



ISSN 2410-6593

Fine Chemical Technologies

Тонкие ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Теоретические основы химической технологии

Химия и технологии органических веществ

Химия и технологии лекарственных препаратов
и биологически активных соединений

Синтез и переработка полимеров
и композиций на их основе

Химия и технологии неорганических материалов

Математические методы и информационные
технологии в химии и химической технологии

6

2015

Том X

www.finechemtech.com



Fine Chemical Technologies

**Том 10, Номер 6
Ноябрь – Декабрь 2015**

Главный редактор:

Проф. А.К. Фролкова

Заместитель главного редактора:

Проф. В.В. Фомичев

Редакционная коллегия:

Чл.-корр. НАН РК З.С. Абишева (Казахстан)

Проф. С.П. Веревкин (Германия)

Проф. Д.В. Дробот (Россия)

Д.х.н. К.Ю. Жижин (Россия)

Проф. К.А. Кардона (Колумбия)

Чл.-корр. РАН О.И. Койфман (Россия)

Проф. В.Ф. Корнюшко (Россия)

Проф. Э.Т. Крутько (Беларусь)

Акад. РАН А.И. Мирошников (Россия)

Проф. Ю.П. Мирошников (Россия)

Акад. РАН А.М. Музафаров (Россия)

Акад. РАН И.А. Новаков (Россия)

Чл.-корр. РАН А.Н. Озерин (Россия)

Проф. Т. Пакканен (Финляндия)

Проф. А. Помбейро (Португалия)

Проф. Л.А. Серафимов (Россия)

Акад. РАН А.С. Сигов (Россия)

Проф. В.А. Тверской (Россия)

Проф. А.М. Тойкка (Россия)

Проф. А. Трохимчук (Польша)

Акад. РАН А.Ю. Цивадзе (Россия)

Акад. РАН В.И. Швец (Россия)

Ответственный секретарь:

Доц. О.В. Есипова

Редакция:

Проф. И.М. Агаянц

Л.Г. Семерня

Г.Д. Середина

Адрес редакции:

119571, г. Москва,

пр. Вернадского, 86, оф. Л-119

тел.: +7(495) 246-05-55 (#2-88)

e-mail: vestnik@mitht.ru

Учредитель и издатель:

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский технологический университет»

Издается с февраля 2006 года

(прежнее название «Вестник МИТХТ»)

Выходит один раз в два месяца

Editor-in-Chief:

Prof. A.K. Frolkova

Deputy Editor-in-Chief:

Prof. V.V. Fomichev

Editorial Board:

Corr. Member of NAS RK Z.S. Abisheva (Kazakhstan)

Prof. S.P. Verevkin (Germany)

Prof. D.V. Drobot (Russia)

Dr. K.Yu. Zhizhin (Russia)

Prof. C.A. Cardona (Columbia)

Corr. Member of RAS O.I. Koifman (Russia)

Prof. V.F. Kornushko (Russia)

Prof. E.T. Krut'ko (Belarus)

Acad. of RAS A.I. Miroshnikov (Russia)

Prof. Yu.P. Miroshnikov (Russia)

Acad. of RAS A.M. Muzafarov (Russia)

Acad. of RAS I.A. Novakov (Russia)

Corr. Member of RAS A.N. Ozerin (Russia)

Prof. T. Pakkanen (Finland)

Prof. A. Pombeiro (Portugal)

Prof. L.A. Serafimov (Russia)

Acad. of RAS A.S. Sigov (Russia)

Prof. V.A. Tverskoy (Russia)

Prof. A.M. Toikka (Russia)

Prof. A. Trochimeczuk (Poland)

Acad. of RAS A.Yu. Tsivadze (Russia)

Acad. of RAS V.I. Shvets (Russia)

Executive Editor:

O.V. Esipova

Editorial:

Prof. I.M. Agayants

L.G. Semernya

G.D. Seredina

Address:

Vernadskogo pr., 86,

Moscow, 119571 Russia

phone: +7(495) 246-05-55 (#2-88)

e-mail: vestnik@mitht.ru

Founder and Publisher:

Federal State Budget Educational Institution
of Higher Education

«Moscow Technological University

Published from February 2006

(former name is «Vestnik MITHT»)

Six times per year

www.finechemtech.com

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Научно-технический журнал

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

Химия и технология неорганических материалов

Кузьмичёва Г.М.
Наноразмерные системы с оксидами
титана(IV). Получение. Характеризация.
Свойства 5

*Мирофьянченко А.Е., Кашуба А.С.,
Пряникова Е.В., Яковлева Н.И., Арбенина В.В.*
Использование методов микроскопии
высокого разрешения для изучения
морфологии поверхности
полупроводниковых материалов 37

Теоретические основы химической технологии

Алексеев Б.В., Овчинникова И.В.
Взаимодействие излучения
с гравитационным полем 44

Захаров М.К., Швец А.А., Бойчук А.А.
Расчет минимального флегмового числа
при ректификации некоторых реальных
бинарных смесей 53

*Козлов А.А., Абдуллаев С.Д., Грицкова И.А.,
Иванов А.В., Флид В.Р., Корешикова А.Н.*
Механизм спектральных сдвигов
в материалах химических сенсоров
на основе фотонных кристаллов 58

*Носов Г.А., Попов Д.А., Бельская В.И., Яков-
лев Д.С., Кайралиева Т.Г., Жильцов В.С.*
Анализ возможностей использования
тепловых насосов при проведении
вакуум-выпарной кристаллизации 64

Светлов Ю.В., Никифоров Ю.Б.
Эффективная теплопроводность
и внутренняя поверхность переноса
пористых и волокнистых структур
на примере пищевых материалов 71

Chemistry and Technology of Inorganic Materials

Kuzmicheva G.M.
Nanosized phases with titanium(IV) oxides.
Preparation. Characterization. Properties 5

*Mirofyanchenko A.E., Kashuba A.S.,
Pryanikova E.V., Yakovleva N.I.,
Arbenina V.V.*
High-resolution microscopy methods
for semiconductors surface morphology
investigation 37

Theoretical Bases of Chemical Technology

Alexeev B.V., Ovchinnikova I.V.
The interaction of radiation
with the gravitational field 44

Zakharov M.K., Shvets A.A., Boichuk A.A.
Calculation of the minimum reflux ratio
for various cases of rectification of binary
mixtures 53

*Kozlov A.A., Abdullaev S.D., Gritskova I.A.,
Ivanov A.V., Flid V.R., Koreshkova A.N.*
Spectral shift formation mechanisms
in chemical sensor materials based
on photonic crystals 58

*Nosov G.A., Popov D.A., Belskaya V.I.,
Yakovlev D.S., Kayralieva T.G., Zhiltsov V.S.*
The analysis of possibilities of using heat
pumps for vacuum-evaporating crystallization 64

Svetlov Yu.V., Nikiforov Yu.B.
Effective thermal conductivity and inner transfer
surface of porous and fibrous materials by the
example of foodstuffs 71

Химия и технология органических веществ

*Александров А.Ю., Сафронов С.П.,
Красных Е.Л., Леванова С.В.* 79
Индексы удерживания сложных эфиров жир-
ных кислот и линейных спиртов C1-C4

*Туркeltaуб Г.Н., Смирнова Е.А.,
Чернышев Е.А.* 83
Анализ полиметилфенилсилоксановой
жидкости ПФМС-5 методом ВЭЖХ

Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений

Носикова Л.А., Кочетов А.Н. 88
Анализ дифенакума в родентицидных
композициях содержащих производные
куматетрапила

Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе

Комаров В.М., Жижимов Д.А. 96
Влияние фракционного состава
минерального наполнителя на механические
свойства блок-сополимеров

Chemistry and Technology of Organic Substances

*Aleksandrov A. Yu., Safronov S. P.,
Krasnykh E. L., Levanova S. V.* 79
Retention indices of esters of fatty acids
and C1–C4 alcohols

*Turkeltaub G. N., Smirnova E. A.,
Chernyshev E. A.* 83
Analysis of polysiloxane fluid PFMS-5
by HPLC

Chemistry and Technology of Medicinal Compounds and Biologically Active Substances

Nosikova L. A., Kochetov A. N. 88
Analysis of difenacoum in rodenticide
compositions containing coumatetralyl
derivatives

Synthesis and Processing of Polymeric Composites

Komarov V. M., Zhizhimov D. A. 96
Influence of the particle size distribution
of a mineral filler on the physico-mechanical
properties of block copolymers

НАНОРАЗМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ С ОКСИДАМИ ТИТАНА(IV). ПОЛУЧЕНИЕ. ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ. СВОЙСТВА

Г.М. Кузьмичёва[@]

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра материаловедения и технологии функциональных материалов и структур,
Москва, 119571 Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: galina_kuzmicheva@list.ru

Рассмотрены состояния твердого тела (кристаллическое, паракристаллическое, нанокристаллическое, аморфное), особенности нанообъектов, их размерная иерархия и специфика свойств. Обоснован выбор методов изучения состава и характеристик субструктуры и микроструктуры наноразмерных веществ, главным из которых является рентгенографический с проявлениями специфических эффектов на дифракционной картине. На примере образцов со структурами анатаза и η -фазы, полученными сульфатным методом, продемонстрированы результаты применения комплекса методов (электронная микроскопия сканирующая и просвечивающая высокого разрешения, широкоугольная и малоугольная рентгенография, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, дифференциально-сканирующая калориметрия, низкотемпературная адсорбция азота, колебательная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния света) для определения состава наночастиц и их функциональных характеристик. Показана связь ряда характеристик и условий получения образцов с параметрами адсорбционных и фотокаталитических свойств.

Ключевые слова: нанообъекты, оксид титана(IV), анатаз, η -фаза, сульфатный метод, состав, строение, адсорбция, фотокатализ.

NANOSIZED PHASES WITH TITANIUM(IV) OXIDES. PREPARATION. CHARACTERISATION. PROPERTIES

G.M. Kuzmicheva[@]

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

[@] Corresponding author e-mail: galina_kuzmicheva@list.ru

The solid state of samples (crystal, paracrystal, nanocrystal, amorphous), the main features of nanoobjects, their dimensional hierarchy and peculiarities of properties are considered. The main methods of studying the composition, substructure and microstructure characteristics of nanosized compounds are proved. The basic method is X-ray study with specific effects on a diffraction picture. By the example of samples with anatase and η -phase structures obtained by the sulfate method the results of a complex of techniques (wide-angle and small-angle X-ray diffraction, synchrotron radiation, low temperature absorption of nitrogen, IR-spectroscopy, Raman spectroscopy) for the determination of the composition and structure of nanoparticles and their functional characteristics are shown. A relationship of some characteristics and preparation conditions of samples with parameters of the adsorption and photocatalytic properties is found.

Keywords: nanoobjects, titanium(IV) oxides, anatase, η -phase, sulfate method, composition, structure, adsorption, photocatalysis.

Введение

Создание материалов с принципиально новыми характеристиками неразрывно связано с получением наноразмерных систем. Это стало возможным благодаря:

➤ разработке целого ряда новых методов, позволяющих синтезировать наноразмерные структуры со свойствами, регулируемые на атомно-молекулярном уровне и не достижимыми для структурно-однородных материалов;

- усовершенствованию или адаптации к данным объектам известных методов и разработанных методик исследования;
- разработке программного обеспечения.

Чтобы управлять свойствами материалов с нано-объектами, необходимо выявить различные факторы (синтетические, структурные, морфологические), оказывающие влияние на их характеристики и конкретные параметры свойств. Для этого, в первую очередь, надо понять особенности нанокристаллического состояния, его место среди других состояний твердого тела, рассмотреть характеристики нанообъекта (состав образца и фаз, из которых он состоит, кристаллическую и микро-структуру нанофазы, состав поверхности), основные методы и методики исследования (прежде всего, рентгенографические), возможные корреляции. Указанные положения рассмотрены на примере модификаций наноразмерного оксида титана(IV), полученных модифицированным сульфатным методом, в связи с широким спектром их применения в таких важных областях, как энергетика и защита окружающей среды [1–7] и перспектив применения в микробиологии, нанобиотехнологии, фундаментальной медицине. Так, одним из актуальных направлений является создание лекарственных средств нового поколения с функциональными наночастицами TiO_2 для лечения вирусных, онкологических и/или наследственных заболеваний [1]. Известны работы, посвященные изучению бактерицидного эффекта нано- TiO_2 по отношению к различным патогенным бактериям [1] и дезинфекции воды [6]. Наноразмерный диоксид титана находит широкое применение или перспективен: в водородной энергетике [8], производстве солнечных батарей [3], косметических препаратов [1], фотокатализе [2, 4, 5, 7], оптике, микроэлектронике [9].

