собой стеклообразные полимеры с низкой температурой стеклования, например, полисилоксаны [3]. Строго говоря, полимерные стационарные фазы жидкостями не являются, особенно, если учесть, что в большинстве случаев соврефазы" подвергаются менные "жилкие сшиванию, с целью придания фазе нерастворимости и возможности регенерации фазы путем промывки растворителем. Однако, как недавно было показано [4], степень сшивки жидких полимерных стационарных фаз составляет всего несколько процентов, поскольку более интенсивное сшивание полимера приводит к потере подвижности полимерных цепей, повышению

температуры стеклования и ухудшению разделяющей способности колонки. Фактически полимерные фазы находятся не в жидком, а в вязкоэластичном состоянии, но их хроматографическое поведение очень близко к поведению истинно жидких фаз, что и объясняет сохранение за ними этого названия. Общей чертой жидких стационарных фаз (как истинных, так и псевдожидких) является отсутствие у них какой-либо пористости.

Вторая группа стационарных фаз характеризуется явно выраженной пористостью, которая обнаруживается традиционными методами ее измерения, такими как низкотемпературная сорбция азота или ртутная порозиметрия. Пористые полимеры известны уже давно [5]. Как правило, это гранулированные, нерастворимые в органических растворителях адсорбенты, и их применение в ГХ с наполненными колонками не вызывало каких-либо осложнений. Напротив, сложности возникают при нанесении пористых стационарных фаз на стенки капиллярной колонки (так называемые PLOT-колонки). Обычно стационарные фазы наносятся на стенки капиллярной колонки динамическим или статическим методом из раствора полимера. Так как сшитые полимеры не-

растворимы ни в одном известном растворителе, то вместо раствора приходится использовать суспензию полимера в подходящем растворителе, что вызывает проблемы, связанные прежде всего с седиментацией полимера в процессе нанесения, а также с закреплением полимера на стенках колонки. С этой точки зрения, вероятно, более предпочтительным является синтез пористого полимера непосредственно в капиллярной колонке [6–9]. Надо, однако, отметить, что проведение синтеза в капиллярной колонке с получением ультратонкого слоя полимера (обычная толщина слоя стационарной фазы составляет меньше микрона) не всегда гарантирует образование той же пористой структуры, какая была получена для макрообразца.

Интересной альтернативой при получении PLOT-колонок явилось предложение [10, 11] использовать для их приготовления полимеры с так называемой внутренней пористостью [12, 13]. Пористая структура этих полимеров формируется самопроизвольно при выделении полимера из раствора (например, при упаривании или осаждении), что прекрасно сочетается с традиционными методами нанесения стационарных фаз в капиллярной ГХ. Колонки, приготовленные с типичным представителем полимеров с внутренней пористостью – политриметилсилилпропином [10, 11], - показали хорошую эффективность и селективность при разделении легких углеводородов, но, одновременно, выявили нестабильность колонок во времени, связанную с так называемым физическим старением полимеров [14, 15]. Дело в том, что при быстром выделении полимера из раствора, громоздкие полимерные цепи не успевают сформировать плотную, отвечающую минимуму энергии структуру. В результате возникает рыхлая, пористая структура, которая во времени медленно реструктурируется в термодинамически более стабильную структуру. Это приводит к уменьшению объема пор и внутренней поверхности полимера, а в условиях хроматографии – к уменьшению времен удерживания аналитов. Попытки стабилизировать пористую структуру полимеров с внутренней пористостью предпринимались неоднократно [14, 16, 17], но результаты были очень ограниченны: низкая степень сшивки не предотвращает физическое старение, а высокая степень сшивки изменяет структуру полимера и уменьшает его пористость.

Стабильной пористой структурой обладают сверхсшитые полимеры [18]. Этот тип полимеров получают сшиванием полимерных цепей в хорошем растворителе, благодаря чему формируется микропористая структура с высокоразвитой внутренней поверхностью. Высокая степень сшивки, которая может доходить до нескольких сотен процентов [19], обеспечивает отсутствие физического старения и сохранение пористости полимера в процессе эксплуатации. Сверхсшитые полимеры нерастворимы ни в одном известном растворителе, и приготовление капиллярных колонок с этим типом полимеров встречает те же сложности, как они были уже отмечены для традиционных PLOT-колонок. Цель данной публикации – изучить возможные способы приготовления PLOT-колонок со стационарной фазой на основе сверхсшитого полистирола и изучить их разделяющие свойства в условиях ГХ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пре-синтезированные сверхсшитые полимеры

Три образца пре-синтезированных сверхсшитых полистиролов были любезно предоставлены проф. В.А. Даванковым. Два образца представляли собой монодисперсные микропористые сферические частицы размером 3 и 5 мкм, соответственно, со степенью сшивки близкой к 100% (табл. 1). Третий образец был получен в виде суспензии в дихлорэтане и представлял собой так называемые "наногубки", полученные сшиванием индивидуальных макромолекул полистирола молекулярной массы 300 кДа в сильно разбавленном растворе, исключающем взаимное проникновение клубков [20]. По данным авторов, [20] микросферы имели степень сшивки, близкую к 100%, и диаметр около 17 нм, определенный методом ультрацентрифугирования. Авторы [20] отмечают высокую склонность "наногубок" к агломерации и образованию ассоциатов, хотя проведенное нами определение размера "наногубок" методом светорассеяния, показало почти полное отсутствие ассоциатов при среднем диаметре "наногубок" 30 нм (рис. 1). Поэтому, мы не проводили какого-либо фракционирования "наногубок" и использовали суспензию для приготовления колонок в том виде, как она была получена от проф. В.А. Даванкова.

Приготовление колонок

Приготовление колонок с пре-синтезированными сверхсшитыми полистиролами. Все колонки были приготовлены статическим методом высокого давления [21, 22]. Для этого колонку заполняли суспензией сверхсшитого полистирола (0.025 г/см³), запаивали один из концов, а открытый конец вводили в испарительное кольцо, нагретое до 150°С. Из кольца колонка со скоростью примерно 30 см/мин поступала в термостат, нагретый до 90°С. Когда вся колонка перемещалась в термостат, запаянный конец капилляра отрезали и продували колонку гелием при температуре 100°С в течение часа.

Для приготовления колонок на основе "наногубок" использовали суспензию, предоставлен-

Колонка	Стационарная фаза	$d_{ m p}$, мкм	$L \times d_{\rm c},$ M × MM	<i>S</i> , м²/г	<i>V</i> _p , см ³ /г	$d_{\rm pp}$, нм
1	Микрочастицы сверхсшитого полистирола	5	15 × 0.165	458	0.73	6.2
2	Микрочастицы сверхсшитого полистирола	3	15 × 0.165	627	0.39	2.5
3	Сверхсшитые наногубки на основе полистирола	0.017 [19] 0.03*	10 × 0.165	—	_	_
4	Поли(три-метилсилил-пропин)	_	25 × 0.22	550—780 [14]	0.39**	0.3–0.5 1.5–2.0 [14]***
5	Синтезированный в колонке сверхсшитый полистирол	_	10 × 0.165	_	_	_

Таблица 1. Свойства колонок и сверхсшитых полистирольных стационарных фаз

Обозначения: d_p – диаметр частиц, L и d_c – длина и внутренний диаметр колонки, S – внутренняя поверхность сшитого полистирола, V_p – объем пор, d_{pp} – средний диаметр пор, *– эта работа, **– рассчитано нами, исходя из доли свободного объема ПТМСП 0.3 и плотности полимера 0.76 г/см³ [14], ***– бимодальное распределение пор.

ную проф. В.А. Даванковым, без какой-либо дополнительной обработки. Концентрация "наногубок" в суспезии, по нашим измерениям, составляла ~0.1%.

Приготовление колонок со сверхсшитым полистиролом, синтезируемым внутри капилляра. Кварцевый капилляр обрабатывали при комнатной температуре в течение суток 30% раствором 3-аминопропил-триэтоксисилана в ацетоне для прививки к поверхности аминопропильных групп. По окончании модификации капилляр высушивали в токе гелия и проводили нанесение слоя поли(*n*-хлорметилстирола) методом статического нанесения, как это описано выше (см. 2.1). По окончании нанесения слоя поли(*n*хлорметилстирола), колонку заполняли 10% раствором четыреххлористого олова в хлористом метилене и оставляли стоять при комнатной температуре в течение 10-14 ч для формирования пористого сверхсшитого слоя полистирола. Затем колонку промывали метилен хлоридом, спиртом,

водой, разбавленной соляной кислотой, снова водой, спиртом и высушивали в токе гелия.

Хроматографические измерения. Все хроматографические измерения выполнены на хроматографе фирмы Шимадзу GC-17А, снабженном ПИД и инжектором с делителем потока. В качестве газа-носителя использовался гелий (класс А). Максимальное входное давление в системе составляло 400 кПа при выходном давлении равном 100 кПа (атмосферное). Тестовые смеси были составлены из алифатических углеводородов С₁-С₄, температура испарителя 250°С, деление потока газа-носителя 50 : 1. Разделения проводились либо в изотермическом режиме, либо с программированием температуры разделения, как указано в подписях к рисункам. Детектирование проводилось с помощью пламенно-ионизационного детектора при температуре детектора 300°С, потоке водорода 40 мл/мин, потоке воздуха 300 мл/мин и потоке газа поддува 30 мл/мин. Сбор данных и их первичная обработка проводи-



Рис. 1. Распределение "наногубок" по размерам, определенное методом динамического светорассеяния. Растворитель дихлорэтан, концентрация 0.1% (1) и 0.05% (2).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 4 2021

лись с помощью программы ЭкоХром (БойСофт, Россия).

Измерение светорассеяния. Размер частиц "наногубок" определяли методом динамического светорассеяния на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern, UK). Результаты измерения приведены на рис. 1.

Измерение пористости. Объем пор и внутренняя поверхность сверхсшитых полистиролов были определены методом низкотемпературной сорбции азота на приборе ASAP 2020 (Micromeritics, USA). Сбор данных и их обработка выполнялись с использованием программного обеспечения ASAP 2020 V4.00. Время уравновешивания пробы составляло 5 с. Величины, представленные в таблице 1, определены согласно: внутренняя поверхность *S* по BET; общий объем пор $V_{\rm p}$ по одной точке при $p/p_{\rm o} = 0.9948$ и средний диаметр пор $d_{\rm pp}$ по уравнению $d_{\rm pp} = 4V_{\rm p}/S$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Пре-синтезированные сверхсшитые полимеры характеризуются высокой степенью сшивки. Они нерастворимы ни в одном известном растворителе, но их нанесение на внутреннюю поверхность капиллярной колонки удалось провести из суспензии полимера в хлорированном растворителе (метиленхлорид, дихлорэтан и т.п.), как это предложено нами ранее [23]. Были приготовлены колонки со слоем монодисперсных сверхсшитых полистирольных частиц размером 3 и 5 мкм и колонка с нанесенным слоем сверхсшитых полистирольных губок (табл. 1). Из приготовленных колонок, только колонки, полученные на основе гранулированных полистиролов, разделяли смесь легких углеводородов С₁-С₃ (рис. 2). Колонка со слоем сверхсшитых губок (колонка 3 в табл. 1) показала очень слабое удерживание тест-сорбатов, вероятно, вследствие очень тонкого слоя стационарной фазы, получаемого при нанесении суспензии губок на стенки капиллярной колонки.

Колонки со стационарной фазой на основе гранулированных сверхсшитых полистиролов были проверены прежде всего на физическое старение, отмеченное у колонок на основе полимеров с внутренней пористостью [24, 25]. С этой целью колонки прогревались в течение 1 ч при заданной температуре, затем колонки охлаждались до 40°С и на них проводилось разделение стандартной смеси легких углеводородов C₁-C₃. Контролировались фактор удерживания пропана k и высота эквивалентной теоретической тарелки Н по пропану. Наблюдаемые изменения показаны на рис. 3 для колонки № 2 (табл. 1). Как видно из рисунка, фактор удерживания пропана практически не изменяется при прогреве колонки вплоть до 200°С ($k = 0.62 \pm 0.04$), тогда как эффективность начинает ухудшаться при прогреве колонки выше 100°С.

Интересно отметить, что в работе [26], где сверхсшитые полистиролы исследовались в качестве стационарных фаз в ГХ в наполненных колонках, сообщалось об уменьшении исправленного объема удерживания сорбатов при прогреве колонки. Авторы связали это уменьшение исправленного объема удерживания при прогреве колонки с конформационными изменениями структуры полимерного сорбента, приводящими к уменьшению его внутренней поверхности. Вероятно, конформационные изменения являются причиной обнаруженных нами изменений свойств капиллярных колонок. Но, так как удерживание сорбатов при термообработке колонок оставалось постоянным (рис. 3), то, по-видимому, внутренняя поверхность исследованных сорбентов при прогреве не изменяется. Уменьшается эффективность колонок, которая, как известно, определяется доступностью сорбционных центров для молекул сорбата. Объективное сравнение эффективностей колонок дают кинетические кривые (рис. 4), которые показывают минимальное время, которое затрачивает колонка, чтобы генерировать заданное число теоретических тарелок [27, 28]. Как видно из рисунка, наибольшее время для генерации требуемого числа тарелок затрачивает колонка со стационарной фазой на основе 3-микронных пре-синтезированных сверхсшитых полистирольных частиц (колонка 2 в табл. 1). Несколько лучше выглядит колонка со стационарной фазой на основе 5-микронных частиц (колонка 1 в табл. 1), и это несмотря на больший размер частиц, который должен затруднять диффузию сорбата в стационарной фазе.

Вероятно, лучшая доступность сорбционных центров у 5 микронных частиц обусловлена большим размером пор по сравнению с 3-микронным аналогом (табл. 1). В то же время, колонки со стационарными фазами на основе как 3, так и 5 микронных сорбентов по своей кинетической эффективности заметно уступают стационарным фазам на основе полимера с внутренней пористостью поли(триметилсилилпропина) (ПТМСП) (колонка 4 в табл. 1). Следует, однако, отметить, что ПТМСП на сегодняшний день является единственным полимером с внутренней пористостью, демонстрирующим столь высокую кинетическую эффективность. Многочисленные попытки синтезировать аналоги этого полимера, несмотря на титанические усилия синтетиков [29], не увенчались успехом и приводили к полимерам средней кинетической эффективности [30, 31]. В то же время, эти исследования показали, что наряду с величиной поверхности, размером и объемом пор, критическим параметром для применения полимеров в качестве стационарных фаз в ГХ является доступность порового пространства, кото-



Рис. 2. Разделение тестовой смеси легких углеводородов C_1-C_3 . Условия: $a-b - изотерма 40^\circ C$, $r - 40^\circ 1$ мин, затем 20° /мин до 100° ; газ-носитель – гелий, давление на входе колонок: 15 кПа, 20 кПа, 50 кПа.

рая, к сожалению, никак не детектируется традиционными методами измерения пористости. Как и сама пористая структура сорбента, доступность порового пространства задается в процессе синтеза полимера и, в этой связи, мы провели синтез сверхсшитого полимера непосредственно в капиллярной колонке (колонка 5 в табл. 1).

Синтез стационарной фазы выполнялся в три этапа: сначала поверхность кварцевого капилляра обрабатывалась 3-аминопропилтриэтоксисиланом для закрепления на поверхности капилляра аминопропильных групп. Затем, на модифицированную поверхность стандартным методом наносился слой поли(хлорметилстирола), котометильных групп, химически прививался к поверхности капилляра. Без химической прививки поли(хлорметилстирол) просто вымывался из колонки на следующей стадии, когда колонка заполняется раствором четыреххлористого олова в хлористом метилене для проведения сшивания привитого слоя поли(хлорметилстирола). В результате выполнения всех трех этапов в колонке формируется слой привитого сверхсшитого полистирола. К сожалению, характеристики пористости сформированного слоя стационарной фазы остаются неизвестными и лишь по аналогии, поскольку условия сшивания близки к тем, кото-

рый, в результате взаимодействия амино- и хлор-



Рис. 3. Изменение высоты эквивалентной теоретической тарелки $H(\Box, \blacksquare)$ и фактора удерживания пропана $k(\bigcirc, \bullet)$ при прогреве колонки со стационарной фазой на основе сверхсшитого полистирола (открытые символы – колонка 2, закрытые символы – колонка 5).