Цель настоящей работы – систематизация и анализ результатов исследований, выполненных за период 2008–2015 гг. и вновь полученных, по наноразмерным системам с диоксидом титана со структурами анатаза и η -фазы и их интерпретация с использованием комплекса методов и известных теоретических положений.

Прежде, чем приступить к описанию методов исследования с обоснованием их выбора и полученных результатов исследования оксидов титана(IV) (*третий и четвертый разделы*), необходимо показать специфику веществ с нанокристаллическим состоянием, определить его место среди других конденсированных состояний твердого тела (прежде всего, сравнить с кристаллическим), понять происхождение и условные области формирования ближнего и организации дальнего порядка (*первый раздел*), знать размерные уровни объектов и связанные с ними методы изучения, главным образом, дифракционных, а отсюда, объяснить наблюдаемые эффекты на дифракционной картине наноразмерных объектов (*второй раздел*).

1. Основные конденсированные состояния твердого тела. Особенности нанокристаллического состояния

В Природе существует два предельных состояния материи – хаос и идеальный кристалл. Для перехода от хаоса к идеальному кристаллу необходимо внести два ограничения [10]:

1. *Дискретность* – кратчайшее расстояние между точками системы – должно быть больше или равно некоторому фиксированному расстоянию r (r – радиус дискретности).

2. *Покрывание* – расстояние от любой точки пространства до ближайшей к ней точки системы должно быть меньше или равно некоторому фиксированному расстоянию R (R – радиус покрытия).

Эти два условия обеспечивают довольно равномерное распределение точек в пространстве: первое требование не позволяет точкам системы располагаться слишком густо, а второе – слишком редко. Любое атомное образование (кристалл, аморфное вещество, жидкость, газ) удовлетворяет этим двум требованиям и характеризуют систему Б. Делоне [10]. Система Б. Делоне называется локально-правильной, если каждая точка этой системы равно окружена другими точками в сфере радиуса $2R$, и правильной (периодичность является следствием правильности), если каждая ее точка равно окружена всеми другими точками данной системы, т.е. между любыми двумя точками существует преобразование симметрии, переводящее эти точки друг в друга и всю систему в себя. Таким образом, кристаллическая структура, описывающая внутреннее строение кристаллических объектов, характеризуется периодичностью и симметрией.

В зависимости от интервала R можно ограничить области систем с разной упорядоченностью:

1. Щель между хаосом и идеальными кристаллами $< 2R$.

2. В интервале $2R \div 4R$ образуются дефектные кристаллические структуры.

3. Для роста идеального кристалла достаточно, чтобы какой-то сорт атомов окружался одинаково для двумерного пространства в круге радиусом $4R$ (теорема М. Штогринга) [10] и, вероятно, в сфере радиусом $6R$ – для трехмерного пространства.

Эти условия позволяют понять суть ближнего и дальнего порядка и их границы в интервале значений R .

Кристаллические вещества имеют следующие особенности:

1) Кристаллические структуры таких веществ представляют собой системы с «дальним порядком» (рис. 1).

Дальний порядок – закономерное расположение материальных частиц (атомов, ионов, молекул) в кристаллической структуре вещества на неограниченно

больших расстояниях (приближение бесконечного континуума), но ограниченного размером самого кристалла, что обусловлено трансляционной симметрией пространственной решетки. Наличие трансляционной

симметрии является принципиально важным признаком кристаллической структуры, основными элементами которой являются координаты атомов материальных частиц.

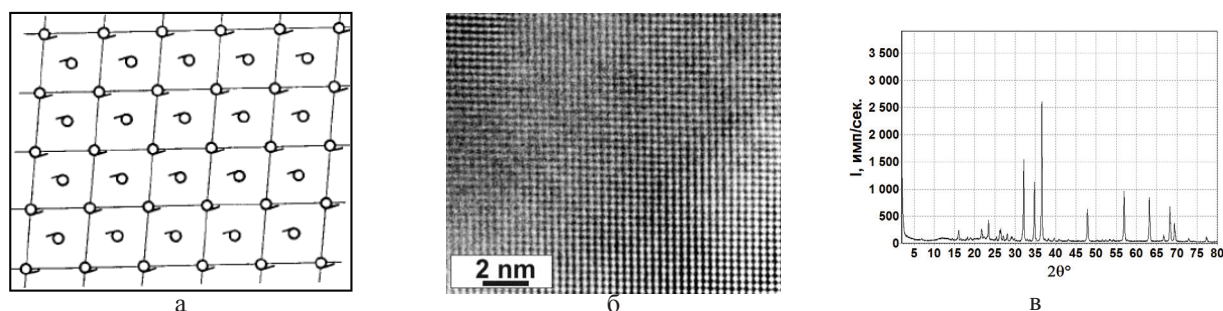


Рис. 1. Кристаллическое состояние: схематическое описание (а), фотография микроструктуры (б), дифрактограмма (в).

2) Кристаллическое состояние – *термодинамически равновесное* состояние твердого тела, т.е. при определенном давлении и конкретной температуре образуется одна единственная кристаллическая структура, характеризующаяся минимальной энергией, что открывает возможность ее расчета и прогноза. При изменении термодинамических и кинетических (ростовых) условий меняется строение кристаллического объекта (при сохранении состава), наблюдается полиморфный переход, т.е. имеет место переход к другой структуре кристалла.

3) Кристаллы анизотропны, т.е. они имеют разные свойства в симметрично-неэквивалентных направлениях.

Кроме твердых тел, имеющих кристаллическое строение, существуют объекты с некристаллическим строением – *аморфные вещества*. Основные признаки аморфного состояния:

1) Аморфные вещества не имеют дальнего порядка, но в то же время им присущ *статистический ближний порядок* (рис. 2).

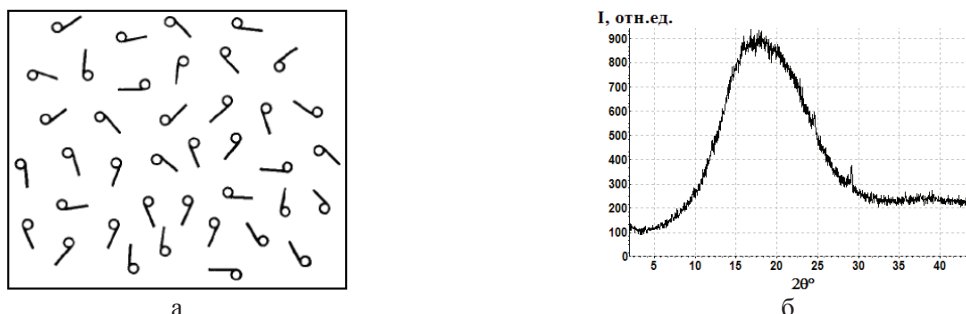


Рис. 2. Аморфное состояние: схематическое описание (а), дифрактограмма (б).

Ближний порядок – закономерное расположение соседних частиц вещества (атомов, ионов, молекул) на расстояниях, сравнимых с размерами самих частиц.

Расположение атомов вокруг выбранного атома можно охарактеризовать функцией радиального распределения атомной плотности (РРА):

$$w(r) = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (1)$$

где ρ – объемная концентрация атомных пар с характерным межатомным расстоянием r , которая прямо задает число атомов в сферической оболочке толщиной dr , расположенной на расстоянии r от данного атома.

Координационное число ν – число ближайших соседей, выражается как

$$\nu = \int w(r) dr \quad (2)$$

В статистических рамках ближнего порядка взаимные конфигурации атомов в аморфных веществах могут быть в какой-то мере постоянными и в некоторых случаях – близкими к таковым в кристаллической структуре. Структурными характеристиками подобных объектов являются *межатомные расстояния* r .

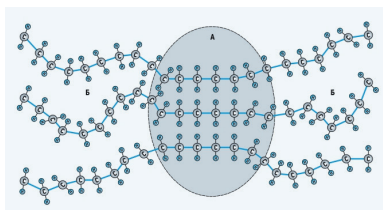
2) Аморфное состояние – термодинамически неравновесное состояние, оно возникает в результате кинетических факторов и может переходить в равновесную кристаллическую структуру за счет диффузионных тепловых смещений атомов, которые очень велики и часто практически бесконечны.

3) Аморфные вещества статистически изотроп-

ны (с макроскопической точки зрения).

Между объектами с предельными состояниями – кристаллическим и аморфным – находятся *паракристаллические и нанокристаллические вещества*.

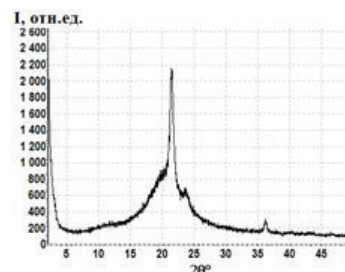
Паракристаллические вещества – твердые тела, для которых строгая кристаллическая упорядоченность нарушается постепенно, периодичность существует, но приблизительно, и зависит она от ха-



а

рактера упорядоченности и симметрии. Основные особенности паракристаллического состояния, к которым относятся полимеры, следующие:

1) Существуют различные типы упорядоченности от кристаллических структур (<100% «упорядоченности») до аморфных (~100% «неупорядоченности») с промежуточными вариантами для одних и тех же объектов (рис. 3).



б

Рис. 3. Паракристаллическое состояние: схематическое описание (а), дифрактограмма (б).

Наряду с равновесными кристаллическими структурами, в полимерных веществах наблюдаются разнообразные типы упорядоченности, причем упорядоченность ниже, чем в кристаллах, но более высокая, чем в аморфных веществах (рис. 3).

2) Полимеры могут быть анизотропны.

У объектов с *нанокристаллическим состоянием* (нанобъекты) дальний порядок нарушается скачкообразно, утрачивается на границе нанокристалла или нанокристаллического блока. С особенностями нанокристаллического состояния связаны методы (методики) характеристики нанобъектов и особенности свойств [11–29]:

1) Нанобъекты имеют размеры хотя бы по одному измерению в нанометровом диапазоне (1–100 нм).

Верхний предел наночастицы размерной шкалы совпадает, по всей видимости, с размером начала проявления наноразмерных эффектов, для которого $N \leq N^*$ по крайней мере в одном измерении (N^* – критический размер, ниже которого измеряемое свойство начинает зависеть от размера N). При $N \leq N^*$ доля вклада поверхностных атомов в свойства становится существенной и будет продолжать расти с дальнейшим уменьшением N . Для одного материала она может значительно варьироваться в зависимости от того, какая из критических размерных характеристик физических явлений определяет данное свойство: свободный пробег электронов или фононов, длина волны де Бройля, длина диффузии, глубина проникновения внешнего электромагнитного поля или акустических волн и пр.

Нижний предел размера нанобъекта непосредственно вытекает из физической сущности определения нанобъекта, так как большинство эффектов понижения размерности являются эффектами квантового ограничения, или явлениями резонансной

природы. Они наблюдаются при совпадении характерных длин эффекта и размеров объекта, т. е. не только для $N \leq N^*$, но и при $N^{**} \leq N \leq N^*$. При этом очевидно, что величина N^{**} может варьироваться для разных явлений, но должна превышать размеры атомов.

2) Наличие кристаллической структуры, описываемой пространственной решеткой аналогично кристаллам, но в силу малых размеров (1–100 нм) нанокристаллы нельзя рассматривать в приближении бесконечного континуума: *они имеют дальний порядок как кристалл, но ограниченный намного меньшими границами*.

3) В простейшем случае нанобъект содержит два компонента, различающих по структуре: упорядоченные зерна (нанокристаллиты) размером $\sim 5 \div \sim 20$ нм и межкристаллитные границы до ~ 1.0 нм. На рис. 4 представлена простейшая двумерная модель наноструктуры с нанокристаллитами разного размера (рис. 4а) и ориентации и экспериментальная реализация нанокристаллического состояния (рис. 4б, в).

Присутствие межблочных границ и их строение с шириной 2–3 монослоя (для изолированных наночастиц – структура поверхности), которое в большей или меньшей степени отличается от строения кристаллических блоков, характеризуется собственным ближним порядком (рис. 4а) и резко отличается от свойств соответствующего компактного материала. Таким образом, *наночастицы построены по типу «ядро-оболочка»*. Ширина границ раздела, определенная разными методами на различных нанокристаллических материалах, составляет от 0.4 до 1.0 нм [11]. Атомная плотность межфазных границ на 20 ÷ 40% меньше плотности нанокристаллитов, что, вероятно, является результатом несоответствия структур различных нанокристаллитов, развернутых хаотично друг относительно друга (рис. 4а). Границы наноча-

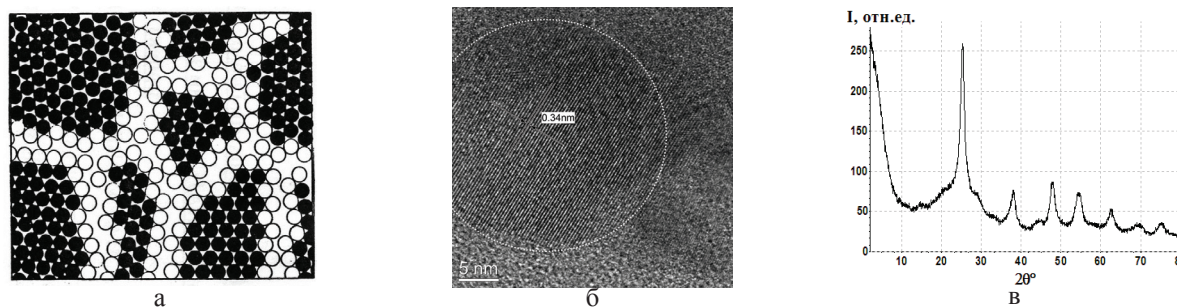


Рис. 4. Нанокристаллическое состояние: схематическое описание – двумерная модель: черная область – нанокристаллы, светлая область – межфазные границы (а) [11], фотография микроструктуры [28] (б), дифрактограмма (в).

стиц ответственны за аномалии ряда свойств (например, механических, пластических), однако природа границ раздела нанокристаллов продолжает оставаться темой дискуссий.

4) Свойства веществ зависят не только от размера структурного элемента, но и от способа его до-

стижения. На рис. 5 представлена дифрактограмма образца с измельченными до наноразмерного уровня кристаллами (наноразмер достигнут по методу «сверху-вниз») (рис. 5а) и того же образца с наночастицами, полученными по методу «снизу-вверх» (рис. 5б).

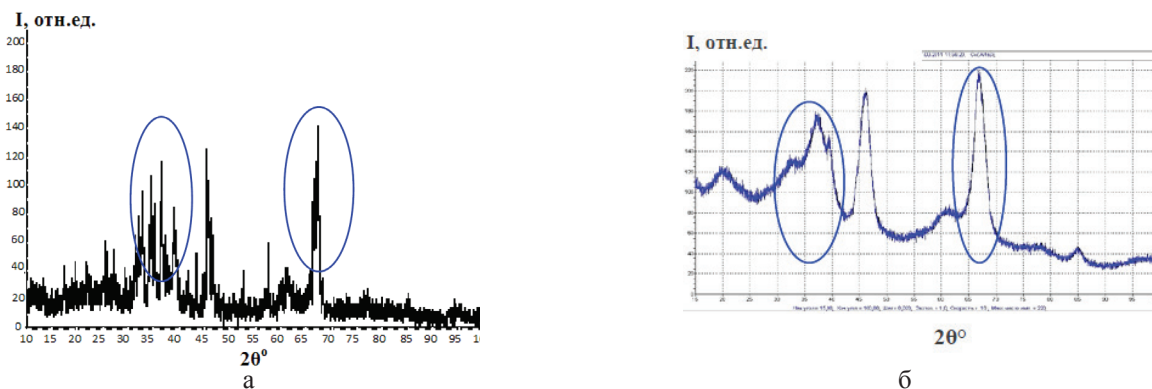


Рис. 5. Дифрактограммы образца, размельченного до наноразмера (а) и полученного в наноразмерном состоянии (б).

Сопоставление дифрактограмм на рис. 5 указывает на принципиальную разницу образцов: на дифрактограмме образца, представленной на рис. 5а, присутствует ряд дискретных дифракционных отражений, рассеянных от серии кристаллов нанометрового размера, которые на рис. 5б в том же интервале углов, отмеченном овалом, имеют отдельные (или один) уширенные дифракционные пики от нанокристаллов с межкристаллитными границами. Эта разница в состояниях твердого тела, естественно, должно приводить к существенно разным свойствам рассмотренных объектов. Именно проявление размерного эффекта, достигнутого при синтезе наночастиц, является характерной особенностью наноматериалов и является предметом систематических исследований.

5) На границе периодического потенциала, создаваемого кристаллической структурой, наблюдается два типа краевых эффектов: уменьшение координационного числа атомов (ν) и возникновение поверхностного потенциального барьера. Уменьшение координационного числа атомов на поверхно-

сти наночастицы должно приводить к появлению локально-избыточной (или недостаточной) электронной плотности и, отсюда, к сокращению длин связи (r) с другими атомами: $\nu \sim r$. Как следствие, уменьшаются параметры элементарной ячейки, что является энергетически выгодным, и существенно уменьшается удельная поверхностная энергия системы. Силы взаимодействия между частицами в объеме не скомпенсированы на его поверхности, поэтому атомы на поверхности находятся в особых условиях, т.е. свойства этих «поверхностных» атомов со свободными связями отличаются от свойств этих же атомов с замкнутыми связями в объеме. Заметим, что с уменьшением размера кристаллита отношение свободных связей к замкнутым становится больше. В результате в приповерхностном слое возникают сильные искажения кристаллической структуры и даже может происходить смена структуры нанопазы (полиморфный переход).

6) Уменьшение размера наночастиц может сопровождаться появлением новых наноразмерных фаз, не

имеющих аналогов среди объемных образцов, и фазовыми превращениями (в большинстве случаев низкосимметричные нанофазы переходят в высокосимметричные), т.е. размер частиц можно рассматривать как своеобразный эквивалент температуры, и в этом случае значение потенциала Гиббса будет отличаться от стандартных значений массивной фазы. Характер зависимости $G=f(L)$ означает, что из-за существования минимума при $L_{кр}$ рост кристаллитов в интервале $L < L_{кр}$ становится термодинамически невыгодным. Для каждого вещества существует критический размер кристаллита, ниже которого термодинамически стабильной становится другая фаза. Размерная зависимость среднего межатомного расстояния ($\Delta a/a$) можно выразить соотношением [19]:

$$\frac{\Delta a}{a} = \left(\Delta d - \frac{2\gamma k_T}{3} \right) / r, \quad (3)$$

$$\bar{\gamma} = \sigma + A \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A} \right)_T, \quad (4)$$

где Δd – среднее изменение межплоскостного расстояния; $\bar{\gamma}$ – поверхностное натяжение; σ – плотность свободной поверхностной энергии; k_T – изотермическая сжимаемость; A – площадь поверхности.

7) С изменением размеров наночастиц связан ряд их термодинамических свойств: концентрация вакансий в наночастицах повышается с уменьшением их размера, одновременно снижаются температура полиморфных превращений и температура плавления, возрастает сжимаемость и растворимость и т.д.

Таким образом, теоретические и экспериментальные исследования термодинамики малых частиц показывают, что размер нанобъектов является активной термодинамической переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы и ее реакционную способность. Обычные физико-химические представления, включающие понятия «состав – строение – условия получения – свойства», дополняются в этом случае терминами «размер», «самоорганизация», т.е. на первый план выходит размерный фактор.

2. Иерархия объектов разной размерности. Особенности дифракционной картины нанобъектов и их причины

Краткое рассмотрение особенностей различных состояний твердого тела в предыдущем разделе свидетельствует о том, что с понижением размерности системы должно наблюдаться резкое увеличение числа методов для полной (или относительно полной) характеристики объектов [21, 28]. Если в случае кристаллических веществ для полного определения состава и строения необходимо и достаточно применение только дифракционных методов (рентгено-

графия, нейтронография, электронография), то для других состояний твердого тела необходимо использование комплекса методов, хотя дифракционные методы и методики весьма актуальны и первоочередны.

В табл. 1 представлена классификация объектов разной размерности.

Таблица 1. Классификация объектов разной размерности

Виды объектов	Размерность
Макрообъект	>1 мм
Микрообъект	1–1000 мкм (103–106 нм)
Нанобъект, или наночастица (<i>N</i>) (рис. 6а): Кристаллит (<i>L</i>) Область когерентного рассеяния (<i>D</i>)	1–100 нм <50 нм
Аморфный объект	< 2 нм

Следует отметить, что с уменьшением размера частиц понятие фазы выражено менее четко: границы между гомогенной и гетерогенной фазами, между аморфными и нанокристаллическими состояниями определить трудно (табл. 1). Так, если размеры наноструктур очень малы (≤ 1 нм), то дифракционная картина аналогична аморфному объекту (рис. 2в), так как в системе отсутствует дальний (относительно) порядок, хотя аморфная фаза может и отсутствовать.

Нанобъект, или наночастица, состоит из структурных блоков (кристаллитов и/или областей когерентного рассеяния) специфического состава и структуры с контролируемым размером, формой и функциональностью поверхности (рис. 6). Наночастицы размером менее 10 нм обладают избыточной энергией и высокой химической активностью, поэтому наблюдается взаимодействие между наночастицами, которое способствует созданию из них ансамблей (агломератов – *B* и агрегатов – *A*), представляющих наноструктуру. *Агломерат* (*B*) – ассоциат с сильными связями между наночастицами, а *агрегат* (*A*) – ассоциат со слабыми связями между наночастицами или между агломератами (рис. 6а)

Для определения размера нанобъектов, их строительных блоков и ассоциатов используются *прямые* и *косвенные* методы. Электронная микроскопия (сканирующая – СЭМ и просвечивающая – ПЭМ) является единственным *прямым методом* визуализации и дает информацию о внешней форме и размерах малых частиц (СЭМ), а также и внутреннем строении нанобъектов (ПЭМ). Однако надо учитывать, что это локальный метод, дающий представление о размерах нанобъектов только в поле наблюдения, которое может быть непредставительным и нехарактерным для всего образца.

К *косвенным методам* определения характеристик микроструктуры нанобъектов (удельная по-

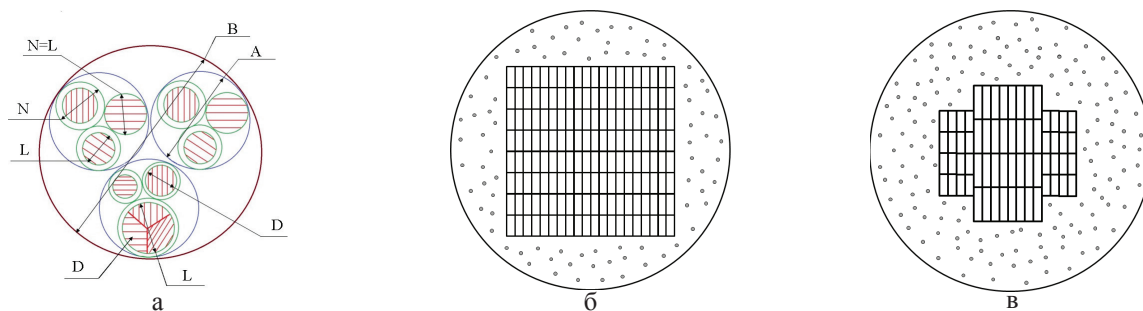


Рис. 6. Иерархия наноструктуры: D – область когерентного рассеяния; L – кристаллит; N – нанобъект (наночастица), A – агломерат, B – агрегат (а); схематическое строение нанобъекта (наночастицы) с $L = D$ (б) и с $L \neq D$ (в).