рые описаны для формирования микропористого сверхсшитого полистирола [32], мы предполагаем, что приготовленная стационарная фаза также имеет микропористую структуру. Это предположение подтверждается способностью колонки разделять легкие углеводороды (рис. 2г). В отличие от колонок со сверхсшитыми пре-синтезированными стационарными фазами, эффективность колонки с синтезированной сверхсшитой фазой слабо меняется при прогреве свежеприготовленной колонки. Несколько большие изменения претерпевает фактор удерживания k (рис. 3). Однако, если колонка после приготовления кондиционировалась в течение 1-2 ч при температуре порядка 250°С, то при дальнейшей работе она сохраняет постоянными свои хроматографические характеристики и позволяет эффективно разделять легкие углеводороды (рис. 2г). В то же время более тяжелые углеводороды удерживаются фазой излишне долго и элюирование даже нбутана требует повышенной температуры (рис. Кинетическая эффективность у колонок с insitu синтезированной сверхсшитой полистирольной фазой оказалась заметно более высокой, чем у колонок с пре-синтезированными фазами (рис. 4), хотя она и остается ниже, чем у колонки с ПТМСП. Это указывает на необходимость дальнейшей оптимизации пористой структуры сверхсшитой полистирольной стационарной фазы, которую предполагается провести в ходе дальнейших исследований.



Рис. 4. Кинетические зависимости для капиллярных колонок со стационарной фазой на основе сверхсшитых полистиролов. Нумерация колонок в соответствии с таблицей 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-03-00040).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Сакодынский К.И., Панина Л.И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977.
- Rotzsche H. Stationary Phases in Gas Chromatography, J. Chromatogr. Library. V. 48. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1991.
- 3. *Bloomberg L.G.* Silicone Stationary Phases for Gas Chromatography. LC GC Europe 2001. V. 14 (2). P. 106.
- Korolev A., Shyrayeva V., Popova T. et al. // J. Chromatogr. A. 2016. V. 1460. P. 147.
- 5. *Silverstein M.S., Cameron N.R., Hillmyer M.A.* (Eds.). Porous Polymers. NJ: Wiley, Hoboken, 2011.
- Patrushev Y.V., Sidelnikov V.N. // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1351. P. 103.
- Shende C., Kabir A., Townsend E., Malik A. // Anal. Chem. 2003. V. 75. P. 351.
- Lefebvre D., Rayes R.S.-El., Jousseaume V. et al. // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1413. P. 85.
- Yue G., Luo Q., Zhang J. et al. // Anal. Chem. 2007. V. 79. P. 938.
- Berezkin V.G., Korolev A.A., Khotimskii V.S. // Doklady Phys. Chem. 2000. V. 370. P. 1.
- Berezkin V.G., Popova T.P., Shirayeva V.E. // Bull. Rus. Acad. Sci. Ser. Chim. 2001. V. 50. P. 233.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 4 2021

- 12. Yampolskii Yu., Starannikova L., Belov N. et al. // J. Membr. Sci. 2014. V. 453. P. 532.
- 13. Chapala P.P., Bermeshev M.V., Gavrilova N.N. // Polym. Sci. Ser. A. 2017. V. 59. P. 143.
- Belotserkovskaya V., Yakovleva E. // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1298. P. 109.
- Shiryaeva V.E., Popova T.P., Korolev A.A. et al. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. P. 151.
- Kelman S.D., Rowe B.W., Bielawski C.W. et al. // J. Membr. Sci. 2008. V. 320. P. 123.
- 17. Bazhenov S.D., Borisov I.L., Bakhtin D.S. et al. // Green Energy & Environment. 2016. V. 1. P. 235.
- 18. *Davankov V.A., Tsyurupa M.P.* Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials, Synthesis, Structure, Properties and Application. Elsevier. 2010.
- Saifutdinov B.R., Davankov V.A., Petukhova G.A. et al. // Doklady Physical Chemistry. 2015. V. 462. Part 2. P. 135.
- Davankov V.A., Timofeeva G.I., Ilyin M.M., Tsurupa M.P. // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 1997. V. 35. P. 3847.
- 21. Halasz I., Horvath C. // Anal. Chem. 1963. V. 35. P. 499.

- Golovnya V., Mistryukov E.A. // J. High Resolut. Chromatogr. 1979. V. 2. P. 609.
- 23. Ширяева В.Е., Попова Т.П., Королев А.А. и др. // Журн. физ. химии. 2020. В печати.
- 24. Shiryaeva V.E., Korolev A.A., Popova T.P. et al. // J. Chromatogr. Sci. 2019. P. 1.
- 25. Shiryaeva V.E., Popova T.P., Kant'eva A.Yu. et al. // Russian J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. P. 946.
- 26. Белякова Л.Д., Василевская О.В., Цюрупа М.П., Даванков В.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 1479.
- 27. Jespers S., Roeleveld K., Lynen F. et al. // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1386. P. 81.
- Kurganov A., Kanateva A., Yakubenko E. // J. Sep. Sci. 2016. V. 39. P. 162.
- 29. *Lee M., Bezzu C.G., Carta M. et al.* // Macromolecules. 2016. V. 49. P 4147.
- Shiryaeva V.E., Popova T.P., Kant'eva A.Yu. et al. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. P. 946.
- 31. Yakubenko E., Korolev A., Chapala P. et al. // Anal. Chim. Acta. 2017. V. 986. P. 153.
- Белякова Л.Д., Василевская О.В., Цюрупа М.П., Даванков В.А. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 696.

____ КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ __ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ __

УДК 544.6;546.05

СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ – ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ШЕЛУХИ РИСА

© 2021 г. Р. Ю. Новоторцев^{*a*}, Е. В. Суслова^{*a*,*}, Кванки Чен^{*b*}, А. Н. Акулич^{*c*}, Ли Лу^{*d*}, С. В. Савилов^{*a*,*e*}

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Россия

^b Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magneto-chemical Functional Materials, College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China ^c ООО НПП "Экологическое природопользование", Станица Холмская, 353307, Краснодарский край, Россия

^d Department of Mechanical Engineering, National University of Singapore, 9 Engineering Drive 1, 117575, Singapore

^е Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, 119991, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 24.04.2020 г. После доработки 17.08.2020 г. Принята к публикации 07.09.2020 г.

Зола рисовой шелухи (ЗРШ), промышленно полученная при сжигании шелухи риса, произрастающего в Краснодарском крае Российской Федерации, впервые охарактеризована комплексом современных физико-химических методов исследования. Установлено, что она содержит аморфный кремнезем (более 70 мас. %) и углерод (~8 мас. %). Активированный уголь (АУ) получен при обработке ЗРШ раствором щелочи с последующим отжигом при 700°С. Площадь поверхности АУ составила 1442 м² г⁻¹ с преобладанием в его структуре мезопор. АУ был использован в качестве материала электродов двойнослойных суперконденсаторов (ДСК) с водным 6М КОН и органическим 1 М Et_4NBF_4/PC электролитами. Значения энергоемкостей исследованных ДСК составили 299 и 131 Ф г⁻¹ соответственно.

Ключевые слова: активированный уголь, зола рисовой шелухи, суперконденсатор, емкость **DOI:** 10.31857/S0044453721040191

Разработка и внедрение экологически безопасных технологий, включающих утилизацию и переработку отходов сельскохозяйственного производства, является приоритетной задачей развития многих стран. Мировое производство риса в 2019 году составило 512 млн т, при этом отходы в виде рисовой шелухи (РШ) – более 100 млн т [1]. РШ как сырье не имеет спроса, несмотря на большое количество инициатив, связанных с ее использованием, поэтому никаких экономически эффективных технологий ее переработки не существует. До сих пор основной способ утилизации РШ – сжигание, при этом образуется зола рисовой шелухи (ЗРШ), содержащая большое количество кремнезема и углерода. При относительно невысоких температурах пиролиза первый компонент получается аморфным и может быть применен в качестве наполнителей шин, компонента бетонов, сорбентов, источника поликристаллического кремния [2]. Углерод, получаемый из РШ, ЗРШ или любой другой биомассы может применяться в качестве сорбентов, носителей катализаторов, материалов электродов источников хранения и накопления электроэнергии [3].

Особое место среди устройств хранения и накопления энергии занимают двойнослойные суперконденсаторы (ДСК), отличающиеся высокими мощностными характеристиками, быстротой и эффективностью заряда/разряда, продолжительной циклируемостью. Электроды ДСК, изготовленные из углерода, хорошо поляризуются, являются химически инертными, устойчивы в широком диапазоне температур. Аккумулирование энергии в ДСК происходит за счет накопления электростатического заряда на границе раздела электрод/электролит, поэтому эффективматериала увеличивается с ростом ность значения удельной площади поверхности S_{БЭТ} и доступности пор для проникновения электролита внутрь электродной массы.

Активированные угли (АУ), полученные из РШ, имеют, как правило, высокие значения $S_{\text{БЭТ}}$



Рис. 1. РШ (а) и ЗРШ (б), полученные на базе ООО "Научно-производственное предприятие "Экологическое природопользование".

(1000–3000 м² г⁻¹). Увеличить долю мезопор в их структуре можно за счет физической или химической активации. Первая заключается в обработке углей или биомассы водяным паром, CO₂ или их смесью при 450°C [4, 5]. Под химической активацией подразумевают обработку углерода неорганическими солями, кислотами или щелочами при высоких температурах [6]. При химической активации удается получить более узкое распределение пор и одновременно функционализировать поверхность различными группами, способствующими сродству к водным или органическим электролитам [7].

АУ, полученные из РШ, неоднократно описаны в литературе в качестве материалов электродов ДСК и литиевых батарей [8–15]. Ряд работ посвящен способу активации углерода в составе РШ, подбору эффективного агента, его концентрации, температуры и условий обработки, поиску возможных корреляций между способом получения и характеристиками ДСК [6, 8, 9]. Например, АУ, полученный при карбонизации РШ при 800°С в азоте с последующим удалением SiO₂ обработкой при 100°С раствором NaOH, оказался более эффективен в устройствах ДСК по сравнению с АУ без удаления SiO₂ [9]. Карбонизацию РШ можно осуществлять и при более низких температурах. Например, авторы [8] описывают уголь, полученный каталитической карбонизацией РШ в кипящем слое при 465 и 550°С, с последующей активацией щелочами и карбонатами щелочных металлов. Характеристики ДСК на его основе зависели от полученных $S_{\text{БЭТ}}$ и распределения пор по размерам: их емкость линейно увеличивалась с увеличением S_{БЭТ} при низких скоростях развертки потенциала (0.2 мВ с⁻¹) и уменьшалась при высоких скоростях из-за эффектов пористой структуры.

В настоящей работе впервые в качестве источника углерода для ДСК использована промышленно полученная ЗРШ – продукт переработки сельскохозяйственных отходов риса Краснодарского края. Методом химической активации щелочью получен АУ с высокоразвитой поверхностью и контролируемой пористостью. Он использован в качестве материалов электродов ДСК с водными и органическими электролитами. На основании результатов циклической вольтамперометрии в широком диапазоне плотностей тока показано, что, несмотря на средние значения $S_{\text{БЭТ}}$, емкостные характеристики ДСК превосходят характеристики ДСК описанные ранее с водными электролитами [8–11, 14]. При этом потери при циклировании не превышают 8.5%, что существенно ниже описываемых в литературе [11, 12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

Исходное сырье (РШ, отход рисового производства) предоставлено одним из лидеров российского рынка – "Южной рисовой компанией", Краснодарский край, Россия. РШ перед использованием промывали дистиллированной водой для удаления пыли и растворимых примесей. ЗРШ получали пиролизом на оборудовании ООО "Научно-производственное предприятие "Экологическое природопользование" в станице Холмская (Краснодарский край, Россия) при крупнотоннажном сжигании РШ при рабочих температурах 600–750°С (рис. 1) [16]. Отметим, что максимальная температура обработки РШ не должна превышать 750°С, так как в противном случае происходит частичная или полная кри-

сталлизация аморфного SiO₂ с формированием структур типа кристобалита или кварца [17].

Для получения AУ к навеске ЗРШ добавляли 6M раствор NaOH (мас. соотношение ЗРШ : NaOH = = 1 : 1), суспензию перемешивали 24 ч при комнатной температуре, после чего углеродсодержащий осадок отфильтровывали. К осадку прибавляли сухой NaOH (мас. соотношении углеродный материал: NaOH = 1 : 3), 0.5 об. доли H₂O и нагревали до 80°С при перемешивании. Высушенную смесь переносили в трубчатую печь, прокаливали при 700°С в течение 2 ч в проточной атмосфере Ar и охлаждали до комнатной температуры для получения смеси АУ и натриевой соли. Полученную смесь фильтровали, промывая дистиллированной водой 3-4 раза. Затем АУ один раз промывали раствором разбавленной соляной кислоты и три раза дистиллированной водой до нейтрального значения рН промывных вод (рис. 2).

Методы исследования. Приборы и оборудование

Микрофотографии поверхности образцов и концентрации элементов на основе данных локального рентгеноспектрального анализа (EDX) получены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) "JEOL JSM-6390LA" (Jeol, Япония), снабженном энергодисперсионным микроанализатором, под ускоряющим напряжением 25 кВ. Состав РШ и ЗРШ определяли усреднением по, как минимум, восьми точкам, с учетом данных предварительной калибровки.

Термический анализ проводили на приборе Jupiter STA 449 PC (Netzsch, ФРГ) с подключенным в линию квадрупольным масс-спектрометром Aeolos QMS 403C. Навеску образца (10– 20 мг) в алундовом (либо платиновом) тигле нагревали в атмосфере воздуха или инертного газа со скоростью 5 К мин⁻¹.

Удельную площадь поверхности ($S_{\rm БЭТ}$) и распределение пор по размерам определяли низкотемпературной адсорбцией азота по БЭТ на приборе AUTOSORB-1C/MS/TPR (Quantachrome, США). Для определения $S_{\rm БЭТ}$ 400 мг материала помещали в ампуле в анализатор, вакуумировали штатным насосом и в процессе измерения строили изотерму адсорбции азота при температуре 77 К, по которой согласно модели БЭТ с помощью программного обеспечения прибора рассчитывали удельную поверхность, а по модели ВЈН – распределение пор в материале по размерам. Пробу предварительно дегазировали 3 ч при 300°С.

Рентгеновские дифрактограммы образцов получали с использованием автоматического порошкового дифрактометра STADI-P (STOE, Φ PГ). Для съемки использовали излучение Cu K_{α} ;



Рис. 2. Схема получения активированного угля из РШ.

регистрацию дифрактограмм проводили в геометрии Брегга—Брентано в диапазоне углов 20 5— 80°, выдержкой 5 с и шагом 0.05°.

Электрохимические измерения

Для определения энергоемкостных характеристик АУ в среде водного электролита электроды изготавливали следующим образом. Навески АУ и проводящей сажи "Super P" тщательно перетирали в ступке, после чего добавляли раствор (20 мг мл⁻¹) политетрафторэтилена (ПТФЭ). Массовое соотношение АУ: "Super P": ПТФЭ составило 8:1:1. К смеси при перемешивании добавляли этанол до комкования образца, который прокатывали между вальцами и комковали еще несколько раз. Наконец полученную толстую пленку разрезали на круглые фрагменты, которые еще раз прокатывали между вальцами. Для изготовления электродов полученные пленки сушили при 80°С в течение 12 ч, после чего запаивали между двумя коллекторами из Ni пены. Перед использованием электроды вымачивали ~12 ч в растворе 6М КОН. Для определения емкостных характеристик монтировали симметричную двухэлектродную ячейку типа coin cell 2032, в качестве электролита используя 6М раствор КОН, а сепаратора – полипропиленовую пленку.