верхность, средний размер нанобъектов определенной формы и размеры пор) можно отнести метод низкотемпературной адсорбции азота и инертных газов. Но основным косвенным методом, наиболее простым, доступным, с хорошим инструментальным и программным обеспечением, является дифракционный, который позволяет определить фазовый состав образцов и состав фаз, параметры элементарной ячейки, кристаллическую структуру, смещения атомов (статические и динамические) из положения равновесия, а также изучить микроструктуру (иногда она называется субструктура, чтобы отличить от характеристик микроструктуры, определяемых другими методами). Данный метод является статистическим, с одной стороны, и, с другой стороны, появляются *эффекты на дифракционной картине*, связанные с особенностью нанокристаллического состояния:

1) Независимо от структуры частиц происходит плавное изменение дифракционного эффекта: с ростом размера частиц (>50 нм) особенности дифракционной картины проявляются более детально, причем наиболее ярко выраженные для размера частиц свыше 100 нм.

2) Уширение дифракционных пиков может быть недостаточным для определения точного положения как одиночных, так и перекрывающихся пиков.

3) Дифракционные пики могут располагаться при значениях 2θ , отличных от аналогичных значений у объемных веществ, причем с уменьшением размера кристаллитов наблюдается сдвиг отражений в сторону больших углов. Например, для наноразмерных металлов значение межатомных расстояний непрерывно снижается с уменьшением размера частиц и составляет 90% значения компактного металла для частиц размером 1 нм.

4) Формы пиков, их интенсивность и ширина могут отличаться от аналогичных характеристик у объемного вещества.

Увеличение ширины дифракционных пиков вызывается малыми размерами кристаллитов, микронапряжениями, химической неоднородностью

(вариация в составе твердого раствора), дефектами кристаллической структуры (дислокации, двойники, границы зерен), аморфизацией (уширение отдельных пиков) или частичной кристаллизацией (сужение отдельных пиков) наночастиц, анизотропией упорядоченности (дифракционные пики «острее» в тех направлениях, в которых объект более упорядочен, и «размыт», где упорядочение меньше). Из перечисленных причин, вызывающих уширение пиков, для проведения количественных или полуколичественных расчетов необходимо знать основную причину или причины. В противном случае результаты вычислений становятся некорректными.

Асимметрия дифракционных пиков связана с дефектами упаковки (при их малой концентрации), сегрегацией по составу, смесью нанопаз, дифракционные отражения которых перекрываются.

Изменение интенсивности пиков возможно двух видов:

- *уменьшение (увеличение) интенсивности дифракционного пика* может быть связано с тепловыми колебаниями атомов (изменение максимальной интенсивности и ширины пика), поверхностным напряжением, морфологией нанокристалла, точечными дефектами, направлениями роста (расширение или изменение соотношения интенсивностей отдельных отражений);

- *исчезновение и/или появление новых пиков* наблюдается при большой концентрации дефектов упаковки, наличии антифазных областей (появление и расширение дифракционных отражений сверхструктуры со своими hkl по сравнению с основными пиками основной фазы, которые не расширяются). На дифракционной картине могут появляться дополнительные размерно-зависящие особенности [30].

5) Для наночастиц плоской формы с толщиной пластин в 1–2 периода решетки некоторые пики могут полностью исчезнуть (эффект, не связанный с текстурированностью образца) [30].

6) Избыточная поверхностная энергия и неполная координация атомов на поверхности приводит к возникновению напряжений в нанокристалле, что

проявляется в сдвиге и уширении дифракционных пиков. Форма и размер кристаллитов может приводить к сдвигу дифракционных отражений.

7) По мере уменьшения размеров кристаллитов увеличивается вероятность образования дефектов всех видов (в частности, двумерных и трехмерных), что может явиться причиной несовпадения размеров ОКР (величина D) и кристаллитов (величина L).

Чтобы понять причины появления этих эффектов, необходимо обратиться к кристаллическому состоянию.

Для бесконечного, не имеющего дефектов, кристалла справедливы основные формулы структурного анализа (5) – (8) (см., напр., [21, 22, 27, 28]):

условие дифракции (закон Вульфа-Брэгга)

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (5)$$

где d_{hkl} – межплоскостное расстояние, θ – угол рассеяния, λ – длина волны, n – порядок отражения.

вектор обратной решетки

$$H = ha^* + kb^* + lc^* \quad (6)$$

h, k, l – целые числа, a^*, b^*, c^* – параметры обратной решетки.

интенсивность отражения для кристалла

$$I_{hkl} \sim \left[\frac{|F(H)|^2}{V_{яч}^2} \right] \quad (7)$$

где $V_{яч}$ – объем элементарной ячейки.

структурная амплитуда

$$F(H) = \sum f_j \exp \left[-B \frac{\sin \theta}{\lambda} \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \right] \quad (8)$$

где f_j – форм-фактор, или атомная амплитуда, B – температурный фактор, x, y, z – координаты атомов, которые могут быть определены или уточнены полнопрофильным методом Ритвелда.

Для нанокристаллов формулы (5) – (8) существенно меняются:

вектор дифракции

$$S = \xi a^* + \eta b^* + \zeta c^* \quad (9)$$

интенсивность отражения

$$I(S) \sim \left[\frac{|F(H)|^2}{V_{яч}^2} \right] \Lambda \quad (10)$$

$$\text{где } \Lambda = \frac{[\sin^2(N_1 \pi \xi) \sin^2(N_2 \pi \eta) \sin^2(N_3 \pi \zeta)]}{\sin^2(\pi \xi) \sin^2(\pi \eta) \sin^2(\pi \zeta)} \quad (11)$$

Λ – функция Лауэ,

ξ, η, ζ – непрерывные переменные, в отличие от целых h, k, l ; N_1, N_2, N_3 – элементарные ячейки вдоль координатных направлений.

Функция Лауэ имеет основные максимумы при целочисленных значениях h, k, l и дополнительные при ξ, η, ζ , т.е. наряду с брэгговским рассеянием происходит рассеяние рентгеновских лучей веществом в направлениях, для которых условие Брэгга - Вульфа не выполняется (диффузное рассеяние). Указанное обстоятельство объясняет разницу в дифракционных картинах образцов, представленных на рис. 5, приводящее к уширению дифракционных пиков (эффекты 1, 2, 4, 6).

Для нанокристалла согласно (9) – (11) *интенсивности рассеяния зависят от его размера* (эффект 4,5) а именно, числа элементарных ячеек N_1, N_2, N_3 в конкретном направлении, что приводит к отличной от нуля интенсивности рассеяния в некоторой области узлов обратной решетки hkl . Наносистемы в обратном пространстве представлены размытыми узлами обратной решетки, размытие которых быстро увеличивается по мере перехода к более дальним от начального узла: $F(S)$ при некоторых $|S_{\max}| = 1/R$ (R – средний радиус упорядоченности) обращается в нуль.

Дифракционный пик от нанокристаллического образца представляет собой суперпозицию дифракционных пиков всех наночастиц, находящихся в отражающем положении:

$$I(S) \sim \int \left[\frac{(\sin^2 \pi LS)}{L(\pi S)^2} \right] g(L) dL, \quad (12)$$

где L – размер кристаллитов, $g(L)$ – функция распределения кристаллитов по размерам. *Форма дифракционных пиков и их интенсивность* для совокупности очень маленьких кристаллитов должна зависеть от размеров кристаллитов и от распределения частиц по размерам (эффект 4).

Наноматериалы чаще всего представляют собой реорганизованные формы известных объемных материалов, т.е. имеют одинаковый с объемными аналогами состав и кристаллическую структуру, но рассмотренные выше особенности нанокристаллического состояния приводит и к новым эффектам.

3. Получение и характеризация наноразмерных систем с оксидами титана(IV) со структурами анатаза и η -фазой комплексом методов

3.1 Анатаз и η -модификация

Синтез. Из анализа литературных данных (см., напр., [1]) следует, что в качестве исходных реагентов

тов для получения наноразмерного диоксида титана используют, преимущественно, алкоксиды титана, тетрагидроксид титана и сульфат титанила. С точки зрения доступности, удобства и безопасности работы, наиболее целесообразным является использование сульфата титанила, который в отличие от других рассмотренных реагентов представляет собой твердое вещество, в малой степени подвергающееся гидролизу во влажном воздухе. При выборе метода синтеза важными критериями являются простота аппаратного оформления, не слишком большая длительность, экономичность и безопасность процесса. С этой точки зрения, наиболее приемлемым является гидротермальный синтез, в котором в качестве растворителя используется вода, а добавки представляют собой неорганические реагенты (кислоты, щелочи, соли). К преимуществам гидротермального сульфатного метода можно отнести доступность исходных реагентов, возможность получения однофазных полиморфов диоксида титана, невысокие требования к оборудованию, автоматике и квалификации персонала, а также легкая управляемость процессом и возможность продолжения процесса при остановке одной из стадий. Вышеперечисленное позволяет получать этим методом большое количество образцов с воспроизводимыми свойствами. Образцы с η -фазой синтезировали с использованием сульфата титанила [31], поэтому образцы с анатазом получали аналогично – гидротермальным сульфатным методом.

Кристаллическая структура. В литературе описано 12 полиморфов диоксида титана, полученных при нормальных условиях и в условиях высоких давлений и температур. Полиморфизм – одно из основных свойств вещества, заключающееся в приспособлении его структуры к изменяющимся внешним условиям, к которым можно отнести температуру, давление, различные виды полей (электрические, магнитные и др.), способ обработки объектов (тепловая, микроволновая, ультразвуковая), их продолжительность, т.е. термодинамические и кинетические факторы. В данном случае к внешним воздействиям относятся условия проведения сульфатного синтеза: состав и концентрация растворов исходного реагента, продолжительность и температура гидролиза, pH системы, вид коагулянта, температура и продолжительность коагуляции. Среди полиморфов диоксида титана есть метастабильные модификации (например, анатаз, β -TiO₂) и стабильные (например, рутил), имеющие и не имеющие областей гомогенности (например, Ti_{0,784}O₂ со структурой анатаза, Ti_{0,912}O₂ со структурой рутила), синтезированные в наноразмерном (прежде всего, анатаз, брукит, рутил, β -TiO₂) и в объемном виде. Новая модификация диоксида титана, названная η -TiO₂, синтезирована только в нано-

размерном виде [31].

На рис. 7 представлены для сравнения дифрактограммы нано-анатаза (рис. 7а) и поликристаллического анатаза (рис. 7б), а также η -модификации, снятой с использованием рентгеновского (рис. 7в) и синхротронного (рис. 7г) излучений. Заметим, что первый пик не удалось выявить в силу аппаратных ограничений.

Из табл. 2 и рис. 7а,б видно, что по сравнению с кристаллическим анатазом (пр. гр. $I4_1/amd$, $z=4$) (рис. 7б) для нанокристаллического анатаза (рис. 7а) наблюдаются меньше дифракционных отражений (пр. гр. $I4/mmm$, $z=4$) и уменьшение параметров элементарной ячейки (эффекты 1,3, раздел 2)

По всей вероятности, строение η -фазы можно описать как сверхструктуру к структуре анатаза с параметрами элементарной ячейки $a \sim a_0$, $c \sim 2c_0$ (a_0 и c_0 – параметры ячейки анатаза), причем метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) подтвердил параметр c [32].

Индексирование небольшого количества дифракционных отражений η -TiO₂ свидетельствует в пользу P -ячейки Бравэ и ограничивает возможные тетрагональные группы симметрии до $P4/mmm$ ($P4_2m$, $P4m2$, $P4mm$, $P422$), $P4_2m$, $P4_2$, но не исключает пространственные группы с ромбической сингонией.

Определить кристаллическую структуру η -фазы не представляется возможным, поскольку для нее наблюдается ограниченное число сильно размытых дифракционных отражений. Отсюда напрашивается вывод, что вместо формулы (7), которая справедлива для кристаллических объектов с функцией координат атомов, надо использовать формулу (1), применяемую в методе РРА для расчета межатомных расстояний. Тем не менее, появление характерного для η -фазы дифракционного пика при малых углах и примерно удвоенный параметр ячейки c по сравнению с анатазом (табл. 2) возможно только в случае квазислоистой структуры, которая получается при «вырезке» одного слоя координационных полиэдров TiO₆ из структуры анатаза (рис. 8а).

Моделирование кристаллической структуры η -фазы при условии корректных межатомных расстояний позволило выделить пр. гр. $Pmm2$ ромбической сингонии и разместить атомы по позициям этой группы симметрии. Согласно предложенной модели строения (рис. 8б), отдельные полиэдры титана становятся пятикоординированными, т.е. не исключается дефектность кристаллографических позиций структуры. Данные спектроскопии XAFS (EXAFS/XANES) действительно свидетельствуют о вариации межатомных расстояний в октаэдре TiO₆ и указывают на присутствие полиэдров TiO₅, что не наблюдается для структуры анатаза [33].

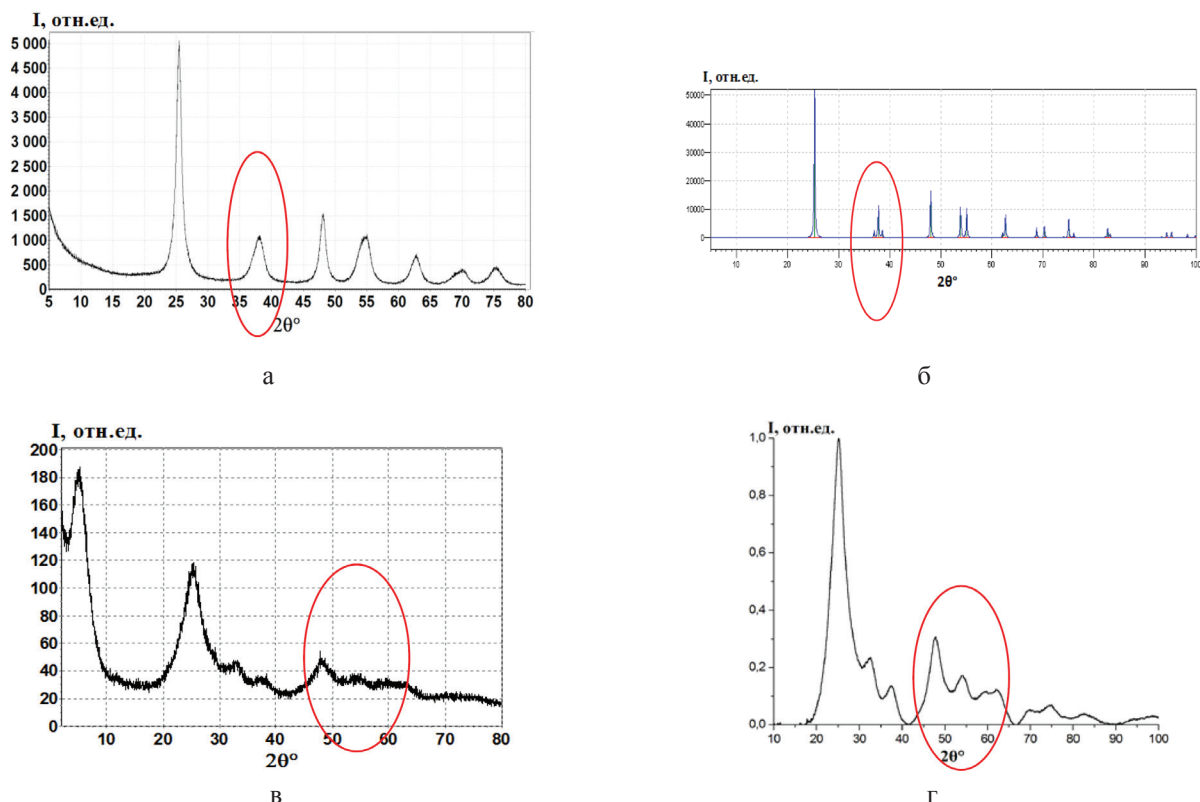


Рис. 7. Дифрактограммы нано-анатаза (рентгеновское излучение) (а) и кристаллического анатаза (б), η -модификации (рентгеновское излучение) (в) и η -модификации (рентгеновское синхротронное излучение) (г).

Таблица 2. Рентгенометрические данные для нано-анатаза, нано- η -модификации и анатаза

Нано η -модификация (обобщенные рентгенометрические данные)				Нано-анатаз				Анатаз (JCPDS 89-4921)			
$2\theta^\circ$	$d, \text{\AA}$	$I, \%$	hkl	$2\theta^\circ$	$d, \text{\AA}$	$I, \%$	hkl	$2\theta^\circ$	$d, \text{\AA}$	$I, \%$	hkl
$\sim 4.3 \div \sim 5.3$	$\sim 17 \div \sim 21^*$	100	001	-	-	-	-	-	-	-	-
25.30	3.52	40÷60	102	25.36	3.51	100	101	25.281	3.520	100	101
$\sim 30.50 \div \sim 33.05$	$\sim 2.70 \div \sim 2.93^*$	10÷20	007	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	36.946	2.431	10	103
37.85	2.375	~ 10	008	38.15	2.357	25	004	37.800	2.378	20	004
-	-	-	-	-	-	-	-	38.575	2.332	10	112
48.05	1.890	15÷25	020,	47.97	1.895	30	020	48.049	1.8920	35	020
54.15	1.692	~ 10	0 0 10	54.47	1.683	25	105	53.890	1.6999	20	105
-	-	-	1.0.10	-	-	-	-	55.060	1.6665	20	211
62.30	1.489	~ 10	-	62.30	1.489	15	123	62.119	1.4930	4	123
-	-	-	126	-	-	-	-	62.688	1.4808	14	204
Параметры ячейки, $\text{\AA}$: $a=3.778(6)$, $c=18.93(2)$ (* $d=17.36 \text{\AA}$, $2.710 \text{\AA}$)				Параметры ячейки, $\text{\AA}$: $a=3.785(7)$, $c=9.40(2)$				Параметры ячейки, $\text{\AA}$: $a=3.7844(6)$, $c=9.513(2)$			

Вид дифрактограммы наноразмерного анатаза (рис. 9а), полученной объединением ряда отражений, характерных для объемного анатаза (табл. 2, рис. 7б), совпадает с экспериментальной дифрактограммой (рис. 7а). Аналогично вид рассчитанной по предложенной модели структуры дифрактограммы наноразмерного η -TiO₂ (рис. 9б) не про-

тиворечит экспериментальной (рис. 7в).

Таким образом, кристаллохимическое моделирование строения наноразмерной η -фазы, основанное на понятии базисной структуры и производных от нее (см., напр., [34]), оказалось не только полезным, но и единственно возможным в данном случае.

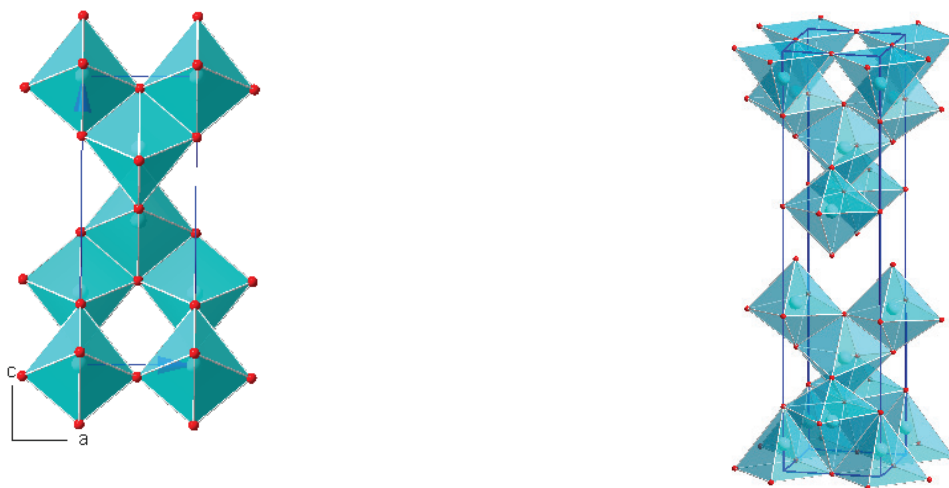


Рис. 8. Сочленение координационных полиэдров в структуре анатаза (а) и возможное – в структуре η -фазы (б).

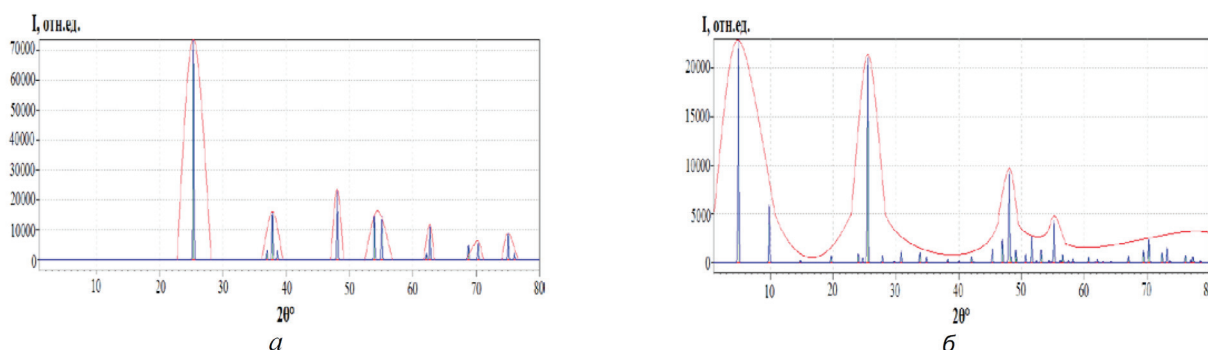


Рис. 9. Рассчитанные дифрактограммы анатаза (а) и η -фазы (б).

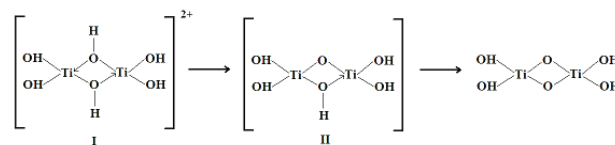
Состав образцов и состав фаз. В связи с тем, что подавляющее большинство отражений η -фазы и анатаза совпадают, возникает проблема их разделения и установления однофазности или двухфазности полученных образцов. В работе [31] отмечено, что отсутствие дифракционного рефлекса с $d \sim 2.4$ Å ($2\theta \sim 37^\circ$ для $\text{CuK}\alpha$) и асимметрия пика с $d \sim 3.5$ Å ($2\theta \sim 25^\circ$ для $\text{CuK}\alpha$) в сторону меньших углов говорит об однофазности образца с η -фазой. Асимметрия пика с $d \sim 3.5$ Å в сторону больших углов, наряду с появлением отражения с $d \sim 2.4$ Å, является признаком его двухфазности (анатаз + η -фаза).

Для теоретического анализа дифрактограмм двухфазных смесей и экспериментального определения количественного содержания анатаза и η -фазы в образце можно воспользоваться разработанной вспомогательной программой «Technol-1» [35], позволяющей получать линейную комбинацию исходных дифрактограмм однофазных образцов (заметим еще раз, что применение профильного анализа для количественного анализа образцов в данном случае не представляется возможным).

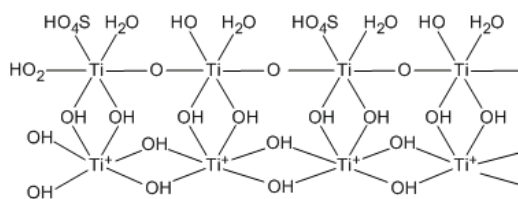
Следующая задача – определение состава η -фазы и получение ответа на вопрос: является ли эта фаза полиморфной модификацией анатаза?

При синтезе наноразмерных фаз оксида титана(IV)

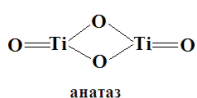
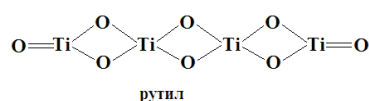
сульфатным способом [1] первой стадией является гидролиз $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (для получения η -фазы и анатаза) или $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (для получения анатаза). Известно [36], что титанил-ионы в водном растворе образуют гидроксокомплексы, в которых атомы титана связаны через оловые мостики, а при термическом гидролизе происходит переход оловых мостиков в оксо-связи.



Такой продукт гидролиза по брутто-составу примерно соответствует $\text{TiO}(\text{OH})_2$, и его называют метатитановой кислотой H_2TiO_3 . Это одна из возможных кислот общего состава $\text{H}_2\text{Ti}_x\text{O}_{2x+1}$ ($\text{Ti}_x\text{O}_{2x-1}(\text{OH})_2$), где $x=1$), которые могут содержать разное количество молекул воды: $\text{H}_2\text{Ti}_x\text{O}_{2x+1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ti}_x\text{O}_{2x-1}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Фактически, часть основных групп в полиионе может быть замещена на структурные группы, содержащие серу, образуя продукт полимеризации в виде цепей разной мерности, включающих группы OH^- , HSO_4^- и/или SO_4^{2-} и воду.