Для определения емкостных характеристик в среде органического электролита монтаж двухэлектродной ячейки проводили схожим образом. АУ смешивали с проводящей сажей "Super P" и поливинилиденфторидом (ПВДФ) при массовом соотношении указанных компонентов 8:1:1,

Образец	Элементный состав (EDX, мас. %)									
	Si	С	0	Na	K	Mg	Ca	Al	S	Cl
РШ	17.50	33.90	47.12	0.06	0.20	0.12	0.05	1.01	0.03	_
ЗРШ	19.27-35.52	23.42-49.13	27.62-35.24	_	2.84-4.85	0.14-0.22	0.44-0.73	_	_	0.32

Таблица 1. Составы РШ и ЗРШ, полученных при переработке отходов рисового производства Краснодарского края

добавляя N-метил-2-пирролидон. Полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч и наносили на коллектор из Ni пены, после чего сушили при 120°С 2 ч на воздухе и прокатывали между вальцами. Для удаления остатков растворителя и влаги электроды сушили при 120°С в вакууме в течение 12 ч. В качестве электролита использовали 1М раствор Et_4NBF_4 в пропиленкарбонате (1M Et_4NBF_4/PC), сепаратором служил стекловолоконный материал Whatman. Все операции по сборке ячеек и их тестированию осуществляли в сухом боксе производства MBraun (ФРГ) в атмосфере аргона.

Содержание воды в органическом электролите определяли кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру на приборе "Metrohm 756 KF Coulometer". Масса проб составила 1.2-1.3 г. Содержание воды в 1М $Et_4NBF_4/PC - 24.1$ ppm.

Электрохимические характеристики электродов исследовали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) при 0–1.0 и 0.01–2.5 В для водного и органического электролитов соответственно со скоростью развертки от 2 до 500 мВ с⁻¹ и хронопотенциометрии при токах 0.2–1 А г⁻¹ на приборе IM6-ех (Zahner, ФРГ). Устойчивость в течение 500 циклов определяли с использованием потенциостата P-2000 (Neware, KHP).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав и физико-химические характеристики РШ, ЗРШ и АУ

На основании результатов EDX, основными компонентами РШ и ЗРШ являются кремнезем и углерод. Так же в образцах содержатся небольшие количества металлов I, II группы, Al и S (табл. 1), что хорошо согласуется с данными [18, 19].

Содержание углерода в исходной РШ и ЗРШ подтверждено методом термического анализа (рис. 3). Потеря массы РШ при 100°С составила 3.5 мас. %, что соответствует фактической влажности образцов, в диапазоне температур 117–500°С – ~71 мас. %, что связано с удалением органических компонент. Твердый остаток составил 25 мас. % от исходной навески РШ, что превышает типовую зольность РШ, которая, по данным [20], составляет до 18.6 мас. %. ТГ-анализ ЗРШ показал, что доля сгораемой компоненты – углерода – в ней составила 8.1 мас. %.

На рис. 4 приведена рентгеновская дифрактограмма осадка, образующего из ЗРШ после удаления аморфного SiO₂ растворением в щелочи. Рефлекс при 20 ~23 соответствует межплоскостному расстоянию d_{002} , характерному для углеродных структур.



Рис. 3. Кривые ТГА, полученные при нагреве в атмосфере воздуха РШ (а) и ЗРШ (б).



Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма остатка после обработки ЗРШ 6 М раствором NaOH.



Рис. 5. Микрофотографии СЭМ РШ (а), угля из ЗРШ (б) и АУ (в).

Морфология РШ, остатка после обработки ЗРШ 6 М раствором КОН и АУ исследованы методом СЭМ (рис. 5). Фрагменты угля повторяют морфологию РШ, формируя иерархическую пористую структуру, являющуюся результатом вымывания кремнезема.

Морфология поверхностей РШ, угля из нее и АУ исследованы методом СЭМ. Поверхность угля повторяет морфологию РШ и имеет пористую структуру (рис. 5а). Кремнезем является каркасом структуры и при его удалении структура углерода, хотя и повторяет исходную морфологию (рис. 5б), но уже не обладает достаточной прочностью. При последующей активации и перетирании углерод может утрачивать исходную иерархическую структуру (рис. 5в), сохраняя при этом внутреннюю пористость.

Значение удельной площади поверхности $S_{\text{БЭТ}}$ ЗРШ составило 114 м² г⁻¹, после активации для АУ оно возросло до 1442 м² г⁻¹. Изотерма адсорбции ЗРШ относится к смешанному I и IV типам: кривая выпуклая относительно оси P/P_0 , однако не выходит на насыщение при $P/P_0 = 1$. В области $P/P_0 = 0.6$ наблюдается перегиб, характерный для изотерм адсорбции IV типа. Кривая десорбции не совпадает с кривой сорбции, однако повторяет ее характер при $P/P_0 < 0.5$ (рис. 6а). Подобного рода кривые относятся к типу В, характерному для щелевидных пор. Изотерма адсорбции активированного угля ближе всего к типу II (рис. 6б).

Изотермы I типа характерны для микропористых материалов, а IV типа – для мезопористых. В ЗРШ присутствуют, как микро-, так и мезопоры, причем максимумы приходятся на мезопоры с размером ~18 и 32 нм (рис. 6в). Изотермы II типа характерны для обратимой адсорбции на непористых или макропористых адсорбентах по механизму полимолекулярной адсорбции. Распределение пор по размерам в активированном угле более равномерное, с максимумом при 18–30 нм (рис. 6г). Общий объем пор, согласно модели ВЈН, составил 0.0208 и 0.0516 см³ г⁻¹ в угле и АГ соответственно.



Рис. 6. Изотермы адсорбции азота ЗРШ(а), АУ (б) и распределение пор по размерам ЗРШ(в), АУ(г), согласно модели ВЈН.

Электрохимические характеристики ДСК

Кривые ЦВА, как для водного, так и органического электролитов, не демонстрировали пиков, соответствующих протеканию электрохимических реакций, в интервале приложенных потенциалов, что свидетельствует об отсутствии какихлибо побочных окислительно-восстановительных процессов. С увеличением скоростей развертки потенциала ток в системе уменьшался (рис. 7а,б), что можно связать с процессами заряда и разряда двойного электрического слоя (ДЭС). При всех скоростях развертки формы кривых ЦВА отличаются от идеальной прямоугольной, что указывает на частичную потерю эффективности сборок.

Кривые заряда/разряда регистрировали в интервале потенциалов 0.005-1 В в водном электролите (рис. 7в) и 0.005-2.5 В в органическом (рис. 7г). С увеличением плотности тока от 0.2 до $1 \, A \, r^{-1}$ время обоих процессов уменьшалось. Форма кривых была близка к линейным, что согласуется с данными ЦВА: накопление энергии происходит посредством формирования ДЭС. Исходя из симметричности электродов, удельную емкость C_{yg} ДСК рассчитывали по формуле:

$$C_{yg} = \frac{C_{o6m}}{m/2} = \frac{2C}{m/2} = \frac{4C}{m},$$
 (1)

где $C_{\text{общ}}$ — это общая удельная емкость обоих электродов ДСК, выраженная в Φ г⁻¹, *C* — емкость каждого из электродов, выраженная в Φ , *m* — масса нанесенного активного углерода на оба электрода, выраженная в г.

Емкость можно выразить через заряд и напряжение:

$$C = \frac{q}{\Delta V},\tag{2}$$

где q — заряд, выраженный в Кл, а ΔV — напряжение, выраженное в В. При постоянной силе тока заряд может быть также определен следующим образом:

$$q = It, \tag{3}$$

где I – сила тока, выраженная в амперах, а t – время, выраженное в секундах. Подставив выражения (2) и (3) в (1), получается формула:

$$C = \frac{It}{\Delta Vm}.$$
 (4)



Рис. 7. Кривые ЦВА(а, б) и заряда/разряда ДСК(в, г) в растворах 6М КОН(а, в) и 1М $Et_4NBF_4/PC(6, д)$. Скорость развертки, плотность тока и рассчитанные значения удельной емкости указаны на рисунках (в, г); *I* – сила тока, *B* – потенциал.

Емкости ДСК в зависимости от скорости развертки потенциала с водным и органическим электролитами представлены в табл. 2.

Емкость 277 Ф г⁻¹ (5 мВ с⁻¹, 0.2 А г⁻¹), полученная для ДСК с водным 6М КОН электролитом, превышает значения, полученные другими авторами для АУ из РШ за исключением тех случаев, когда удавалось увеличить $S_{\rm БЭТ}$ более, чем 3000 м² г⁻¹ (табл. 3). Однако такие ДСК существенно теряют емкость при увеличении скорости развертки потенциала (315 и 163 Ф г⁻¹ при 0.5 и 20 мВ с⁻¹ соответственно), что связано с присутствием примесей в образцах [11]. Потеря емкости обсуждаемых сборок существенно ниже и составила 83.9% при увеличении скорости развертки потенциала от 0.2 до 20 мВ с⁻¹ (табл. 2).

Как правило, наиболее существенно на емкостные характеристики при низких значениях тока в ДСК влияет значение $S_{\rm БЭТ}$ (табл. 3). При увеличении скорости развертки потенциала существенным становится возможность проникать электролиту в поры материала для образования ДЭС [8]. В среде электролита 1M Et₄NBF₄/PC емкость AУ (126 Ф г⁻¹) ниже по сравнению с данными [13] и выше, чем с электролитами BMImBF₄ [8] и TEMA · BF₄/PC или SPB · BF₄/PC [15] (табл. 3).

Текстурные характеристики, в том числе и распределение пор по размерам, играют одну из ключевых ролей при использовании АУ в устройствах ДСК [21]. Щелочная активация РШ или ЗРШ позволяет получить оптимальные значения S_{БЭТ} и пористости структуры АУ, поверхность электролного материала становится лоступной для органических электролитов. Это связано с присутствием в исходных РШ и ЗРШ атомов кислорода в составе функциональных групп на поверхности и в составе объемной фазы SiO₂ [6]. Удаление последней из ЗРШ в виде растворимого метасиликата натрия обеспечивает пористость материала. При последующей активации происходит элиминирование части атомов углерода в соответствии с реакцией:

$$6NaOH + 2C \rightarrow 2Na + 3H_2\uparrow + 2Na_2CO_3$$

что приводит к существенному увеличению $S_{\text{БЭТ}}$.

Стабильность ДСК с органическим электролитом исследовали в течение 500 циклов разряда/заряда. Емкость существенно уменьшается в течение первых 30 циклов с 131 до ~100 Φ г⁻¹ и практически не изменялась в дальнейшем (рис. 8). Уменьшение емкости после нескольких первых циклов связано, вероятно, с восстановлением Таблица 2. Удельная емкость ДСК с электродами из активированного угля при различных скоростях развертки (v) потенциала в 6М растворе КОН и 1М растворе Et₄NBF₄. Удельный ток 0.2 A г⁻¹ (U – емкость)

Электролит	<i>v</i> , мВ с ⁻¹	$U, \Phi \Gamma^{-1}$
6М КОН	2	299
	5	277
	10	263
	20	251
	50	228
	100	201
	200	162
1M Et ₄ NBF ₄ /PC	2	131
	5	126
	10	112
	20	95
	50	73
	100	57
	200	42
	500	16

кислорода, прочно сорбированного на поверхности АУ, до H_2O_2 [22].

Таким образом, в настоящей работе впервые охарактеризован продукт переработки рисовых

отходов Краснодарского края – ЗРШ, а также полученный на ее основе АУ. Показано, что в случае промышленного пиролиза РШ, который позволяет избежать кристаллизации SiO₂, содержание углерода в продукте составляет ~8 мас. %. Аморфный SiO₂ может быть легко удален из структуры ЗРШ обработкой раствором NaOH при комнатной температуре. Показано, что последующую активацию углей из ЗРШ можно эффективно осуществлять отжигом при 700°С, что упрощает получение АУ и удешевляет конечный продукт. Установлено, что при активации угля из ЗРШ предложенным способом значение S_{БЭТ} увеличивается десятикратно (до 1442 м² Γ^{-1}), меняется тип изотермы адсорбции, происходит перераспределение пор в материале по размерам. Это способствует успешному использованию полученных АУ в качестве материала электродов ДСК. Сборки с водным 1М раствором КОН в качестве электролита демонстрируют высокие значения емкостей, которые превосходят большинство описываемых в литературе. ДСК с органическим электролитом 1M Et₄NBF₄/PC имели сравнимую с литературными данными емкость и высокие показатели циклируемости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-03-00713а) в рамках государственных заданий МГУ имени М.В. Ломоносова и ИНХС имени А.В. Топчиева РАН. Авторы

Прекурсор АУ	$S_{\rm БЭТ}$, м ² г ⁻¹	Электролит	$U, \Phi \Gamma^{-1}$	<i>v</i> , мВ с ⁻¹	$\rho, A r^{-1}$	Ссылка		
Водные электролиты								
3РШ	1442	6М КОН	277	5	0.2	Настоящая работа		
РШ	1260	1M H ₂ SO ₄	125	1	0.2	[8]		
РШ	2290	1M H ₂ SO ₄	230	1	0.2	[8]		
РШ	—	4.9M H ₂ SO ₄	230	20	0.46	[21]		
РШ (SiO ₂ не удален)	3263	6М КОН	315	5	0.5	[11]		
РШ	2804	6М КОН	278	5	0.5	[10, 11]		
Карбонизированная РШ	527	6М КОН	110	5	0.1	[9]		
РШ	2696	6М КОН	147	5	1	[14]		
РШ	3145	6М КОН	367	5	2.27	[12]		
Органические электролиты								
ЗРШ	1442	1M Et ₄ NBF ₄ /PC	126	5	0.2	Настоящая работа		
РШ	1260	BMImBF ₄	100	1	0.2	[8]		
РШ	2290	BMImBF ₄	232	1	0.2	[8]		
РШ	1892	1M Et ₄ NBF ₄ /PC	147	5	0.5	[13]		
РШ	1442	TEMA [·] BF ₄ /PC	120	1	<10	[15]		
РШ	1442	SPB [·] BF ₄ /PC	80	1	<10	[15]		
РШ	3145	1.5M Et ₄ NBF ₄ /MeCN	174	5	2.27	[12]		

Таблица 3. Емкость ДСК с материалами электродов из активированных углей (ρ – плотность тока)

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 4 2021



Рис. 8. Изменение зарядной и разрядной емкостей ДСК с 1М Et_4NBF_4/PC электролитом в течение 500 циклов. Ток 0.2 A r^{-1} , диапазон напряжений 0.005–2.5 B, N – номер цикла.