Необходимо отметить, что метатитановая кислота H_2TiO_3 и анатаз имеют одинаковый мотив строения, а рутил и анатаз отличаются количеством групп $\text{Ti}-\text{O}$. Отсюда следует, что в зависимости от x титановой кислоты $\text{H}_2\text{Ti}_x\text{O}_{2x+1}$ ($\text{Ti}_x\text{O}_{2x-1}(\text{OH})_2$) могут быть получены разные модификации оксида титана(IV) (например, при $x=3$ в процессе дегидратации образуется брукит) [31].



После окончания низкотемпературного ($<100^\circ\text{C}$) гидролиза разной длительности второй стадией является коагуляция образовавшихся продуктов водными растворами галогенидов (например, KCl), фильтрация осадка, промывка его водой (до отсутствия в промывных водах ионов титана(IV) и сульфат-ионов) и ацетоном, сушка в сушильном шкафу [37–40]. Гидратированный диоксид титана (ГДТ) – $\text{Ti}^{4+}\text{O}_{2-x/2}(\text{OH})_{1-x}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n\sim 1$) [31], который часто является примесной аморфной фазой на дифрактограммах образцов с анатазом и η -фазой

в случае их неоднородности, не содержит групп с серой, но они могут и частично замещать группы OH^- , образуя твердый раствор замещения. Эти гидратированные и аморфные оксиды титана(IV) иногда описываются как $\text{Ti}(\text{OH})_4$, H_2TiO_3 , H_4TiO_4 , однако в литературе нет доказательств корректности этих формул, так как состав фазы зависит от метода синтеза и условий сушки образцов, которые могут содержать разное количество молекул воды [31].

Согласно рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), в образцы с анатазом может входить до 11.53% SO_4^{2-} (группы SO_4^{2-} и HSO_4^- различить нельзя), а в образцы с η -фазой – до 20.53% SO_4^{2-} (дополнительно в образцах содержится малое количество неконтролируемых примесей и примесей от исходных реагентов), т.е. содержание серы больше в образце с η -фазой (здесь и в дальнейшем сравниваются образцы, изученные одной и той же методикой в рамках одного метода). Необходимо отметить, что содержание серы может быть существенно уменьшено тщательной промывкой образцов водой [31] (табл. 3).

Основные различия между образцами диоксида титана связаны со спектрами кислорода, которые входят в разные группировки (табл. 3).

Таблица 3. Спектральные характеристики поверхности образцов (по данным РФЭС)

Образец	Доля компонент в пиках образцов, %			
	Ti 2p3/2, эВ	O 1s, эВ	C 1s, эВ	S 2p, эВ
анатаз	459.2	530.8	288.7	В форме SO_4^{2-} *
	В форме TiO_2	Связь $\text{Ti}-\text{O}$ (20%)	CO_3^{2-} (8%)	
		532.4	284.8	
		Адсорбированные OH^- и CO_3^{2-} (79%)	Связь $\text{C}-\text{C}$ (68%)	
	(8 ат.% Ti)	(36 ат.% O)	285.8	
			Связь $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (23%)	(3.5 ат.% S)
			(52 ат.% C)	
η -фаза	459.1	530.4	288.4	В форме SO_4^{2-} *
	В форме TiO_2	Связь $\text{Ti}-\text{O}$ (45%)	CO_3^{2-} (4%)	
		532.0	284.8	
		Адсорбированные OH^- и CO_3^{2-} (54%)	Связь $\text{C}-\text{C}$ (96%)	
	(11 ат.% Ti)	(41 ат.% O)		(10 ат.% S)
			(36 ат.% C)	

*Группы SO_4^{2-} и HSO_4^- не различаются

Изучение образцов методом ИК–спектроскопии подтверждает присутствие в них сульфатных групп, кроме того, обнаруживаются гидроксильные группы и вода [41–47].

Полосы поглощения в ИК – спектрах в областях 2900–3600 см^{-1} и 1620–1680 см^{-1} отвечают валентным колебаниям протонов OH^- -групп, участвующих в образовании водородных связей, и деформационным

колебаниям молекул воды, соответственно. Между 1200 и 1010 см^{-1} наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний химически связанных с ионами титана(IV) сульфат-ионов (1200 см^{-1}) и деформационных колебаний $\text{Ti}-\text{O}-\text{H}$ (1110–1010 см^{-1}). В области 460–760 см^{-1} проявляются деформационные колебания групп $\text{Ti}\dots\text{OH}$ и валентные колебания октаэдров TiO_6 (ниже 600 см^{-1}).

Сравнение спектров анатаза и η -фазы (рис. 10) показывает, что интенсивность полос поглощения деформационных колебаний связей Ti–O–H (около 1050–1150 см^{-1}) и H–O–H (около 1600–1650 см^{-1}) в спектре с η -фазой больше, чем в спектре с анатазом. По-видимому, это обусловлено большим по сравнению с анатазом содержанием OH-групп на поверхности частиц с η -модифи-

кацией (рис. 10), что совпадает с данными [31].

Итак, на поверхности наночастиц оксида титана(IV) находятся группы OH, SO_4^{2-} (HSO_4^-) и молекулы воды, причем содержание этих ионов больше в образцах с η -фазой.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) подтверждено присутствие молекул воды в образцах с оксидами титана(IV) (рис. 11).

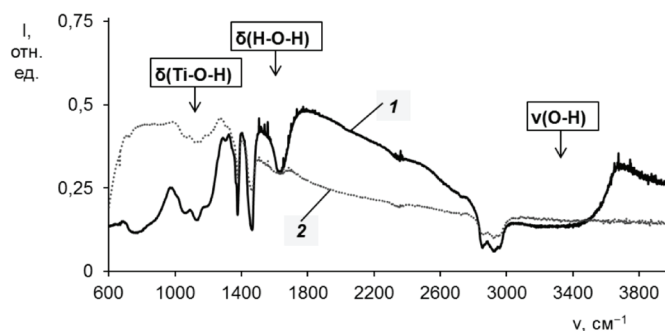


Рис. 10. ИК-спектры образцов, содержащих η -модификацию (1) и анатаз (2) [47].

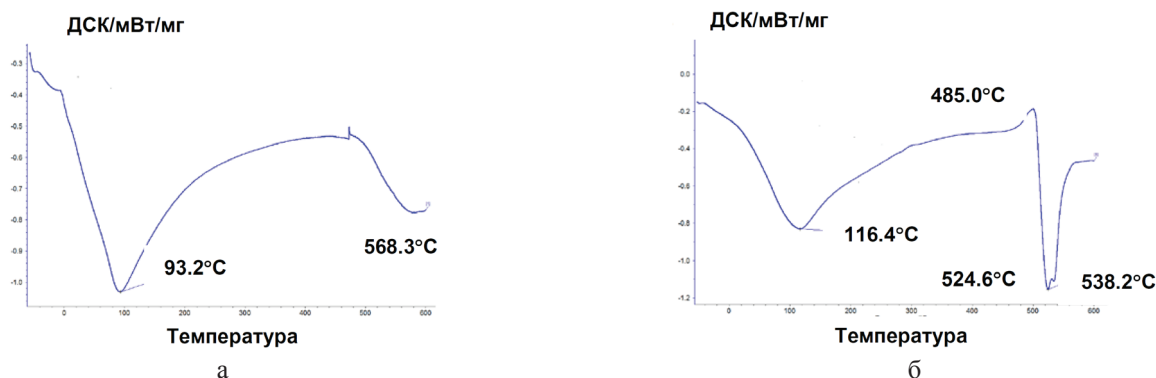


Рис. 11. Кривые ДСК для образцов с анатазом (а) и η -фазой (б).

Эндотермические эффекты при 93.2°C и 116.4°C (рис. 11а,б) отвечают за удаление адсорбированной воды из образца с анатазом и η -фазой, соответственно, а при 568.3°C (образец с анатазом), 524.6°C и 538.2°C (образец с η -фазой) идет процесс удаления хемосорбированных OH-групп и групп сульфатного компонента (рис. 11б). Разная температура и разная подынтегральная площадь эндотермических пиков при низких температурах свидетельствует о большем содержании внутримолекулярной воды в η -фазе и слабосвязанной – в анатазе [43]. Не исключено, что молекулы воды с размером ~ 3 Å могут находиться в каналах кристаллической структуры анатаза, имеющие те же размеры (рис. 8а), а также в каналах и межслоевом пространстве предполагаемой квазислоистой структуры η -фазы (рис. 8б). В пространстве между слоями O–O структуры η -фазы могут находиться и серусодержащие, связывающие атомы кислорода с образованием тетраэдра SO_4 . Экзотермический эффект при 485.0°C связан, по всей видимости, с кристаллизацией аморфного анатаза.

Данные ДСК полностью согласуются с дифрактограммами образцов после их термической обработки (рис. 12).

На дифрактограммах исходного образца с анатазом (рис. 12а-1) установлено присутствие очень малого количества фазы β - TiO_2 , судя по характерным дифракционным отражениям при $2\theta \sim 15^\circ$, $\sim 28^\circ$ и $\sim 45^\circ$ (JCPDS № 46-1238), а в образце с η -фазой (рис. 13б-1) наблюдается рефлекс при $2\theta \sim 11$ – 12° , ответственный за аморфный гидратированный диоксид титана (ГДТ). Данные образцы демонстрируют разное температурное поведение. Отжиг образцов с нано-анатазом (пр. гр. $I4/mmm$) в течение 1 ч при 160°C (рис. 12а) приводит к образованию аморфной фазы $\text{TiO}_{2-x/2}(\text{OH})_x$ с размытым пиком при $2\theta \sim 11^\circ$. В области средних температур ($>400^\circ\text{C}$) происходит кристаллизация анатаза: увеличивается число дифракционных отражений за счет расщепления размытых рефлексов (фазовый переход от пр.гр. $I4/mmm$ к пр. гр. $I4/amd$) (рис. 7а,б), а при 1000°C на дифрактограмме присутствуют только дифракционные отражения рутила ($a=4.593$, $c=2.959$ Å, пр. гр. $P4_2/mnm$; JCPDS № 89-4920). Следовательно, происходит полиморфный фазовый переход метастабильной модификации со структурой анатаза в стабильную модификацию со структурой рутила.

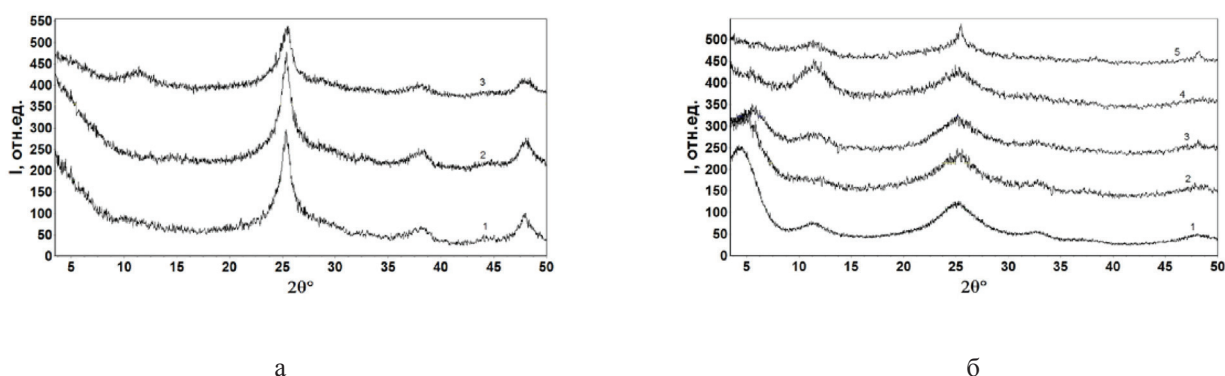


Рис. 12. Дифрактограммы образцов, содержащих диоксид титана со структурой анатаза (а) (исходный – 1, отожженный в течение 1 ч при 85°C – 2 и при 160°C – 3) и η -фазу (б) (исходный – 1, отожженный в течение 1 часа при 100°C – 2, 200°C – 3, 300°C – 4 и 400°C – 5).