чрезвычайно признательны к.х.н. С.А. Черняку и к.х.н. А.В. Шумянцеву за регистрацию СЭМ-изображений и термограммы образцов соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. http://www.fao.org/worldfoodsituation/csdb/ru/
- 2. *Shen Y.* // Renew. Sustain. Energ. Rev. 2017. V. 80. P. 453.
 - https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.115
- Chen Y., Zhu Y., Wang Z. et al. // Adv. Colloid Interface Sci. 2011. V. 163. № 1. P. 39. https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.01.006
- Jiang C., Yakaboylu G.A., Yumak T. et al. // Renew. Energ. 2020. V. 155. P. 38. https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.03.111
- Xia K., Gao Q., Jiang J., Hu J. // Carbon. 2008. V. 46. P. 1718. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.07.018
- Елецкий П.М., Яковлев В.А., Фенелонов В.Б., Пармон В.Н. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. Вып. 5. С. 741.; Eletskii P.M., Yakovlev V.A., Fenelonov V.B., Parmon V.N. // Russ. J. Kin. Cat. 2008. V. 49. № 5. С. 708. https://doi.org/10.1134/S0023158408050169

- 7. *Li X., Wei B.* // Nano Energ. 2013. V. 2. № 2. P. 159. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.09.008
- Лебедева М.В., Елецкий П.М., Аюпов А.Б. и др. // Кат. пром. 2017. Т. 17. Вып. 6. С. 534. Lebedeva M.V., Eletskii P.M., Ayupov A.B. et al. // Catalysis in Industry. 2017. V. 17. № 6. Р. 534. https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-6-534-542
- 9. Zhang W., Lin N., Liu D. et al.// Energy. 2017. V. 128. P. 618. https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.04.065
- Liu D., Zhang W., Lin H. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 19294. https://doi.org/10.1039/C4RA15111A
- Liu D., Zhang W., Huang W. // Chin. Chem. Lett. 2019. V. 30. P. 1315.

https://doi.org/10.1016/j.cclet.2019.02.031

- Gao Y., Li L., Jin Y. et al. // Appl. Energ. 2015. V. 153. P. 41. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.12.070
- Xiao C., Zhang W., Lin H. et al. // New Carbon Mat. 2019. V. 34. № 4. P. 341. https://doi.org/10.1016/S1872-5805(19)60018-1
- Teo E.Y.L., Muniandy L., Ng E.-P. et al. // Electrochim. Acta. 2016. V. 192. P. 110. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.140
- 15. *Kumagai S., Tashima D. //* Biomass Bioenerg. 2015. V. 83. P. 216.
 - https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.09.021
- 16. Патент РФ 2631294 (2016).
- 17. Адылов Г.Т., Файзиев Ш.А., Пайзуллаханов М.С. и др. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 6. С. 7; Adylov G.T., Faiziev S.A., Paizullakhanov M.S. et al. // Tech. Phys. Lett. 2003. V. 29. № 6. Р. 221.
- Земнухова Л.А., Шкорина Е.Д., Федорищева Г.А. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. Вып. 2. С. 329. Zemnukhova L.A., Shkorina E.D., Fedorishcheva G.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2005. V. 78. № 2. Р. 324.
- 19. Земнухова Л.А., Полякова Н.В., Федорищева Г.А., Цой Е.А. // Хим. раст. сырья. 2013. Вып. 1. С. 209.
- 20. Ужахова Л.Я., Султыгова З.Х., Арчакова Р.Д. и др. // Вестн. совр. наук. 2017. № 2-1 (26). С. 36.
- Вервикишко Д.Е., Школьников Е.И., Янилкин И.В. и др. // Электрохимия. 2017. Т. 53. Вып. 5. С. 567.; Vervikishko D.E., Shkol'nikov E.I., Yanilkin I.V. et al. // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. № 5. Р. 500. https://doi.org/10.7868/S0424857017050164
- Рычагов А.Ю., Измайлова М.Ю., Сосенкин В.Е. и др. // Электрохимическая энергетика. 2015. Т. 15. Вып. 1. С. 3.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 95, № 4, с. 641-645

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 535.566;544.77;544.27

ВЛИЯНИЕ НАПРАВЛЕННОГО СВЕТОВОГО ПОТОКА НА ПРОСТРАНСТВЕННУЮ ОРИЕНТАЦИЮ МИЦЕЛЛ ТРИТОНА X-100

© 2021 г. О. А. Федяева^{*a*,*}, Е. Г. Пошелюжная^{*a*}

^аОмский государственный технический университет, Омск, Россия *e-mail: kosatine@mail.ru Поступила в редакцию 29.04.2020 г. После доработки 17.07.2020 г. Принята к публикации 20.07.2020 г.

Методами турбидиметрии, оптической микроскопии, рефрактометрии и поляриметрии изучены оптические свойства коллоидных растворов неионогенного поверхностно-активного вещества Тритон X-100. Показано, что его мицеллы имеют вид вытянутых эллипсоидов вращения, оптически активны, сохраняют ориентационный порядок и перемещаются под действием направленного светового потока в зависимости от концентрации раствора.

Ключевые слова: тритон X-100, мицеллы, оптическое вращение, оптическая активность, пространственная ориентация частиц

DOI: 10.31857/S004445372104004X

В работе представлены результаты исследования неизвестного ранее явления изменения пространственной ориентации мицелл неионогенного поверхностно активного вещества (НПАВ) Тритона X-100 под действием направленного светового потока.

Тритон X-100 представляет собой растворимый в воде полидисперсный препарат моно-*н*-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фениловый эфир полиэтиленгликоля, содержащий 9—10 оксиэтильных групп в молекуле:

$$H_{3}C - CH_{2} - CH_{2} - CH_{2} - CH_{3} - (OCH_{2}CH_{2})_{x}OH.$$

Он используется в биохимии для солюбилизации белков, липосахаридов и других гидрофобных молекул [1], стабилизации прямых эмульсий, а также как моющее средство в лабораториях.

Мицеллы Тритона X-100 в водных растворах изучаются давно [1–15]. Для описания их структуры были предложены две модели частиц – сферические [2–7] и эллипсоидальные [8–15]. Наиболее распространенной является гипотеза о том, что мицеллы данного вещества имеют форму сплющенных эллипсоидов. Авторы работы [16] при исследовании Тритона X-100 в агрегированном состоянии установили, что при низких концентрациях его мицеллы являются почти сферическими, а при более высоких концентрациях – эллипсоидальными. Наши исследования мицелл Тритона X-100, опубликованные в виде краткого сообщения [17], показали, что они имеют форму вытянутых эллипсоидов вращения, которые могут изменять свою ориентацию по отношению к падающему свету в зависимости от концентрации раствора. В данной статье мы представляем более полную информацию об этом явлении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водные растворы НПАВ в области концентраций $(0.1-51.2) \times 10^{-3}$ моль/л готовили из коммерческого препарата Triton X-100 фирмы SIGMA-ALDRICH и деионизованной воды, полученной на приборе "Водолей". Критические концентрации мицеллообразования (ККМ₁ и ККМ₂) определяли кондуктометрическим методом на приборе Мультитест КСЛ. При 22°С они составили соответственно 1.72×10^{-4} и 3.2×10^{-3} моль/л [18]. Показатели преломления исходного препарата Triton X-100 и его водных растворов определяли на рефрактометре ИРФ-454 Б2М. Количество оксиэтильных групп (x) в молекуле Тритона X-100 определяли сравнением значений молекулярной рефракции, определяемой на основании измерения коэффициента преломления с ее теоретической величиной, рассчитанной по правилу аддитивности из составляющих инкрементов рефракции [19]. Экспериментальное $R_M^{\mathcal{P}}$ и теоретическое

 R_M^T значения молекулярной рефракции рассчитывали по формулам:



Рис. 1. Спектры пропускания водных растворов Тритона X-100 при различной концентрации (моль/л): $I - 1 \times 10^{-4}$, $2 - 2 \times 10^{-4}$, $3 - 4 \times 10^{-4}$, $4 - 8 \times 10^{-4}$, $5 - 1.6 \times 10^{-3}$; $6 - 3.2 \times 10^{-3}$, $7 - 6.4 \times 10^{-3}$, $8 - 1.28 \times 10^{-2}$, $9 - 2.56 \times 10^{-2}$, $10 - 5.12 \times 10^{-2}$.

$$R_M^{\mathcal{P}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho},$$

где n — показатель преломления (n = 1.4886); M — молекулярная масса; ρ — плотность вещества

$$R_M^T = \sum mR,$$

где m — число атомов или связей данного вида в молекуле; R — инкременты молекулярной рефракции.

Экспериментальное значение молекулярной рефракции Тритона X-100 составило 168.465 см³/моль, а теоретическое значение для молекулы НПАВ, имеющей в своем составе 10 оксиэтильных групп (x = 10), оказалось равным 168.367 см³/моль.

Форму и ориентацию мицелл Тритона X-100 по отношению к падающему свету определяли методами турбидиметрии на приборе Specol 1500 и оптической микроскопии на монокулярном микроскопе Биомед 2. Фотосъемку изображений с окуляра выполняли с помощью фотокамеры с разрешением 3248 × 2448 пикселей. Измерения водородного показателя осуществляли с помощью комбинированного измерителя Seven Easy pH в комплекте с комбинированным электродом InLab 413.

Оптическую активность водных растворов НПАВ изучали измерением угла вращения плоскости поляризации с помощью кругового поляриметра СМ-3 при длине волны света $\lambda = 589$ нм и толщине слоя раствора, равной 1 дм. Чувствительность поляриметра -0.04° , погрешность в диапазоне от 0 до $\pm 35^\circ$ не более $\pm 0.04^\circ$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры пропускания водных растворов Тритона X-100, представленные на рис. 1, имеют характерные для феноксильных групп полосы поглощения в области 247—290 нм [20], интенсивность которых изменяется в зависимости от концентрации раствора. При длине волны падающего света, равной 246 нм, поглощение феноксильными группами отсутствует, а ослабление интенсивности падающего света, вероятнее всего, происходит за счет светорассеяния на мицеллах.

Для проверки данного предположения из спектров пропускания нами были выполнены расчеты мутности растворов и найдены эквивалентные радиусы мицелл по следующим формулам:

$$\tau = \frac{2.3D}{L} = \frac{-2.3 \lg T}{L},$$
$$V = \frac{\tau}{C_V k}, \quad r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}},$$
$$k = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2}\right)^2,$$

где D – оптическая плотность, T – пропускание, L – толщина слоя системы, V – объем частицы, r – радиус частицы, τ – мутность системы, C_V – объемная доля дисперсной фазы, λ – длина волны ($\lambda = \lambda_{\text{вак}}/n_2$), n_1 – показатель преломления дисперсной фазы, n_2 – показатель преломления дисперсионной среды.

Из графика, представленного на рис. 2, видно, что в зависимости от объемной доли Тритона Х-100 (C_V) растворы отличаются между собой оптическими свойствами. Можно выделить растворы,



Рис. 2. Изменение мутности раствора от объемной доли Тритона X-100 при $\lambda = 246$ нм.

для которых значение функции $\frac{\tau}{C_V} = f(C_V)$ резко уменьшается с ростом объемной доли дисперсной фазы, и растворы, для которых эти значения плавно увеличиваются. Для растворов с объемной долей дисперсной фазы, равной (1.16–9.34) × × 10⁻⁴ см³/см³, эквивалентный радиус мицелл составил 11.4 Å, а для растворов с содержанием дисперсной фазы (1.87–7.47) × 10⁻³ см³/см³ он оказался равным 6.4 Å.

Поскольку размеры мицелл и их форма не могут значительно изменяться с разбавлением растворов, полученные результаты можно объяснить эллипсоидальной формой частиц и их различной ориентацией по отношению к падающему свету. Полученный нами размер полуоси b (11.4 Å) эллипсоидальных мицелл Тритона Х-100 согласуются с литературными данными [9, 15]. Эти авторы, предположили, что мицеллы тритона X-100 имеют форму сплюснутого эллипсоида. Несмотря на то, что рассчитанные ими размеры полуоси b совпали и составляют 10.4 Å, размеры полуоси a у них значительно различаются: 20 [15] и 34 Å [9]. Если бы мицеллы имели форму сплюснутых эллипсоидов, вращающихся вокруг малой оси, то они имели бы одинаковый эквивалентный радиус независимо от их ориентации в растворе по отношению к падающему свету. Мицеллы, имеющие форму вытянутых эллипсоидов, при изменении их положения в растворе могут казаться как частицы с различными радиусами.

Согласно микроскопическими исследованиями микрокапли дисперсной фазы в системе Тритон X-100/*н*-гексан/вода имеют форму вытянутых эллипсоидов вращения, большие оси которых направлены вдоль одного преимущественного направления. При концентрациях растворов НПАВ (0.17–0.8) × 10⁻³ моль/л эллипсоиды располагаются перпендикулярно световому потоку (рис. 3), а в



Рис. 3. Мицеллы эмульсии Тритона X-100 в *н*-гексане при концентрации 1×10^{-4} моль/л, ориентированные перпендикулярно световому потоку. Увеличение микроскопа 1600 крат.

более концентрированных растворах (1.6–51.2) × $\times 10^{-3}$ моль/л они имеют одинаковое с ним направление (рис. 4).

Изменение оптических свойств водных растворов Тритона X-100, обусловленных переориентацией его мицелл, можно наблюдать на кривой зависимости показателя преломления от концентрации НПАВ (рис. 5). Также как на кривой



Рис. 4. Мицеллы эмульсии Тритона X-100 в воде при концентрации 3.2×10^{-3} моль/л, ориентированные по направлению светового потока. Увеличение микроскопа 1600 крат.



Рис. 5. Изменение показателя преломления водных растворов Тритона X-100 в зависимости от его концентрации.

изменения мутности (рис. 2), на данном графике можно выделить участки, соответствующие двум видам растворов. У первого вида растворов показатель преломления резко возрастает с ростом концентрации НПАВ. При достижении граничной концентрации, равной 0.8×10^{-3} моль/л, раствор меняет свои свойства и на кривой появляется небольшой максимум. Согласно микроскопическим исследованиям, в данных условиях происходит изменение ориентации мицелл по отношению к падающему свету. У растворов второго вида показатель преломления плавно увеличивается с ростом концентрации НПАВ.

Следует отметить, что водные растворы Тритона X-100 имеют ряд специфических свойств, характерных для нематических жидких кристаллов. К этим свойствам относятся эллипсоидальное строение мицелл, способных к вращению вокруг большой оси и перемещению в любых направлениях, сохранение ориентационного порядка, коллективное изменение оптических свойств мицелл при внешних воздействиях. Учитывая, что жидкие кристаллы поворачивают плоскость поляризации света, то коллоидные растворы Тритона X-100 также могут быть оптически активны.

На рис. 6 представлена зависимость оптического вращения растворов от концентрации Тритона X-100. Из рисунка видно, что оптическая активность растворов в области ККМ₁ изменяется экстремально. Максимум оптического вращения соответствует концентрации НПАВ, равной 4 × 10⁻⁴ моль/л. При концентрации НПАВ 3.2×10^{-3} моль/л, соответствующей ККМ₂, раствор становится ахиральным. Дальнейшее увеличение концентрации НПАВ приводит к появлению незначительной оптической активности растворов и затем резкому ее росту. При концентрациях (1.28–5.12) × 10⁻² моль/л оптическая активность плавно изменяется с увеличением концентрации НПАВ.

Полезную информацию о свойствах растворов Тритона X-100 можно получить из данных измерения водородного показателя (рис. 7). Оказалось, что все растворы имеют кислотный характер. Их pH изменяется через максимум, совпадающий с максимумом оптического вращения.

Анализируя полученные результаты, можно заключить, что рост оптической активности растворов тритона X-100 в области ККМ₁ обусловлен возникновением хиральных домицеллярных комплексов [21, 22], концентрация которых по мере образования мицелл уменьшается. Кислотный характер дисперсионной среды указывает на то, что на мицеллах протекает протолитическая реакция между адсорбированными молекулами воды с преимущественным переходом ионов гидроксония в раствор [18]. При концентрациях



Рис. 6. Зависимость оптического вращения растворов от концентрации Тритона X-100 при 22°С.



Рис. 7. Зависимость водородного показателя растворов от концентрации Тритона X-100.

НПАВ незначительно превышающих ККМ₁, образуются нематические коллоидные системы, состоящие из эллипсоидальных мицелл [18], внутренняя часть которых состоит из переплетающихся углеводородных радикалов, а внешняя часть образована гидратированными полярными группами. При второй критической концентрации ККМ₂ формирование полных мицелл заканчивается и начинает образовываться, вероятнее всего, лиотропная гексагональная жидкокристаллическая мезофаза [23]. В этот момент раствор оптически неактивен. Дальнейший рост концентрации хиральных жидкокристаллических ассоциатов сопровождается незначительным увеличением оптического вращения. И, наконец, резкое увеличение оптической активности можно отнести к формированию сплошной лиотропной гексагональной фазы.

В результате выполненных исследований установлено, что мицеллы Тритона X-100 имеют форму вытянутых эллипсоидов вращения с размерами полуосей a = b = 11.4 Å и c = 25.5 Å. Эллипсоиды меняют свою ориентацию по отношению к падающему свету: при концентрациях растворов НПАВ (0.17–0.8) × 10⁻³ моль/л они располагаются перпендикулярно световому потоку, а в более концентрированных растворах они имеют одинаковое с ним направление. Изменение оптических свойств растворов, обусловленных переориентацией мицелл, проявляется в виде небольшого максимума на концентрационной кривой показателя преломления.

Мицеллы Тритона X-100 обладают свойствами нематических жидких кристаллов. Они не только сохраняют ориентацию в растворе, управляемую светом, но и могут вращать плоскость поляризации плоскополяризованного света в правую сторону. Оптическая активность растворов данного НПАВ обусловлена появлением хиральных домицеллярных комплексов, жидкокристаллических ассоциатов и лиотропной гексагональной мезафазы. Оптическое вращение возникает выше точки Крафта и на концентрационном графике характеризуется выраженным максимумом в районе ККМ₁.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Kushner L.M., Hubbard W.D.* // J. of Physical Chemisrty. 1954. V. 58. № 12. P. 1163.
- 2. *Biaselle C.J., Millar D.B.* // Biophysical chemistry. 1975. V. 3. № 4. P. 355.
- Corti M., Degiorgio V. // Optics communications. 1975. V. 14. № 3. P. 358.
- 4. *Dennis E.A., Ribeiro A.A.* // ACS symposium series. 1976. № 34. P. 453.
- *Ribeiro A.A., Dennis E.A.* // Biochemistry. 1975. V. 14. № 17. P. 3746.
- 6. *Ribeiro A.A., Dennis E.A.* // J. of Physical Chemisrty. 1976. V. 80. № 16. P. 1746.
- Wright A.K. // J. of Colloid and Interface Science. 1976. V. 55. № 1. P. 109.
- 8. Brown W., Rymden R., Van Stam J. et al. // J. of Physical Chemisrty. 1989. V. 93. № 6. P. 2512.
- 9. Robson R.J., Dennis E.A. // Ibid. 1977. V. 81. № 11. P. 1075.
- 10. Paradies H.H. // Ibid. 1980. V. 84. № 6. P. 599.
- 11. *Rao K.S., Goyal P.S., Dasannacharya B.A. et al.* //Pramana. 1991. V. 37. P. 311.
- 12. *Charlton I.D., Doherty A.P.* // J. of Physical Chemisrty B. 2000. V. 104. № 34. P. 8327.
- Goyal P.S., Menon S.V.G., Dasannacharya B.A., Thiyagarajan P. // Physical Review E. 1995. V. 51. № 3. P. 2308.
- 14. *Tanford C., Nozaki Y., Ronde M.F.* // J. of Physical Chemisrty. 1977. V. 81. № 16. P. 1555.
- Baglione M., Poggi G., Ciolli G. et al. // Materials. 2018.
 V. 11. № 7 (1144).
- Dencova P.S., Van Lokeren L., Verbruggen I., Willem R. // J. of Physical Chemisrty B. 2008. V. 112. № 35. P. 10935.
- 17. Fedyaeva O. A., Poshelyuzhnaya E.G. // Rus. J. of Physical Chemistry A. 2019. V. 93. № 12. P. 2559.
- 18. Fedyaeva O.A., Poshelyuzhnaya E.G. // Ibid. 2020. V. 94. № 2. P. 327.
- Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л., 1983.
- Мицеллообразование и солюбилизация микроэмульсии / Пер. с англ. М.Г. Гольдфельда. Под ред. В.Н. Измайловой. М.: Мир, 1991. 763 с.
- Nekrasov A.G., Rusanov A.I. // Colloid Journal. 2011. V. 73. № 4. P. 506.
- 22. Rusanov A.I., Nekrasov A.G. // Doklady Physical Chemistry. 2010. V. 434. Part 2. P. 166.
- 23. Ghos H.N., Sapre A.V., RamaRao K.V.S. // Chemical physics letters. 1996. V. 255. P. 49.

_____ БИОФИЗИЧЕСКАЯ _____ ХИМИЯ

УДК 53.091

ИНАКТИВАЦИЯ ПЛАНКТОННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ УДАРНЫМИ АКУСТИЧЕСКИМИ ВОЛНАМИ

© 2021 г. С. Н. Летута^{*a*}, С. Н. Пашкевич^{*a*}, А. Т. Ишемгулов^{*a*,*}, А. Н. Никиян^{*a*}

^аОренбургский государственный университет, Оренбург, 460018, Россия *e-mail: azamat.ischemgulov@yandex.ru Поступила в редакцию 13.05.2020 г. После доработки 13.05.2020 г. Принята к публикации 19.05.2020 г.

Исследована инактивация планктонных бактерий *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis* ударными акустическими волнами, которые генерировались наносекундным лазерным импульсом, вызывающим быстрый локальный нагрев, рост и схлопывание пузырьков пара в физиологическом растворе с бактериями, содержащем органические красители в качестве термосенсибилизаторов. Показана роль высоких электронно-возбужденных состояний красителей в локальном нагреве среды. Исследована зависимость эффективности инактивации микроорганизмов от типа и концентрации красителей, плотности мощности возбуждающего излучения и расстояния от источника генерации ударных волн.

Ключевые слова: инактивация микроорганизмов, термосенсибилизаторы, высокие электронно-возбужденные состояния, ударные акустические волны

DOI: 10.31857/S0044453721040142

Поиск новых способов инактивации патогенных микроорганизмов с каждым годом становится все более актуальным, поскольку увеличивается резистентность штаммов к традиционным антимикробным препаратам [1, 2]. Ситуация осложняется тем, что многие микроорганизмы образуют биопленки. В них повышается не только вирулентность микроорганизмов, но и их устойчивость к химическим и физическим воздействиям [3–5]. Требуются неинвазивные и нетоксичные противомикробные стратегии, которые действуют эффективно и быстро, и к которым патогены не смогут легко вырабатывать иммунитет [6].

Эффективный способ воздействия на живые микроорганизмы – фотодинамическая обработка [7–15]. Привлекательность такого способа поражения бактерий в том, что против него невозможно выработать иммунитет. Однако фотодинамическое действие применимо только для аэрированных периферийных слоев подложки, где находятся микроорганизмы, поскольку в глубокие слои сенсибилизаторы и возбуждающий свет практически не проникают.

Эти трудности можно преодолеть, если воздействовать на микроорганизмы механически, например, ультразвуковыми или ударными волнами. Очевидно, что такое воздействие будет эффективным, если волна создает достаточный для разрушения перепад давления в масштабе, сравнимом с размерами микроорганизма. Например, если диаметр бактерии принять ~1 мкм, то при скорости звука в растворе ~1500 м/с, частота ультразвука должна быть не меньше, чем ~1500 МГц. Технически использовать такую волну довольно трудно из-за отсутствия эффективных высокочастотных излучателей и проблем при доставке колебаний в среду с микроорганизмами.

Значительно проще воспользоваться другим известным приемом — возбудить ударную волну путем быстрого (~1 нс) локального нагрева среды. Протяженность фронта такой волны составит ~1.5 мкм, что при достаточной амплитуде окажет-ся губительным для микроорганизмов.

Локальный нагрев удобно производить короткими импульсами лазерного излучения, которые возбуждают молекулы-термосенсибилизаторы. Термосенсибилизатор (TC) должен иметь высокий коэффициент экстинкции, хорошо растворяться в среде с микроорганизмами, не обладать токсичностью.

Молекулы органических красителей удовлетворяют этим требованиям, в том числе и основному: они способны очень быстро преобразовать поглощенную лучистую энергию в тепловую. При возбуждении мощными импульсами молекулы красителей могут поглощать два (или более) кванта падающего излучения и ступенчато через



Рис. 1. Структурные формулы красителей-термосенсибилизаторов, их спектры поглощения и наведенного поглощения (просветления).

реальные нижние электронно-возбужденные состояния переходить в высокие электронно-возбужденные состояния (ВЭВС) [16–19]. Время жизни таких состояний, как правило, составляет единицы пикосекунд, а основной канал релаксации – безызлучательная внутренняя конверсия, приводящая к очень быстрой передаче тепла окружению [20–22]. Таким образом, при мощном импульсном возбуждении молекулы красителей становятся эффективными фототермическими сенсибилизаторами.

Кроме того, многие красители обладают высоким квантовым выходом в триплетное состояние и поэтому могут служить не только TC для генерирования ударных волн, но и фотосенсибилизаторами (Φ C) синглетного кислорода (CK).

При быстром локальном нагреве среды возможна гибель бактерий в результате:

- прямой гипертермии;

 – повреждения бактерий акустическими ударными волнами.

В настоящей работе представлены результаты исследований повреждения бактерий именно ударными волнами. Условия экспериментов выбирались так, чтобы минимизировать гипертермию микроорганизмов, безызлучательный перенос энергии с ВЭВС на молекулы окружения и участие в реакциях активных форм кислорода или других фотохимических продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Для исследований использовались суточные агаровые (LB-агар, Sigma Aldrich, США) культуры клеток *Escherichia coli* (штамм K12TG1) и *Bacillus subtilis* (штамм 534). Перед облучением бактерии переносились в физиологический раствор (0.85% водный раствор NaCl). Плотность полученной суспензии стандартизировали фотометрически с помощью спектрофлуориметра CM2203 (SOLAR, Беларусь) на длине волны 620 нм. Для оценки выживаемости бактерий после облучения видимым светом в присутствии ФС применялся метод подсчета колониеобразующих единиц (КОЕ). Количество КОЕ определялось через 16 ч роста на LB-агаре при температуре 37°C. КОЕ до облучения и добавления красителя составляло (45.0 ± 4.4) × 10⁸/мл для *E. coli* и (31.0 ± ± 2.3) × 10⁸/мл для *B. subtilis*.

Термосенсибилизаторами служили анионные ксантеновые красители эритрозин и эозин, а также катионный краситель родамин 6Ж (рис. 1). Эритрозин и эозин имеют квантовый выход в триплетное состояние ~(0.7-1.0) [23] и обладают фотодинамической активностью, в отличие от родамина 6Ж, который имеет квантовый выход в триплетное состояние ~0.01 [24]. Из-за противоположных зарядов красители по-разному взаимодействуют с клеточными стенками грамположительных и грамотрицательных бактерий. Концентрация красителей в растворах составляла 0.01-0.5 мМ. Авторы сознательно выбрали красители с различными свойствами, чтобы наглядно продемонстрировать генерацию ударных волн через ВЭВС молекул и инактивацию микроорганизмов такими волнами. Вместо перечисленных красителей можно использовать любые другие соединения, которые эффективно поглощают возбуждающее излучение требуемой длины волны, обеспечивают очень быстрый локальный нагрев среды вплоть до температуры кипения, отвечают требованиям нетоксичности, легко выводятся из организма.

Методика возбуждения и регистрации ударных волн

Для фотоинактивации микроорганизмов и изучения ударных волн в растворах красителей использовалась экспериментальная установка, показанная на рис. 2. Растворы помещались в прямоугольную кварцевую кювету *1* сечением 5 × × 10 мм и облучались через ее торцевую стенку. Источником возбуждения служил импульсный YAG : Nd лазер *4* (вторая гармоника $\lambda = 532$ нм, длительность импульса 15 нс, SolarLS, Беларусь). Энергия возбуждающих импульсов измерялась дозиметром Field Master (Coherent, USA).

С помощью цилиндрической собирающей линзы 6 создавалась протяженная зона возбуждения 2 с апертурой 3.2×0.35 мм². Плотность мощности возбуждения максимальна в перетяжке и регулировалась в пределах 0.1-50 MBT/см². Наибольшее поглошение возбужлаюшего света красителями происходит в зоне перетяжки. Часть света после перетяжки проникала в раствор (на вставке рис. 2 обозначено цифрой 2). Если перетяжка формировалась у границы стекло-раствор, то в зависимости от концентрации красителей и интенсивности накачки, возбуждающее излучение проникало вглубь раствора на расстояние не более 5 мм. В зоне возбуждения происходил локальный нагрев, и возникали пузырьки пара. Именно эта область раствора служила протяженным источником ударных волн аксиальной симметрии.

Вдоль перетяжки линзы (или параллельно ей на регулируемом расстоянии L) пропускался зондирующий луч 3 сечением менее 1 мм от маломощного (менее 1 мВт) Не–Nе-лазера 5. Использованные в работе красители в невозбужденном состоянии практически не поглощают свет Не– Ne-лазера длиной волны 632 нм (рис. 1), поэтому рассеяние зондирующего луча возможно только на неоднородностях в растворе, а поглощение только молекулами красителей в возбужденных состояниях (особенно триплет-триплетное поглощение).

С помощью линзы 8 на щели монохроматора 10 (МДР-41) собирается рассеянный пузырьками свет зондирующего луча. Измеряя интенсивность рассеянного света, можно судить о наличии рассеивающих центров на пути луча. Нерассеянная часть луча задерживается непрозрачным экраном 9, диаметр которого соответствует сечению луча.

Измеряя интенсивность нерассеянной части зондирующего луча (для этого линза 8 и экран 9 убираются), можно судить о наведенном триплеттриплетном поглощении в зоне возбуждения или о наличии рассеивающих пузырьков пара. Линза 6 и кювета 1 с раствором расположены на одной платформе 7, которая может перемещаться перпендикулярно зондирующему лучу 3. Перемещая



Рис. 2. Экспериментальная установка; 1 – кювета с раствором, 2 – область возбуждения, 3 – зондирующий луч, 4 – Nd-YAG-лазер, 5 – Не–Nе-лазер, 6 – цилиндрическая линза, 7 – подвижная платформа, 8 – фокусирующая линза, 9 – непрозрачный экран, 10 – монохроматор, 11 – фотоприемник. На вставке – сечение кюветы поперек зондирующего пучка.

платформу, можно, не изменяя геометрии возбуждения, зондировать раствор в кювете на контролируемом расстоянии *L* от перетяжки.

Возникающая при локальном нагреве ударная акустическая волна, распространяясь в среде, изменяет показатель преломления растворителя. Когда волна пересекает зондирующий луч, происходит рефракция, и количество света, попадающее на фотоприемник 11 (ФЭУ-84), изменяется. При L = 0 и выключенном He–Ne-лазере можно наблюдать флуоресценцию или фосфоресценцию красителей. Свечение возбужденных молекул собирается на щели монохроматора 10 с помощью линзы 8.

В контрольных экспериментах исследуемые растворы бактерий с красителями облучались импульсами с $P < 0.1 \text{ MBt/cm}^2$. При такой плотности мощности ударные волны в растворе не возникают. Энергетическая эквивалентность дозы облучения обеспечивалась соответствующим увеличением количества возбуждающих импульсов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Генерация ударных акустических волн

Акустические волны возникают в результате теплового расширения среды после быстрого локального повышения температуры при безызлучательной релаксации возбужденных состояний TC. Если температура среды превышает порог кипения, то происходит испарение жидкости, и ударные волны генерируются возникающими пузырьками пара. Поскольку и нагрев, и испарение



Рис. 3. Кинетические кривые пропускания и рассеяния зондирующего пучка после импульсного возбуждения на разных расстояниях L от перетяжки возбуждающего пучка: 1 - 0, 2 - 1.4, 3 - 3.3, 4 - 6.9, 5 - 9.1 мм; 6 - кинетическая кривая рассеяния зондирующего пучка при L = 0.

происходят в результате превращения сенсибилизатором световой энергии в тепло, ударные волны образуются одновременно в процессах локального теплового расширения среды и формирования пузырьков пара. В работе [25] показано, что наиболее значительные повреждения в биологических системах происходят при облучении импульсами относительно высокой плотности энергии, когда становятся заметными процессы испарения жидкости.

На рис. 3 представлены кинетические кривые пропускания зондирующего луча (экран 9 на рис. 2 убран) при импульсном возбуждении эритрозина концентрации 0.25 мМ в физрастворе на разных расстояниях от перетяжки возбуждающего пучка: кривая 1 – непосредственно в перетяжке; кривые 2 и 3 – в зоне возбуждения на расстояниях 1.4 и 3.3 мм от перетяжки, соответственно; 4 и 5 – вне зоны возбуждения. Как видно, интенсивность нерассеянной части зондирующего луча после возбуждения уменьшается.

На интенсивность нерассеяной части зондирующего луча оказывают влияние четыре явления — рефракция света на тепловой линзе в растворителе, рассеяние света на долгоживущих пузырьках, наведенное триплет-триплетное поглощение возбужденных молекул красителя и пересечение луча ударной волной.