Отжиг двухфазного образца (η -фаза + аморфный ГДК) (рис. 12б) приводит к уменьшению интенсивности и сдвигу в сторону больших углов характерного для η -фазы отражения при малых углах (от $d \sim 18$ Å к $d \sim 15$ Å), который затем исчезает при 400°C. При $\sim 100^\circ\text{C}$ исчезает дифракционное отражение, ответственное за ГДТ, при $\sim 200^\circ\text{C}$ появляется аморфная фаза $\text{TiO}_{2-x/2}(\text{OH})_x$, содержание которой увеличивается с увеличением температуры до 300°C, и из которой при дальнейшем отжиге ($\geq 400^\circ\text{C}$) начинает формироваться нано-анатаз. При 1000°C на дифрактограмме присутствует смесь двух фаз: анатаза ($\sim 80\%$) и рутила ($\sim 20\%$) [48].

Результаты изучения этого образца η -фазой методом ИК-спектроскопии подтверждают удаление воды при увеличении температуры отжига (рис. 13). Отсюда следует, что кристаллическая структура η -фазы стабилизируется молекулами воды (не исключено, что и группами SO_4^{2-}), которые находятся в межслоевом пространстве и способствуют образованию квазислоистой структуры с большим параметром ячейки c . Он уменьшается с уменьшением числа мо-

лекул воды (вероятно, и с уменьшением содержания групп SO_4^{2-}). Другими словами, строение η -фазы можно представить в виде интеркалата: слои из октаэдров TiO_6 (возможно, частично и TiO_5) со строением, близким к анатазу, между которыми располагаются молекулы воды, связанные с атомами кислорода из окружения титана водородными связями. Полученные результаты согласуются с данными для известных оксидов титана(IV): $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{Ti}_5\text{O}_9(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS № 44-0131) и $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Ti}_5\text{O}_9(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS № 44-0130) с параметрами ячейки $a=20.00$, $b=3.763$, $c=14.99$ Å, $\beta=124.01^\circ$ и $a=23.4$, $b=3.749$, $c=15.02$ Å, $\beta=117.16^\circ$, соответственно (пр. гр. $C2/m$); $\text{Ti}_4\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS № 38-0700) и $\text{Ti}_4\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS № 38-0699) с параметрами $a=16.20$, $b=3.74$, $c=12.09$ Å, $\beta=105.7^\circ$ и $a=19.88$, $b=3.735$, $c=12.029$ Å, $\beta=114.9^\circ$, соответственно. С другой стороны, известны фазы TiO_2 и $\text{Ti}_{0.98}\text{O}_{1.892}(\text{OH})_{0.108}$ (ISCD 80841) со структурой рутила с практически одинаковыми параметрами ячейки.

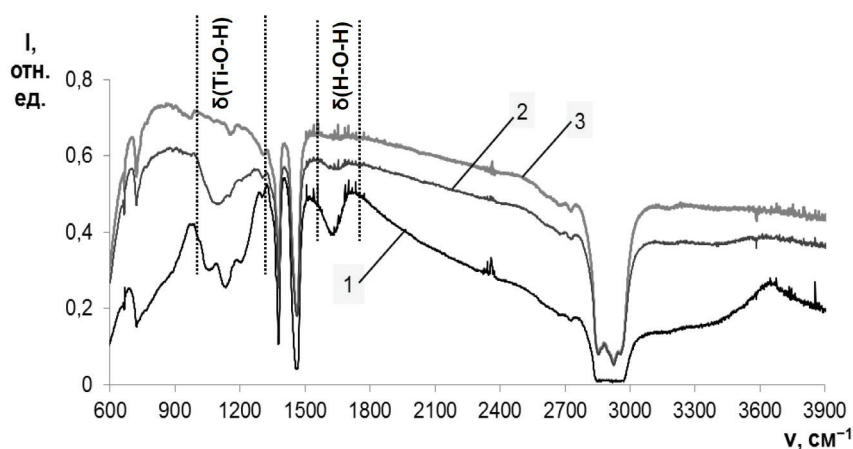


Рис. 13. ИК-спектры образца с η -фазой: без термической обработки (1), после отжига при 180°C (2) и при 1000°C (3).

Таким образом, составы образцов с анатазом и η -фазой по результатам исследований могут быть записаны в общем виде $[\text{TiO}_{2-x/2}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}]@(\text{OH}, \text{SO}_4, (\text{HSO}_4)_2, \text{H}_2\text{O})$ ($x \geq 0$). Каждая фаза (анатаз или η -фаза) содержит конкретное количество структурных групп и молекул воды, т.е. составы «ядра» наночастиц фазы, которая характеризуется кристаллической структурой (в квадратных скобках), и ее аморфной «оболочки» (в круглых скобках) разные. В работе [31] отмечено, что химическая формула синтезированной сульфатным способом η -фазы содержит некоторое количество серы (возможно, в виде SO_4^{2-}), которая в процессе промывания и нейтрализации образца замещается на гидроксильные группы, т.е. согласно предложенному описанию, должна образоваться фаза $[\text{TiO}_{2-x/2}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}]@(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$. Фактически аналогичный состав приписывается гидратированному оксиду титана(IV) – $\text{TiO}_{2-x/2}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [31], а также $\text{TiO}_{1.9}(\text{OH})_{0.2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с искаженной структурой анатаза, включающим OH^- и H_2O и часть OH^- на поверхности – $[\text{TiO}_{1.9}(\text{OH})_{0.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}]@(\text{OH})_{0.1}$ [49]. Группы OH^- могут быть частично замещены на сульфато-группы при использовании сульфатного способа получения. Необходимо отметить, что есть гидроксиды титана определенного состава (например, $[\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$), оксигидраты с группами OH^- (например, $[\text{TiO}_{2-x/2}(\text{OH})_x]$) и гидратированные оксиды, в которых отсутствует стехиометрическая связь воды в оксиде – ГДТ [49, 50].

Все эти данные позволяют выделить группу наноразмерных структур оксидов титана(IV) общего состава $\text{Ti}^{4+}\text{O}_{2-x/2}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x \geq 0$), со структурным мотивом анатаза (с $d \sim 3.5 \text{ \AA}$), с одной стороны, а, с другой стороны, дают возможность сделать заключение: η -фаза не полиморф TiO_2 , а псевдополиморф – сольват (гидрат) диоксида титана. Фазы $\text{TiO}_{2-x/2}(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с одинаковыми значениями x и n ($x \geq 0$) могут, в свою очередь, образовывать свои полиморфные модификации.

Образец с η -фазой можно получить не только гидролизом сульфата титанила $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, но и гидролизом водного раствора $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в присутствии таких кислот, как HClO_4 , HNO_3 и H_2SO_4 , причем без кислот или с кислотой CH_3COOH образуется анатаз, а в присутствии H_3PO_4 диоксид титана не формируется*. Эти экспериментальные данные свидетельствуют о том, что области существования η -фазы и нано-анатаза контролируются величиной pH реакционной системы: в ряду $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HClO}_4 > \text{HNO}_3$ уменьшается pH (при одинаковой концентрации раствора). Полученные данные не противоречат результатам работы [51]: из раствора состава $[\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{OH})_{6-x}]^{4-x}$ в твердый осадок выделяется анатаз при $x = 4$, брукит при $x = 3$ и рутил при $x = 2$. Значениями x можно управлять, меняя pH

раствора или концентрацию кислот [1]: при $C_{\text{HCl}} < 2 \text{ М}$ образуется аморфное вещество, при $C_{\text{HCl}} = 2 \text{ М}$ – анатаз+рутил, при $C_{\text{HCl}} = 2.5 \text{ М}$ – рутил, а при $C_{\text{HCl}} = 4 \text{ М}$ опять имеет место аморфное состояние.

Субструктура и микроструктура

Рентгенография. Область когерентного рассеяния (ОКР) – характерная область наночастиц вещества, имеющих правильное кристаллическое строение, на которых рентгеновские лучи рассеиваются когерентно независимо от других таких же областей (на рис. 4а область с черными кружочками). Размер ОКР (величина D) в большинстве случаев отождествляют со средним размером кристаллитов (величина L), а размер кристаллитов иногда приписывают размерам наночастиц (величина N).

Оценку величины ОКР чаще всего проводят по формулам:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_D} \cos \theta_{hkl} \quad (13)$$

β_D – интегральная ширина дифракционной линии, либо с поправкой на инструментальное расширение

$$D = \left[\frac{K\lambda}{(\beta_D^2 - \beta_{\text{инстр}}^2)^{1/2} \cos \theta_{hkl}} \right] \quad (14)$$

где K – постоянная Шеррера, зависящая от формы частицы и символа hkl , которая может быть рассчитана или визуально определена (например, по данным электронной микроскопии), λ – длина волны, θ – угол дифракционного пика.

В формулах (13), (14) величины β могут быть заменены на величину F_{WHM} (полная ширина пика на половине высоты), причем $F_{\text{WHM}} \neq \beta_D$. Заметим, что корректное определение величины ОКР возможно лишь при условии монодисперсности нанообъектов. Тем не менее, эти формулы довольно широко используются для оценки размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) от ~5 нм до нескольких мкм (для задач сравнения образцов между собой могут быть и меньшие размеры), несмотря на большие ошибки, особенно в области малых углов.

В табл. 4 приведены рассчитанные по формуле (14) средние размеры ОКР (величина D) для образцов с анатазом (рис. 12а-1) и η -фазой (рис. 12б-1), которые намного меньше у образца с η -фазой.

Анализ значений D , рассчитанных для разных дифракционных отражений (табл. 2), показывает их практическое равенство для анатаза ($D=8.4 \text{ \AA}$, $8.6 \text{ \AA}$, $8.0 \text{ \AA}$, соответственно, для отражений 101, 004, 200) и отличия для η -фазы ($D=5.0 \text{ \AA}$, $3.4 \text{ \AA}$, $4.8 \text{ \AA}$, соот-

*Кузьмичева Г.М., Гайнанова А.А. Способ получения наноразмерной модификации η - TiO_2 . Заявка на патент № 2014137971.

Таблица 4. Характеристики субструктуры и микроструктуры изученных образцов с анатазом (рис. 12а-1) и η -фазой (рис. 12б-1)

Образец	D , нм	L , нм	N , нм	$A_{\text{БЭТ}}/A_{\text{СЭМ}}$, м ² /г	V , см ³ /г	
					$V_{\text{УНП}}$, см ³ /г	$V_{\text{НП}}$, см ³ /г
η -фаза	5.0(2)* 4.2(2)** ($\square=0.155\%$)	5.5–9.0	$N_{\text{СМ}} = 150$ $N_{\text{БЭТ}} = 140$ $N_{\text{СЭМ}} = 100\text{--}250$ $N_{\text{ПЭМ}} = 5.5\text{--}50$ $N_{\text{МУР}} = 20.28$	3.63(4)/3.33	0.0008	0.0068
анатаз	8.4(4)* 7.8(4)** ($\square=0.030\%$)	3.0–8.0	$N_{\text{СМ}} = 90$ $N_{\text{БЭТ}} = 40$ $N_{\text{СЭМ}} = 30\text{--}100$ $N_{\text{ПЭМ}} = 9\text{--}50$ $N_{\text{МУР}} = 18.6, 28.4$	36.5(4)/16.5	0.013	0.84

* расчет по формуле (13)

** расчет по формуле (14)

ответственно, для отражений 102, 008, 200), что говорит в пользу сферических (анатаз) и пластинчатых (η -фаза) форм кристаллитов (эффекты 4, 5, раздел 2), что косвенно подтверждает предложенное квазислоистое строение η -фазы (рис. 8б).

Разные величины ОКР, определенные для разных отражений, не исключают разную степень упорядоченности кристаллических плоскостей ((001) и (102) для η -фазы, табл. 2) и присутствие вблизи границы кристаллита (102) аморфного строения, что можно объяснить разной реакционной способностью плоскостей кристаллической структуры. На поверхности (101) структуры анатаза (соответствующая плоскость η -модификации (102)) с $d\sim 3.5$ Å соотношение свободные/замкнутые связи Ti–O наибольшее, т.е. именно эта плоскость будет наиболее реакционно активной и «захватывать» большее количество функциональных групп.