Рефракция на тепловой линзе и рассеяние на пузырьках проявляются только для луча, зондирующего непосредственно перетяжку. В этой позиции (кривая I, L = 0) ступенчатое уменьшение интенсивности нерассеянной части сохраняется вплоть до нескольких миллисекунд (не показано на рисунке). Аналогична и динамика интенсивности рассеянной части (экран 9 на рис. 2 установлен) зондирующего пучка (кривая 6 на рис. 3),

которая в момент возбуждения, наоборот, скач-кообразно увеличивается.

Вместе с долгоживущими рефракцией и рассеянием в точке L = 0 имеет место короткоживущее наведенное триплет-триплетное поглощение света возбужденными молекулами красителя, которое хорошо видно на кривых I, 2 и 6 (L = 0; 1.4 мм)и в значительно меньшей степени на кривой 3 (L = 3.3 мм). Отметим, что наличие триплетных состояний красителя в присутствии молекулярного кислорода в этих областях может повлечь генерацию активных форм кислорода. Кривая 3 соответствует дальнему краю зоны возбуждения. На расстояниях $L \ge 5$ мм триплет-триплетное поглощение уже не проявляется, что видно из кривых 4 и 5 (L = 6.9 и 9.1 мм соответственно).

На всех кривых присутствуют острые провалы, которые соответствуют моментам пересечения зондирующего луча фронтом ударной акустической волны. Косвенным доказательством этого служит совпадение измеренной экспериментально скорости распространения волны со скоростью звука в воде. Скорость распространения обнаруженных волн зависит от температуры раствора — при повышении температуры до 80°С скорость возрастала до 1555 м/с, а при охлаждении раствора до 0°С уменьшалась до 1410 м/с.

Ударные волны генерируются в зоне перетяжки возбуждающего пучка. В этой области имеет место скачкообразное увеличение давления за счет быстрого разогрева среды. Кроме того, в этой области возможна генерация ударных волн при быстром испарении воды в микропузырьки воздуха (бабстоны), всегда имеющиеся в воде при нормальных условиях.

Таким образом, для использованных концентраций красителей и плотности мощности возбуждающего излучения в кювете можно выделить три области, в которых возможны различные воздействия на микроорганизмы. В области перетяжки (L = 0) возможны гипертермия бактерий, воздействие на них ударной волной, повреждение активными формами кислорода (АФК) и перенос энергии с ВЭВС связанных молекул красителей на мембраны или внутриклеточные структуры. В промежуточной области зоны возбуждения $(L \le 5 \text{ мм})$, где присутствуют молекулы сенсибилизаторов в триплетном состоянии, гипертермия и перенос энергии маловероятны, но возможно химическое повреждение бактерий АФК и действие ударной волны. Наконец, вне зоны возбуждения ($L \ge 5$ мм) единственным потенциально опасным фактором повреждения микроорганизмов выступает ударная волна.

Роль ВЭВС в генерации волн

Пузырьки пара возникают вследствие локального разогрева среды при безызлучательной релаксации возбужденных состояний молекул красителей. Следует подчеркнуть, что при использованных нами плотностях мощности возбуждения существенный (а в случае родамина 6Ж основной) вклад в разогрев растворителя вносит релаксация именно ВЭВС. Заселение ВЭВС молекул в наших экспериментах подтверждается зависимостью интенсивности фосфоресценции от плотности мощности накачки, измеренные в растворах эозина и эритрозина (рис. 4).

Интенсивность фосфоресценции красителей очень быстро нарастает, достигая насыщения при плотности мощности возбуждающего излучения ~5 МВт/см². Это связано с выходом на насыщение заселенности S₁-состояний молекул и, как следствие, заселенности нижних триплетных T_1 уровней красителей, образующихся в результате интеркомбинационной конверсии (ИКК) $S_1 \to T_1$. При дальнейшем увеличении плотности мощности накачки интенсивность фосфоресценции эритрозина плавно выходит на насыщение, а интенсивность свечения эозина вновь начинает заметно расти. Это объясняется тем, что при мощном возбуждении молекулы красителей, находящиеся в S₁-состоянии поглощают второй квант и по схеме $S_0 \xrightarrow{n_V} S_1 \xrightarrow{n_V} S_n$ переходят на более высо-кие S_n -уровни, эффективность ИКК из которых в триплетное состояние выше, чем с S₁-уровня [24, 26].

Интенсивность фосфоресценции пропорциональна концентрации молекул в триплетном состоянии:

$$n_T(t) = n_T(0) \exp(-K_{T,S_0}t),$$
 (1)

где $K_{T_iS_0}$ — константа скорости переходов $T_1 \rightarrow S_0$, а концентрация триплетных состояний молекул сразу после окончания возбуждающего лазерного импульса [27]:

$$n_T(0) = K_{S_1T_1} \int_0^{\tau_p} n_1(t) dt + \varphi_{S_nT_m} (1 - \varphi_{T_mS_1}) K_{S_1S_n} \int_0^{\tau_p} n_1(t) dt,$$
(2)

где $n_1(t)$ — населенность S_1 -состояний молекул, $K_{S_lT_l}$ и $K_{S_lS_n}$ — константы скоростей $S_1 \rightarrow T_1$ - и $S_1 \rightarrow$ $\rightarrow S_n$ -переходов, $\varphi_{S_nT_m}$ и $\varphi_{T_mS_l}$ — квантовые выходы прямой $S_n \rightarrow T_m$ и обратной $T_m \rightarrow S_1$ ИКК, τ_p длительность возбуждающего импульса.

Первое слагаемое в этом уравнении определяет концентрацию триплетных состояний молекул, образовавшихся в результате интерконверсии $S_1 \rightarrow T_1$. Второе слагаемое в (2) дает увеличение



Рис. 4. Зависимости интенсивности фосфоресценции эозина и эритрозина в физрастворе от плотности мощности накачки.

заселенности нижнего T_1 триплетного уровня за счет ИКК из высоких S_n синглетных состояний.

Учитывая, что квантовый выход ИКК из S_n -состояний молекул эозина выше, чем с нижнего синглетного S_1 -уровня [26], населенность триплетного T_1 -уровня растет в результате последовательных переходов $S_1 \rightarrow S_n \rightarrow T_m \rightarrow T_1$. Увеличение концентрации молекул в T_1 -состоянии приводит к увеличению интенсивности фосфоресценции. У эритрозина квантовые выходы процессов $S_1 \rightarrow T_1$ и $T_m \rightarrow$ $\rightarrow S_1$ близки к единице, поэтому второе слагаемое в уравнении (2) фактически равно нулю, а концентрация $n_T(t)$ триплетных состояний (т.е. интенсивность фосфоресценции) определяется процессом ИКК с нижнего синглетного S_1 -уровня.

При плотности мощности возбуждающего излучения $P < 0.5 \text{ MBt/cm}^2$, ударные волны в растворах с ксантеновыми красителями имеют очень низкую интенсивность, и их экспериментальная регистрация затруднена. В растворах с родамином 6Ж при таких условиях акустические волны вообще не обнаружены. Если $P > 5 \text{ MBt/cm}^2$, акустические волны уверенно регистрировались как в растворах с ксантеновыми красителями, так и в растворах с родамином 6Ж. В отсутствие TC в растворе, даже при плотности мощности возбуждающего света 30 MBt/cm² ударные волны не обнаружены.

Поскольку количество квантов возбуждающего излучения при P > 10 MBt/см² на несколько порядков больше, чем количество молекул красителей в единице облучаемого объема, то можно считать, что возбуждались все молекулы TC. Более того, каждая молекула TC за время длительности возбуждающего импульса ($\tau = 15$ нс) может неоднократно повторно поглотить возбуждаю-



Рис. 5. Интенсивность рассеяния/рефракции света растворами красителей в зависимости от плотности мощности возбуждающего излучения в растворах эритрозина и родамина 6Ж.

щий квант, совершая переходы $S_1 \leftrightarrow S_n$ (а также $S_1 \rightarrow S_n \rightarrow T_m \rightarrow S_1$, или $T_1 \leftrightarrow T_m$, или $T_1 \rightarrow T_m \rightarrow S_1 \rightarrow T_1$), каждый из которых сопровождается выделением тепла. Поскольку в исследованных нами красителях сильно перекрываются полосы поглощения $S_0 \rightarrow S_1, S_1 \rightarrow S_n$ и $T_1 \rightarrow T_m$, то при воздействии на вещество интенсивным излучением одновременно возбуждаются все перечисленные переходы.

На рис. 5 представлены графики рассеяния света пузырьками пара в зависимости от плотности мощности возбуждения молекул различных красителей в физрастворах. Как видно, ксантеновые красители порождают рассеяние/рефракцию луча даже при P < 0.5 MBT/см², тогда как родамин 6Ж только при P > 5 MBT/см². Это объясняется тем, что эритрозин в физрастворе имеет квантовый выход в триплетное состояние $\varphi_T \sim 0.99$ и константу $K_{S_1T_1} \sim 10^9$ с⁻¹ [23], поэтому практически каждая молекула после возбуждения в основной полосе $S_0 \rightarrow S_1$ за время ~1 нс переходит в триплетное T_1 -состояние и становится источником тепловыделения за счет безызлучательных переходов $T_1 \leftrightarrow T_m$, или $T_1 \rightarrow T_m \rightarrow S_1 \rightarrow T_1$.

У родамина 6Ж квантовый выход ϕ_T ИКК $S_1 \rightarrow T_1$ в триплетное состояние $\phi_T \sim 0.01$, а квантовый выход $S_1 \rightarrow S_0$ -флуоресценции $\phi_{\phi\pi} \sim 0.99$ [24], поэтому при релаксации S_1 -состояний молекул раствор не нагревается. Когда *P* достигает ~5 МВт/см², процесс поглощения становится двухквантовым $S_0 \xrightarrow{h_V} S_1 \xrightarrow{h_V} S_n$ и эффективно заселяются высокие S_n -состояния молекул. При релаксации ВЭВС родамина 6Ж возникает локальный нагрев, образуются пузырьки пара, и появляется рассеяние света.

Возможны следующие каналы релаксации *S_n*-состояний молекул:

— безызлучательная внутренняя $S_n \rightarrow S_1$ -конверсия, при которой вся запасенная энергия выделяется в виде тепла;

— перенос энергии на молекулы растворителя; — $S_n \rightarrow S_0$ -флуоресценция;

– ИКК $S_n \to T_m$ с последующей релаксацией T_m -состояний.

Эффективность синглет-синглетного переноса энергии и $S_n \to S_0$ -флуоресценции родамина 6Ж в воде не превышают 10⁻⁶-10⁻⁵ [20]. Квантовый выход $S_n \to T_m$ -интерконверсии выше, чем $S_1 \to T_1$ [24], но переходы $S_n \to T_m \to T_1$ безызлучательные, и энергия ВЭВС выделяется в среде в виде тепла. Поэтому при заселении высоких S_n состояний молекулы родамина 6Ж становятся очень эффективными TC.

Повреждение бактерий ударными волнами

Возможны следующие виды фотоинактивации планктонных микроорганизмов в присутствии красителей:

 – фотодинамическое воздействие на бактерии активных форм кислорода;

 – гипертермия клеток при безызлучательной релаксации возбужденных состояний красителей, связанных со стенками бактерий или находящихся внутри клеток;

– повреждение мембран или внутриклеточных элементов при безызлучательном переносе энергии с ВЭВС красителей (при поглощении двух квантов $\lambda = 532$ нм энергия ВЭВС молекул составляет ~5 эВ, что больше энергии любой химической связи);

 повреждение стенок бактерий или внутриклеточных элементов ударными волнами, возникающими при быстром образовании и схлопывании пузырьков пара при локальном нагреве раствора до температуры кипения.

Инактивация бактерий проводилась в кювете *1* установки, представленной на рис. 2. Отбор бактерий для определения выживаемости по КОЕ до и после возбуждения производили микродозатором непосредственно в зоне облучения (здесь возможны все из перечисленных выше процессов повреждения микроорганизмов), а также на расстояниях 6 и 10 мм от перетяжки. На таких расстояниях от зоны возбуждения не проявляются тепловые эффекты, нет фотодинамического действия и переноса энергии. Если имеет место повреждение бактерий, то оно происходит исключительно под действием ударных волн.

На рис. 6а, 6б показаны графики изменения КОЕ клеток *E. coli* и *B. subtilis* в физрастворах с



Рис. 6. Изменения КОЕ клеток в физрастворах до и после облучения импульсами различной плотности мощности: а -E. *coli* (0.25 мМ раствор эритрозина); 6 - B. *subtilis* (0.25 мМ раствор эозина); B - B. *subtilis* (растворы родамина 6Ж на расстоянии 10 мм).



Рис. 7. АСМ-изображения бактериальных клеток *E.coli* до (а) и после (б) облучения ($\lambda_{B036} = 532$ нм, P = 30 MBT/см²) в растворе с эритрозином (0.25 мМ).

ксантеновыми красителями (0.25 мМ) до и после облучения импульсами (λ = 532 нм) различной плотности мощности Р в зависимости от расстояния до зоны возбуждения. Видно, что непосредственно в зоне облучения повреждение бактерий *E. coli* происходит даже при относительно малых плотностях мощности возбуждающего излучения. По-видимому, это обусловлено фотодинамическим действием. Для гипертермии клеток и безызлучательного переноса энергии необходимо взаимодействие красителей со стенками бактерий или их проникновение внутрь клеток. Ксантеновые красители-анионы не взаимодействует с клетками E. coli, стенки которых имеют отрицательный заряд [10]. На растояниях 6 и 10 мм от зоны возбуждения повреждения клеток E. coli становятся заметными только при $P > 10 \text{ MBt/cm}^2$, когда за счет двухквантового поглощения возрастает эффективность генерации ударных волн.

Клетки *B. subtilis* оказались более чувствительными к воздействию ударных волн. Их чувствительность даже к малым дозам облучения, по-видимому, обусловлена взаимодействием эозина с бактериями.

Зависимость выживаемости бактерий от плотности мощности накачки при разной концентрации родамина 6Ж в растворе, на расстоянии 10 мм от зоны возбуждения, представлена на рис. 6в. Видно, что с ростом концентрации TC эффективность повреждения микроорганизмов возрастает. Особенно заметными повреждения становятся при P > 20 MBT/cm².

С ростом концентрации красителя в растворе увеличивается плотность тепловых источников. Это повышает эффективность генерации ударных волн и, соответственно, увеличивает вероятность повреждения бактерий. Кроме того, при большой концентрации красителей образуются ассоциаты, квантовый выход флуоресценции у которых ниже, чем у мономеров [19]. Ассоциаты красителей могут быть дополнительными источниками тепловыделения в растворах.

Повреждения бактерий ударными волнами можно обнаружить на АСМ-изображениях, пред-

2021

ставленных на рис. 7. В исследованных образцах, содержащих бактериальные клетки *E.coli* до облучения, на поверхности подложки обнаружены продолговатые объекты высотой более 600 нм и объекты разнообразной формы, высотой менее 100 нм (рис. 7а). Первые объекты идентифицированы как бактериальные клетки со средними размерами 1.8 мкм в длину, 0.9 мкм в ширину и 0.7 мкм в высоту. Более мелкие структуры, очевидно, являются остатками питательной среды и физраствора, использующегося в качестве буфера.

Результаты визуализации клеток *E.coli* после облучения ($P = 30 \text{ MBt/cm}^2$) в растворе с эритрозином (0.5 мМ), отобранных на расстоянии 5 мм от зоны возбуждения, показаны на рис. 76. Отличительная особенность представленных изображений — наличие на подложке клеток с поврежденной клеточной стенкой. При этом высота клеток уменьшилась и составила в среднем 0.5 мкм. Для количественного описания изменений клеточной стенки оценена ее шероховатость до и после воздействия. Среднеквадратичная шероховатость увеличилась в среднем на 40%, составляя до и после облучения в среднем 23 и 32 нм.

Аналогичные изменения наблюдаются в клетках *B.subtilis*: в контрольных образцах, помимо интактных, обнаруживаются также деформированные клетки с разной степенью поражения вплоть до полностью дефрагментированных микроорганизмов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для повреждения патогенных бактерий можно с успехом использовать ударные волны, возникающие при быстром локальном нагреве среды. Такой способ инактивации бактерий по сравнению с другими обладает рядом преимуществ. Он эффективен и универсален, поскольку пригоден для любых микроорганизмов. Бактерии не могут легко выработать против такого способа иммунитет.

Для генерации ударных волн можно использовать разнообразные сенсибилизаторы. Важно лишь, чтобы сенсибилизаторы быстро и эффективно преобразовывали энергию света в тепло. Если это не удается сделать при релаксации нижних возбужденных состояний молекул, то можно "включить" высоковозбужденные электронные состояния. Особенно удобен такой подход для сенсибилизаторов с высоким выходом в триплетное состояние — в зависимости от ситуации их можно использовать либо для генерации активных форм кислорода, либо ударных волн.

Инактивация микроорганизмов ударными волнами целесообразна в средах, где традиционные способы — антибиотикотерапия или фотодинамическое воздействие на патогены — малоэффективны из-за ограниченного проникновения в среду препаратов и света.

Исследование поддержано Минобрнауки России, проект № FSGU-2020-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Simonsen G.S., Tapsall J.W., Allegranzi B. et al. // Bull. World Health Organ. 2004. V. 82(12). P. 928.
- Arias C.A., Murray B.E. // N. Engl. J. Med. 2009. V. 360. P. 439. https://doi.org/10.1056/NEJMp0804651
- 3. *Wilson M.* // J. Photochem. Photobiol. 2004. V. 3. P. 412.

https://doi.org/10.1039/b211266c

- 4. *Donlan M.* // Emerg. Infect. Dis. 2002. V. 8. P. 881. https://doi.org/10.3201/eid0809.020063
- Fux C.A., Costerton J.W., Stewart P.S. et al. // 2005. V. 13. P. 34. https://doi.org/10.1016/j.tim.2004.11.010
- Taylor P.W., Stapleton P.D., Luzio J. // Drug Discov. Today. 2002. V. 7. P. 1086. https://doi.org/10.1016/s1359-6446(02)02498-4
- Hamblin M.R. // Curr. Opin. Microbiol. 2016. V. 33. P. 67. https://doi.org/10.1016/j.mib.2016.06.008
- Huang L., Dai T., Hamblin M.R. // Methods Mol. Biol. 2010. V. 635. P. 155. https://doi.org/10.1007/978-1-60761-697-9 12
- Kashef N., Huang Y., Hamblin M.R. // Nanophotonics. 2017. V. 6(5). P. 853. https://doi.org/10.1515/nanoph-2016-0189
- Hamblin M.R., Hasan T. // Photochem. Photobiol. Sci. 2004. V. 3. P. 436. https://doi.org/10.1039/b311900a
- Taraszkiewicz G., Fila G., Grinholc M. et al. // Int. J. Biomed. Res. 2013. V. 5. P. 150653. https://doi.org/10.1155/2013/150653
- Vatansever F, de Melo W, Avci P. et al. // FEMS Microbiol. Rev. 2013. V. 37. P. 955. https://doi.org/10.1111/1574-6976.12026
- Летута С.Н., Летута У.Г., Пашкевич С.Н. // Биофизика. 2019. Т. 64. № 4. С. 726. S.N. Letuta, U.G. Letuta and S.N. Pashkevich // Biophysics. 2019. V. 64. No. 4. P. 576. https://doi.org/10.1134/S0006350919040092
- Ишемгулов А.Т., Летута С.Н., Пашкевич С.Н. и др. // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123. № 5. С. 818. А.Т. Ishemgulov, S.N. Letuta, S.N. Pashkevich, et al. // Optics and Spectroscopy. 2017. V. 123 (5). Р. 828. https://doi.org/10.1134/S0030400X1711008X
- Letuta S.N., Pashkevich S.N., Ishemgulov A.T. et al. // J. Photochem. Photobiol. B. 2016. V. 163. P. 232. https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.08.036
- 16. Летохов В.С. Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах. М.: Наука, 1983.
- 17. *Nickel B., Roden G.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 3. P. 281. https://doi.org/10.1002/bbpc.19770810308

- Tobita S., Kaisu Y., Kobayashi H. et al. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 7. P. 2962https://doi.org/ https://doi.org/10.1063/1.448046
- Orner G.C., Topp M.R. // Chem. Phys. Lett. 1975.
 V. 36. № 5. P. 295. https://doi.org/10.1016/0009-2614(75)80240-5
- 20. *Lin H.B., Topp M.R.* // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 48. № 2. P. 251. https://doi.org/10.1016/0009-2614(77)80309-6
- 21. Ермолаев В.Л., Любимцев В.А. // Опт. и спектр. 1984. Т. 56, вып. 6. С. 1026.
- 22. Nagaoka C., Fujita M., Takemura T. et al. // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 123. № 6. P. 489. https://doi.org/10.1016/0009-2614(86)80048-3

- 23. *Rohatgi-Mukherjee K.K., Mukhopadhyay A.K.* // Indian J. of Pure and Applied Phys. 1976. V. 14. № 6. P. 481.
- 24. *Рыльков В.В., Чешев Е.А. //* Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 3. С. 648.
- Laser Applications in Medicine and Biology / Wolbarsht M.L. (ed.). New York, Plenum Press, 1977. P. 175-219. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7326-5
- 26. *Рыльков В.В., Чешев Е.А. //* Опт. и спектр. 1987. Т. 63, вып. 4. С. 778.
- 27. Летута С.Н. // Вестник ОГУ. 2002. № 5. С. 88.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.12+536.77

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕНИСКОВ ПАР-ЖИДКОСТЬ В ПОРИСТЫХ ТЕЛАХ

© 2021 г. Ю. К. Товбин^{а,*}

^а Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

**e-mail: tovbinyk@mail.ru* Поступила в редакцию 12.03.2020 г. После доработки 12.03.2020 г. Принята к публикации 14.04.2020 г.

Изложена методика расчета поверхностного натяжения (ПН) менисков пар—жидкость в пористых телах на базе микроскопической модели решетного газа (МРГ). Идеи этой модели использованы для описания двухуровневой структурной модели мезопористых тел и расчета распределений адсорбата в заданной структуре адсорбента. Надмолекулярный уровень модели представлен в виде гранулы/зерна пористого материала с заданной функцией распределения, связанных между собой пор разного типа и размера. На молекулярном уровне МРГ позволяет равноточно описывать молекулярные распределения адсорбата в сосуществующих фазах пара и жидкости и на границе раздела между ними. Расчет ПН проводится через локальный избыток свободной энергии, обусловленного границами раздела пар—жидкость внутри пор. Рассчитываемые ПН характеризуют пространственное распределение мобильных фаз в пористых системах. Возможность получения локальной информации о ПН, отражающей размерные и энергетические особенности пористых систем, значительно превосходит возможности термодинамического подхода.

Ключевые слова: пористая система, адсорбция, микроскопическая теория, модель решеточного газа, поверхностное натяжение пар—жидкость

DOI: 10.31857/S0044453721040257

Внутри пористых адсорбентов затруднены прямые измерения всех характеристик, поэтому требуется разработка достаточно точной теории, обеспечиваюшей надежное моделирование свойств системы адсорбент-адсорбат. Моделирование равновесных и динамических процессов распределения адсорбата в полидисперсных материалах (адсорбентах, катализаторах, мембранах, композитах и т.д.), обладающих широкой степенью неоднородности, вызванных пористой, зеренной и смешанной пористо-зеренной структурой реальных материалов [1–9], может помочь в интерпретации имеющихся экспериментальных данных. Такая информация относится к системе в целом, и ее интерпретация неоднозначна.

Цель работы — изложить методику расчета поверхностного натяжения (ПН) менисков пар жидкость в пористых телах. Знание ПН нужно для моделирования процессов переносов мобильной фазы в пористых системах, анализа эффектов адсорбционного гистерезиса, а также для анализа взаимосвязи между контактными углами на границе трехагрегатных систем внутри пор и на открытых поверхностях [5, 10–12]. В работе рассматриваются мезопористые системы, в которых возможно расслоение мобильной фазы на пар и жидкость при понижении температуры или изменении общей плотности системы (в микропорах расслаивание флюида отсутствует). Достаточно ограничиться анализом влияния межмолекулярных взаимодействий между компонентами трех фаз и не учитывать силы гравитации. Для реализации менисков необходимо наличие расслаивания мобильного флюида внутри пор.

Обсуждается подход с позиции молекулярнокинетической теории, описывающей объемные состояния трехагрегатных систем, а также их границ, на базе дискретной модели решеточного газа (МРГ) [13–16]. Для простоты принято, что компоненты трех агрегатных состояний имеют соизмеримые по размеру компоненты, и теория учитывает межмолекулярные взаимодействия в квазихимическом приближении (КХП), описывающем прямые корреляций. Теория является единственной, которая гарантирует равноточное описание как самих трех агрегатных состояний, так и их границ раздела фаз.

Ранее получено [15], что совместное действие поверхностного потенциала и межмолекулярных взаимодействий формирует подобласти общей пористой системы, в которых реализуются фазо-

вые переходы первого рода [13, 14, 17]. Поверхностный потенциал стенок стремится стратифицировать молекулы адсорбата по двумерным подобластям общего пространства, чтобы сформировать фазы примерно одинаковой плотности в этих двумерных подобластях с одинаковым потенциалом. Диаграммы расслаивания в микронеоднородных системах характеризуются множественностью фазовых переходов первого рода пар-жидкость [15, 18]. Каждой кривой расслаивания отвечает своя критическая точка. Вид и число кривых расслаивания, а также параметры критических точек адсорбционных систем определяются поверхностным потенциалом, зависящим от состава и строения неоднородных поверхностей адсорбента [15, 18]. Это относится к адсорбции, как на открытых неоднородных поверхностях, так и внутри пористых тел.

Методика расчета ПН пар-жилкость состоит из следующих этапов: 1) формулировка структурной модели исследуемого образца, 2) расчет локальных изотерм для разных участков неоднородной системы как функции внешнего давления адсорбтива, 3) расчет полной изотермы адсорбции путем взвешивания локальных изотерм с помощью структурных функций распределений (ФР) узлов разного типа, 4) выявление областей конденсации адсорбата внутри разных участков пор и нахождение сосуществующих плотностей пара и жидкости, 5) расчет плотностей в переходных областях между выявленными фазами пар-жидкость внутри каждого типа пор, 6) расчет локальных значений поверхностного натяжения менисков пар-жидкость. Для изложения методики расчетов ПН ограничимся простейшей версией МРГ с жесткой решеточной структурой.

Первый этап. В работе [19] была предложена двухуровневая структурная модель для пористых систем: надмолекулярный уровень отражал тип пор и их распределение по размерам, включая учет неоднородности стенок пор в сочленениях пор разного типа, а также их связанность через парные структурные ΦP . Масштаб L_2 относится к надмолекулярному уровню ($\lambda = L_1 \ll L_2 \ll L_3$, где λ – размер адсорбата, L_3 – размер образца). Надмолекулярный уровень включает в себя участки пористого тела с характерным размером Н определенной геометрии (щелевидные, цилиндрические и сферические), где *H* – ширина для щелей или диаметр для сфер и цилиндров, либо элементарные объемы структуры твердого тела в случае глобулярных систем (тогда геометрия пор задается через характеристики глобул). Размеры моделей щелей или цилиндров не могут быть бесконечными, и требуется явное задание конечной протяженности по разным осям. В общем случае $H \leq L_2$. При H = L пора занимает весь рассматриваемый участок. При H = 0 пора отсутствует, что

позволяет отразить наличие тупиковых пор, соседствующих с данным участком *q*.

Зададим надмолекулярную структуру ФР: F_q – характеризует долю участков типа q, и F_{qp} – характеризует вероятность нахождения рядом с участком типа q участка типа p, $\sum_{p} F_{qp} = F_q$, $1 \le q$, $p \le t$, где t – число типов рассматриваемых участков пористого тела. Также введем функцию H_{qp} – условную вероятность нахождения участка поры типа p около участка поры типа q (в некотором выбранном направлении), $F_{qp} = F_q H_{qp}$, причем $\sum_{p} H_{qp} = 1$. Аналогично для молекулярного уровня можно составить балансовые связи для внутренних типов узлов f и g, где $F_{q,f}$ – доля узлов типа f для поры типа q, $\sum_{f}^{t(q)} F_{q,f} = F_q$, где t(q) – число типов узлов q, f и p, g. Их отношение определяет условные вероятности $H_{q,f;p,g} = F_{q,f;p,g}/F_{q,f}$ нахождения узла p, g рядом с узлом $q, f, \sum_{g=1}^{t(p)} H_{q,f;p,g} = H_{qp}$.

Будем для конкретности рассматривать ограниченные поры с выделенными длинными осями: прямоугольные параллелепипеды (сокращено "щель") и цилиндры. Обозначим общую длину поры через L_a, где q – символ типа поры. Пусть центральная ось поры обозначается символом ξ . Координаты узлов вдоль оси ξ меняются от 1 до L_q , $1 \le \xi \le L_q$, и символ ξ отражает сечение поры. Символ узла f является векторным (кроме символа ξ): узел имеет две координаты для "щели" (f =h и ψ , где h – номер монослоя в одном из направлений сечения поры, $1 \le h \le H_q$, перпендикулярном длинной центральной оси ξ , ψ – номер монослоя в другом направлении сечения поры, 1 ≤ $\leq \psi \leq \psi_a$) и для цилиндра (f = R и u, где R – радиус цилиндрического монослоя, и – номер оси параллельной главной оси поры, находящейся в этом монослое, $0 \le R \le R_a$). Для глобулярных структур символ f отражает специфику этих геометрий [15].

Второй этап — описание молекулярных распределений по неоднородным узлам общей системы в МРГ отражает собственный объем молекул, исключая двойное заполнение узла разными молекулами, и взаимодействия между ними в КХП. Для каждого узла типа $f, 1 \le f \le t(q)$, участка q имеется своя вероятность заполнения $\theta_{q,f}$. Узел q, f характеризуется локальной константой Генри $a_{q,f} = a_{q,f}^0 \exp \beta Q_{q,f}$, $\beta = (k_{\rm B}T)^{-1}$, $Q_{q,f}$ — энергия связи молекулы со стенками поры, она выражается через параметр взаимодействия адсорбат—адсорбент, $k_{\rm B}$ — константа Больцмана. Расчет локальных заполнений узлов разных групп $\theta_{q,f}$ с

учетом энергетической неоднородности узлов решетки и взаимодействия между ближайшими соседями проводится по формулам [15, 18]:

$$a_{q,f}P_{A} = \theta_{q,f}\Lambda_{q,f}/(1 - \theta_{q,f}),$$

$$\Lambda_{q,f} = \prod_{p,g} (1 + x_{q,f;p,g}^{AA} t_{q,f;p,g}^{A})^{d_{q,f;p,g}},$$

$$x_{q,f;p,g} = \exp(-\beta \epsilon_{q,f;p,g}^{AA}) - 1,$$
(1)

$$t_{q,f;p,g}^{AA} = 2\theta_{p,g} / [\delta_{q,f;p,g} + b_{q,f;p,g}],$$

$$\delta_{q,f;p,g} = 1 + x_{q,f;p,g} (1 - \theta_{q,f} - \theta_{p,g}),$$

$$b_{q,f;p,g} = (\delta_{q,f;p,g}^{2} + 4x_{q,f;p,g} \theta_{q,f} \theta_{p,g})^{1/2},$$
(2)

где P_A – давление адсорбтива, функция $\Lambda_{q,f}$ учитывает неидеальность адсорбционной системы в КХП. Индекс p, g пробегает всех соседей $z_{q,f}$ узла q, f внутри поры, $d_{q,f;p,g} = z_{q,f}H_{q,f;p,g}$ при реализации слоевых распределения узлов разного типа. Функции $t_{q,f;p,g}^{AA}$ – условная вероятность нахождения частицы A в узле и p, g рядом с частицей A в узле q, f, рассчитанная в КХП. Дополнительно учитываются следующие нормировочные соотношения: $\theta_{qp,fg}^{AA} + q_{qp,fg}^{AV} = \theta_{q,f} \equiv \theta_{q,f}^{A}$ и $\theta_{qp,fg}^{VA} + \theta_{qp,fg}^{V} = \theta_{q,f}^{V} = 1 - \theta_{q,f}$ (индекс V означает вакансию – свободный узел); а также $\theta_{q,f}^{A} + \theta_{q,f}^{V} = 1$. Равновесное распределение частиц по узлам разного типа $\theta_{q,f}$ находилось из системы уравнений (1), (2) задавая θ итерационным методом Ньютона (точность решения этой системы не менее чем 0.1%).

Нахождение функции $\theta_{q,f}$ позволяет рассчитать свободную энергию системы:

$$F = F_{\text{lat}} + F_{\text{vib}} + F_{\text{tr}} = \sum_{q,f=1}^{t} F_{q,f} F_{q,f}(v),$$

$$F_{q,f}(v) = F_{q,f}^{\text{lat}} + F_{q,f}^{\text{vib}} + F_{q,f}^{\text{tr}},$$
(3)

где $F_{q,f}(v)$ — локальная свободная энергия ячейки $v_{q,f}$, ее слагаемые описывают решеточные вклады F_{lat} и вклады колебательного F_{vib} и поступательного F_{tr} движения компонентов в каждом из слоев неоднородной области $q, f; F_{q,f}^{\text{lat}} = E_{q,f}^{\text{pot}} - TS_{q,f}^{\text{lat}}$, где формулы для потенциальной энергии и энтропии неоднородных слоев, а также $F_{q,f}^{\text{vib}}$ и $F_{q,f}^{\text{tr}}$ приведены в работах [20, 21].

Третий этап — расчет полной изотермы адсорбции путем взвешивания локальных изотерм с помощью двухуровневых структурных ФР узлов разного типа, введенных на этапе 1. Этот этап необходим для сравнения с экспериментально наблюдаемой изотермой адсорбции. Изотерма адсорбции $\theta(P_A)$ запишется как

$$\Theta(P_A) = \sum_{q,f=1}^{t} F_{q,f} \Theta_{q,f}(P_A).$$
(4)

Четвертый этап связан с выявлением областей конденсации адсорбата внутри разных участков пор и нахождением сосуществующих плотностей пара и жидкости при данной температуре. Анализируются поры всех типов q, f — в каждой из них на локальных изотермах проверяется наличие петли типа ван-дер-Ваальса, и для нее строится своя секущая [10—12]. Оценки минимальных размеров пор некоторых простых геометрий, в которых реализуется расслаивание адсорбата, рассмотрены в [22]. Здесь также опущены вопросы о введении калибровочных функций двух видов (для двух- или трехмерных решеток и размерных эффектов) для повышения точности описания фазового состояния систем [15].

Средние плотности сосуществующих паровой $\theta_{q,f}^{\text{vap}}$ и жидкой $\theta_{q,f}^{\text{liq}}$ фаз адсорбата в порах q, f определяются с помощью построения Максвелла [13— 15]. Среднему значению плотности пара соответствуют множество величин локальных плотностей $\theta_{q,f}^{\text{vap}}(h,\psi)$. Для конкретности рассматриваем "щель", в которой выделяется ее площадь перпендикулярная оси, содержащая число узлов $M(q, h, \psi)$ в данном сечении поры ξ (аналогично для жидкости). Этим выделяются двухфазные локальные области $\theta_{q,f}^{\text{vap}} \leq \theta_{q,f} \leq \theta_{q,f}^{\text{liq}}$. Из общего множества пор отделяются поры, в которых реализуются мениски пар-жидкость (это формирует множества q, f^*), или внутри пор будут однофазные твердое-пар или твердое-жидкость системы. Сами стенки пор могут быть сложными: неоднородными по составу поверхности и ее структуре (шероховатость). Если области по в соизмеримы с условиями заполнения пор разного размера, то купола кривых расслаивания будут искривлены [15].

На пятом этапе для каждой петли ван-дер-Ваальса из множества q, f^* проводится расчет переходных областей между выявленными фазами пар-жидкость внутри данного типа пор $\theta_{q,f}^{\mathrm{vap}} \leq \theta_{q,f} \leq \theta_{q,f}^{\mathrm{liq}}$. Этот этап требует расширения на единицу размерности структурных ФР этапа 1, чтобы отразить переходную область мениска между двумя мобильными фазами внутри рассматриваемой поры q, f вдоль длинной оси ξ , т.е. выделим сечения переходной области, нумеруемые от 1 до L. Решение системы уравнений для изотерм второго этапа (1), (2) на расширенном множестве узлов внутри переходной области осуществляется при фиксированных локальных плотностях сосуществующих фаз $\{\theta_{a,f}^{vap}(1)\}$ И $\{\theta_{a,f}^{\text{liq}}(L)\}$ из пункта 4. Это решение формирует поле плотностей в промежуточной области $\theta_{q,f}(\xi) \equiv \theta_{q,h,\psi}(\xi)$, где символ оси ξ нумерует сечения поры вдоль ее стенок от жидкости $\xi = 1$ к пару $\xi = L$. Величина L находится итерационным путем последовательного ее увеличения при условии $\Delta F/\Delta L \rightarrow 0$, где ΔF – приращение свободной энергии (3) во всей переходной области жидкость–пар, и $\Delta L = 1$ (так как L дискретная величина). Уравнения для изотерм (1) и (2) обеспечивают постоянство химического потенциала во всей системе, исключающие какие-либо ее метастабильные состояния.

Шестой этап включает в себя расчет локального ПН менисков пар—жидкость в каждой точке $(q, h, \psi(\xi))$ переходной области мениска по найденным величинам концентрационных полей $\theta_{q,f}(\xi)$ пункта 5 [23–26]. Локальное ПН определяется через локальные избыточные значения свободной энергии (3), как в макросистемах [27],

$$\sigma_{q,h,\psi}(\xi)A_{l} = \sum_{\xi=2}^{\rho_{e}} [\pi_{q,h,\psi}(1) - \pi_{q,h,\psi}(\xi)] + \sum_{\xi=\rho_{e}+1}^{L-1} [\pi_{q,h,\psi}(L) - \pi_{q,h,\psi}(\xi)],$$
(5)

где A_1 — площадь внутри ячейки, к которой относится рассчитываемая величина локального ПН [23], ρ_e — положение эквимолекулярной поверхности в сечении ξ для оси ψ параллельной центральной оси поры q, f. Она находится из уравнения материального баланса вдоль оси ψ :

$$\sum_{q=1}^{\rho_e} F_{q,h,\psi}(\xi)(\theta_{q,h,\psi}(1) - \theta_{q,h,\psi}(\xi)) =$$

$$= \sum_{q=\rho_e+1}^{L} F_{q,h,\psi}(\xi)(\theta_{q,h,\psi}(\xi) - \theta_{q,h,\psi}(L)),$$
(6)

где функция $F_{q,h,\psi}(\xi)$ является обобщением функции этапа 1 для описания распределенной модели ячеек вдоль оси ψ по узлам *сечений* ξ *для* группы узлов *f* поры *q*.

Величина локального давления $\pi_{q,h,\psi}(\xi)$ в (5) для сечения ξ точки $q, h, \psi(\xi)$ выражается как

$$\pi_{q,h,\psi}(\xi)v_{q,f}^{0} = -kT \ln \theta_{q,h,\psi}^{V}(\xi) - \frac{kT}{2} \sum_{g \in z_{q,f}(\xi)} \ln[\theta_{q,h,\psi;p,g,\psi}^{V}(\xi\xi')/\theta_{q,h,\psi}^{V}(\xi)\theta_{p,g,\psi}^{V}(\xi')],$$
⁽⁷⁾

где символ *g* пробегает всех ближайших соседей узла *h*, ψ из сечения ξ в поре *q* по сечениям ξ и ξ' ; $\theta_{q,h,\psi;p,g,\psi'}^{VV}(\xi\xi')$ — парная функция для узлов *q*, *h*, ψ , ξ и *p*, *g*, ψ' , ξ' .

Локальные ПН (5), зависящие от символов $q, h, \psi(\xi)$, построены на общем множестве кон-

центрационных плотностей $\theta_{q,f}(\xi)$. Из них можно составить выражения для традиционных простых геометрий границ капель или площади плоской границы (см. [23–26]).

Сочленения. Положение мениска внутри пор зависит от размера пор и свойств их стенок [15]. Выше рассмотрен случай мениска вдали от их обоих концов длинных ограниченных по размеру пор. Наиболее распространенным является случай, когда мениск существует на границе между соседними порами разной ширины в окрестности их сочленения. Этот случай является характерным в системе пор разного размера: величина лавления насышенного пара зависит от ширины поры [1, 5, 10, 11, 15] – сначала заполняются наиболее узкие поры, а затем широкие. Для участков сочленений вводятся свои области (число разных типов сочленений обозначим через t(qp)). В них следует формировать свои типы неоднородных типов узлов, как например, между цилиндрами и сферами в системе сфероцилиндров [15]. Однако из-за их малого размера в них не может существовать "собственное" расслаивание фаз, поэтому мениск в них является следствием условий конденсаций между соседними порами.

Специфика сочленений важна для отражения связанности между порами внутри образца. В случае полного химического равновесия можно применять уравнения на локальные изотермы (1), связанные с внешним давлением. В ограниченных по размеру порах без связи с внешним объемом, локальные равновесия относятся к группе связанных между собой пор. В отсутствие связи с внешней средой играет роль общее количество вещества внутри замкнутых пор — это влияет на вид и место положение мениска, и на его локальные значения ПН. В малых по объему замкнутых порах при расчете ПН следует учитывать флуктуационные эффекты [16].

Также возможно наличие мениска между изгибами длинных пор примерно одинакового диаметра из-за изменения структуры стенок (и их коэффициентов Генри) около мест изгибов [28–30]: специфику сочленений отражают области изгибов пор.

Обсуждение. Задача расчета ПН для менисков пар—жидкость состоит из двух частей: расчет локальных распределений адсорбата (этапы 1–3) и собственно расчет локальных равновесных величин ПН (этапы 4–6). Предложенная методика дает способ расчета локальных ПН σ_{loc} для менисков пар—жидкость в пористых системах на базе молекулярных распределений адсорбата, получаемых из микроскопической теории (они ищутся на базе молекулярных потенциалов из решения уравнений (1)). Эти распределения формируют на микроуровне границу раздела фаз. Информация о ПН дает представление о пространствен-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 4 2021

ном распределении фаз в пористых системах. Методика позволяет получить среднюю величину ПН σ , которая нужна для сравнения с экспериментом, и ее локальные изменения σ_{loc} в зависимости от физических свойств системы. Отличие теоретической информации от термодинамической заключается в ее более детальном характере, отражающем размерные и энергетические особенности системы.

Традиционной проблемой оценки ПН является учет шероховатости твердого тела [10]. Реальная поверхность обладает химической и структурной неоднородностью, включая разные уровни ее шероховатости. Сложная геометрия стенок пор всегда является следствием их неравновесного состояния по отношению к адсорбату. В термодинамике шероховатость учитывается эффективным способом через понятие отношения площадей реальной и наблюдаемой поверхности [31]. Это вносит эмпирический параметр в оценку площадей и саму величину ПН. (Учет шероховатости стенок в щелевидных порах обсуждается в работе [32].)

Упростить учет шероховатости можно в интегральной оценке величины избыточной свободной энергии некоторой области границы вблизи мениска по отношению к свободной энергии фаз пара и жидкости внутри поры (информация этапа 4) при выбранной плоскости сечения поры. Этот подход является альтернативным традиционному методу определения ПН через эквимолекулярную поверхность раздела фаз [27]. Он позволяет оценивать средние значения ПН для любых сложных геометрий пор и их стенок.

Построенные уравнения дают также возможность расчета локальных значений ПН твердое– флюид (пар или жидкость) в разных порах. Способ расчета ПН твердое–флюид обсуждается в работе [26]. По существующей традиции такие ПН практические не используются в адсорбентах, хотя они и важны для анализа поведения тонких пленок вне пористых систем. С другой стороны, без этих величин ПН нельзя обсуждать величины контактных углов менисков в порах.

Помимо указанных трех видов ПН на открытых поверхностях активно обсуждается вопрос о расчете линейного натяжения между тремя агрегатными состояниями [33–36], чтобы уточнить описание свойств трехагрегатных систем. Такая же постановка задачи, естественно, возникает и для менисков в поре. Вопрос о путях выделения линейного натяжения для менисков в порах требует своей разработки.

В заключение отметим пути повышения точности моделирования: 1) Приближенный учет корреляций в КХП (2) завышает значения критической температуры. Для ее уточнения в ограниченных по размерам порах необходимо использо-

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 4 2021

вать калибровочные функции с учетом размерных эффектов [15]. 2) Система уравнений (1) и (2) при использовании мягкой структуры МРГ должна быть дополнена уравнениями на изменения длин связей, отражающими локальные механические равновесия [24, 25, 37]. Это меняет решение этой системы, но сохраняет данную методику на остальных этапах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-03-00030а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д.* Порометрия. Л.: Химия, 1988. 175 с.
- 2. *Фенелонов В.Б.* Пористый углерод. Новосибирск: Институт катализа, 1995. 513 с.
- 3. *Радушкевич Л.В.* // Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. 270 с.
- 4. Моделирование пористых материалов. Новосибирск: СО АН СССР, 1976. 190 с.
- 5. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых телах. М.: Химия, 1982. 320 с.
- Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1985. 158 с.
- 7. *Черемской П.Г.* Методы исследования пористости твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 1985. 112 с.
- 8. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. 469 с.
- Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2004. 442 с.
- Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. (Adamson A.W. Physical chemistry of surfaces. Third edition. New-York–London–Sydney– Toronto: Wiley, 1975.)
- Грег К., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир. 1984. [Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. London: Academic Press. 1982.]
- 12. *Щукин Е.Д., Перцев А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1992. С. 416.
- 13. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. (Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw-Hill Book Comp.Inc., 1956.)
- Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с. (*Tovbin Yu.K.*, Theory of physical chemistry processes at a gas-solid surface processes, CRC Press, Boca Raton, Fl, 1991)
- 15. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с. (*Tovbin Yu.K.*, Molecular theory of adsorption in porous solids, CRC Press, Boca Raton, Fl, 2017)
- Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с. (Tovbin Yu.K.

Small systems and fundamentals of thermodynamics. Boca Raton, Fl.: CRC Press, 2019)

- 17. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир. 1973.
- 18. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 10. С. 1829.
- 19. *Товбин Ю.К.* // Изв. АН, сер. химич. 2003. № 4. С. 827.
- 20. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 6. С. 1032.
- 21. Товбин Ю.К. // Там же. 2015. Т. 89. № 11. С. 1704.
- 22. *Товбин Ю.К., Петухов А.Г.* // Изв. АН. Сер. химич. 2008. № 1. С. 18.
- Товбин Ю.К., Еремич Д.В., Комаров В.Н., Гвоздева Е.Е. // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 9. С. 98.
- 24. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 12. С. 1902.
- 25. Товбин Ю.К. // Там же. 2019. Т. 93. № 9. С. 1311.
- 26. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Там же. 2020. Т. 94. № 12. С. 1889.

- 27. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
- Gogotsi Y., Naguib N., Libera J.A. // Chem. Phys. Letters. 2002. V. 365. P. 354.
- Gogotsi Y., Libera J.A., Yazicioglu A.G., Megaridis C.M. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 633. 2001 Materials Research Society, A7.4.1.
- Megaridis C.M., Yazicioglu A.G., Libera J.A., Gogotsi Y. // Physics of Fluids. 2002. V. 14. No. 2. L5.
- 31. Wenzel R.N. // Ind. Eng. Chem. 1936. V. 28. P. 988.
- 32. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 2. В печати.
- Rafael T. // Surface Science Letters. 2008. V. 602. P. 108.
- 34. Drelich J. // Colloids and Surf. A. 1996. V. 116. P. 43.
- 35. Rusanov A.I., Shchekin A.K., Tatyanenko D.V. // Colloids and Surf. A. 2004. V. 250. P. 263.
- Berg J.K., Weber C.M., Riegler H. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. No. 7. P. 07613.
- 37. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 7. С. 1059.