Как было отмечено выше, избыточная поверхностная энергия и неполная координация атомов на поверхности неизбежно приводит возникновению микронапряжений и к уширению пиков:

$$\beta_{\varepsilon} = 2\epsilon g \theta_{hkl} \quad (\text{Стокс–Уилсон}) \quad (15)$$

где $\square = \Delta d/d$ – относительная микродеформация кристаллической структуры в направлении $\langle hkl \rangle$, связанная с усредненной деформационной вариацией межплоскостных расстояний d .

Формулы (13), (14) и (15) можно использовать в том случае, если уширение вызвано только одним из эффектов (малые размеры или микронапряжения) или известны их вклады в общее уширение, что априори часто бывает неизвестно, либо анализом многих дифракционных отражений ($\beta_D \sim 1/\cos\theta_{hkl}$, $\beta_{\square} \sim \tan\theta_{hkl}$, $\beta_H \sim \sin^2\theta_{hkl}/\cos\theta_{hkl}$ – уширение дифракционного пика, вызванного неомогенностью твердого раствора) с использованием аппроксимирующих аналитических функций для описания профи-

ля дифракционного рефлекса.

В зависимости от функций, которыми аппроксимируются профили дифракционных отражений, общее уширение, вызванное малыми размерами кристаллитов и микронапряжениями, можно представить в виде:

$$\beta = \beta_D + \beta_{\varepsilon} \quad (16)$$

$$\beta = (\beta_D^2 + \beta_{\varepsilon}^2)^{1/2} \quad (17)$$

В графическом методе определения $\square$ и D (Уильямсон-Холл) профили описываются либо функцией Лоренца

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (18)$$

либо функцией Гаусса

$$\beta^2 \cos^2 \theta = \left(\frac{\lambda}{D} \right)^2 + (4\varepsilon \sin \theta)^2 \quad (19)$$

в общем случае они могут быть представлены в виде прямой линии $y=b+kx$.

Если при построении прямой экспериментальные точки не образуют прямую линию или прямая линия имеет отрицательный наклон, получаемые значения D и $\square$ некорректны: либо частицы не имеют изотропную форму, либо микронапряжения в разных направлениях имеют разные величины.

Отсюда следует, что применение той или иной формулы требует знания функции, которая описывает дифракционный пик. Для обработки дифрактограмм изученных образцов использована созданная программа, которая позволяет описать профили дифракционных пиков аморфных или наноразмерных объектов разными функциями (в нашем случае,

функция Лоренца) с их корректировкой (учет фона, разделение накладывающихся пиков, восстановление формы рефлекса, что очень важно для η -фазы). Оценка средних размеров ОКР и величины напряжений проведена по формуле (17), согласно которой образцы имеют разные значения ϵ (табл. 4), причем большая величина выявлена у η -фазы.

Метод Уоррена-Авербаха, описывающего дифракционный пик с помощью рядов Фурье, не требует знания функций описания профиля, зато появляется возможность не только оценки размера кристаллитов, но и их распределения по размерам. Так, в работах [31, 52] этот метод применен для определения распределения кристаллитов (областей когерентного рассеяния) по размерам (по величине D) в образцах с анатазом и η -фазой, полученными также гидротермальным методом с использованием сульфата тита-

нила. Значения D , рассчитанные по формуле (14), но с величиной F_{WHM} , оказались ~ 7 нм для анатаза и ~ 1 –5 нм для η -фазы [31, 52], что не противоречит аналогичным данным образцов, приведенным в табл. 4. Очень малые размеры кристаллитов η -фазы, фактически соизмеримые с размерами элементарной ячейки, представляют собой полупроводниковые квантовые точки, т.е. низкоразмерные системы.

Метод комбинационного рассеяния света (КРС). Для лучшего понимания строения фаз был использован метод КРС, идентифицирующий их по характеру локальной симметрии химических связей. Спектр КРС образца с η -фазой по набору полос ~ 156 см^{-1} (E_g), 415 см^{-1} (B_{1g}), ~ 506 см^{-1} (A_{1g} , B_{1g}) и 625 см^{-1} (E_g) свидетельствует о близости локального порядка связей к структуре анатаза (рис. 14).

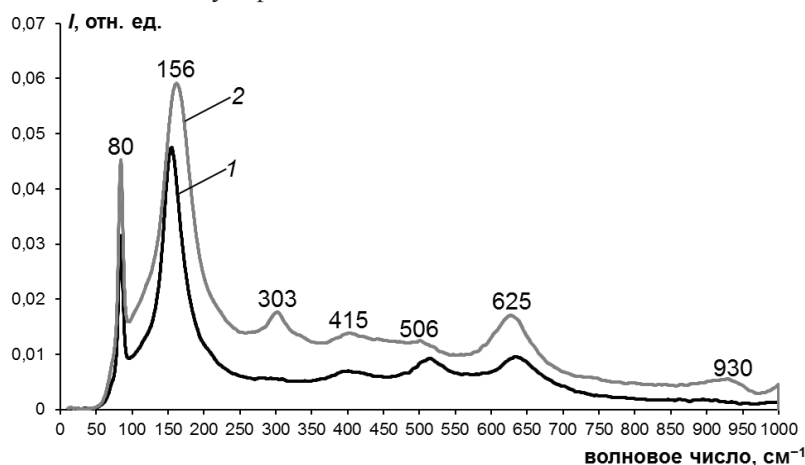


Рис. 14. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) анатаза (1) и η -фазы (2).

В спектрах выявлены полосы при 297–314 см^{-1} (аналогичные полосы были найдены в спектрах образцов титанатов), 910–940 см^{-1} (можно отнести к колебаниям концевых связей Ti–O). Ширина полос в спектрах КРС образцов с η -фазой и их сдвиг пропорциональны размерам нанокристаллов, которые больше у анатаза. По размытости форм полос и слабой интенсивности (особенно при 506 см^{-1}) частицы η -фазы являются аморфными и нанокристаллическими. Уширенную и асимметричную форму полосы при 156 см^{-1} , обычно связывают с беспорядком в расстояниях Ti–O октаэдра TiO_6 по причине низкой размерности частиц и реконструкции их поверхности за счет реакции сульфатизации и гидратации [51–55]. В работе [52] полосу в области 400–425 см^{-1} считают индикатором аморфного состояния продукта. Полосы при 85 см^{-1} и ниже отвечают, вероятно, бозонным колебаниям, связанным с упругими колебаниями в неоднородностях структуры или с какими-то слабыми, возможно, межзонными взаимодействиями кислородсодержащих группировок в титан-кислородной сетке. Оценка размера нанообъектов в образцах,

выполненная по методике [29], привела к значениям ~ 8 нм и ~ 5 нм, соответственно, для анатаза и η -фазы, что не противоречит размерам L (D) (табл. 4).

Малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР). На рис. 15 показана функция распределения наночастиц диоксида титана, полученных сульфатным методом [56], по методу МУРР, рассчитанная по модели в приближении полидисперсных сферических наночастиц.

В образце с анатазом (рис. 12а-1) присутствуют две фракции со средним размером наночастиц первой фракции 9.3 нм и второй – 14.2 нм. В образце с η -модификацией (рис. 12б-1) также присутствуют две фракции с приблизительно теми же размерами: 10 нм и 14 нм (табл. 4).

Сканирующая электронная микроскопия. По данным СЭМ (рис. 16) агломераты в образцах состоят из частиц меньшего размера, с одной стороны, и объединяются в более крупные образования (агрегаты), с другой, т.е. строение данных объектов носит фрактальный характер.

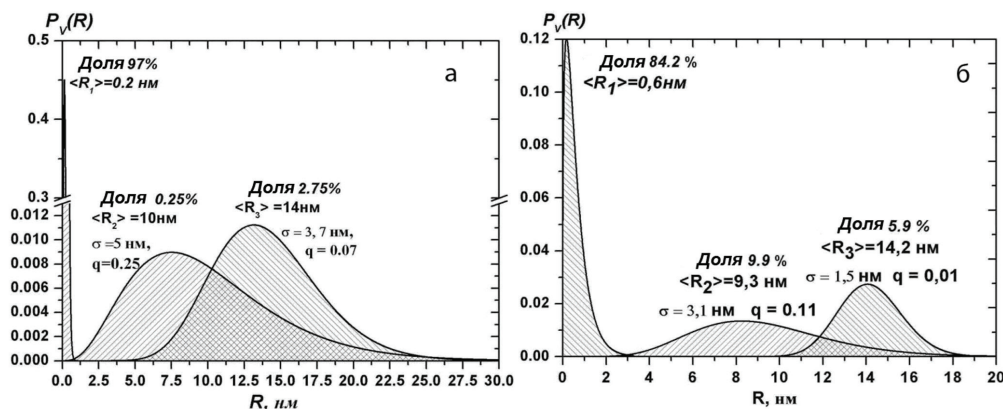


Рис. 15. Объемное распределение по размерам (радиусам сфер) наночастиц диоксида титана со структурой η -фазы (а) и анатаза (б) (по данным [56]).

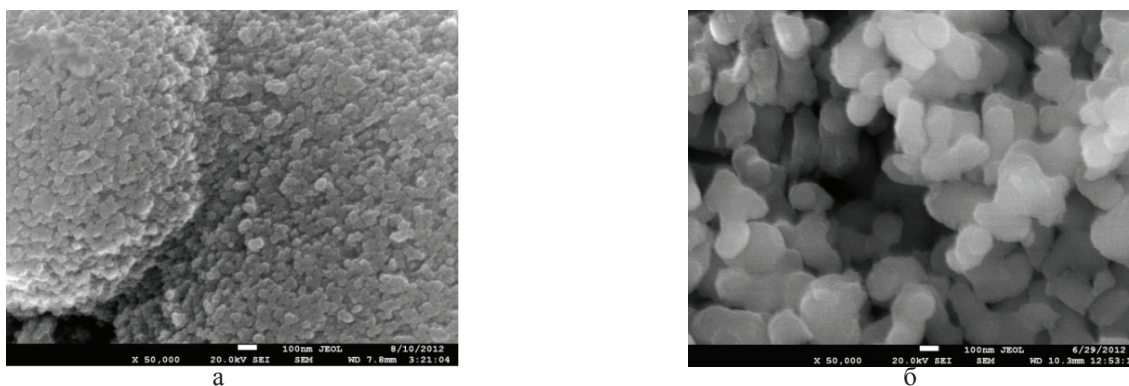


Рис. 16. Фотографии микроструктуры (СЭМ) образца с анатазом (а) и η -модификацией (б).

Основываясь на полученных данных (табл. 4), можно сделать вывод, что частицы в образце с η -фазой более склонны к агломерированию по сравнению с образцом, содержащим анатаз.

Сорбционная емкость образцов по азоту при -196°C . Удельная поверхность, определенная по методу Брунауэра - Эмметта - Теллера – БЭТ ($A_{\text{БЭТ}}$) и сравнительному методу – СМ ($A_{\text{СМ}}$) [57], оказалась больше у образца с анатазом по сравнению с образцом с η -фазой (табл. 4). Значительные отличия между величинами удельной поверхности, определенными разными методами, можно объяснить наличием достаточного большого объема микропор, заполняющихся по объемному механизму. Поэтому при анализе размеров частиц учтены данные удельной поверхности, полученные с помощью СМ как более корректного для определения величин поверхности, на которой происходит послойная адсорбция азота (табл. 4).

Объемы нанопор $V_{\text{нп}}$ (поры диаметром менее 100 нм) и ультрамалых пор $V_{\text{унп}}$ (поры диаметром менее 2 нм, заполняющиеся по объемному механизму в области малых давлений азота), рассчитанные по формулам, приведенным в работах [58–60], свидетельствуют о меньшей величине объемов пор у образцов с η -фазой по сравнению с анатазом (табл. 4).

Расчет размеров частиц, на поверхности которых

происходит адсорбция азота, проведен по формуле

$$N = \frac{K_v}{\rho A} \quad (20)$$

где N – средний размер частиц, K_v – фактор формы частиц: 6 – для кубической и сферической формы, 4 – для призм и круглых стержней, 2 – для пластин, ρ – плотность материала, A – удельная поверхность материала.

На рис. 17а и 17б представлены изотермы адсорбции азота исследуемых образцов при -196°C .

Петли гистерезиса, характерные для изотерм типа IV по классификации ИЮПАК [61], связаны с капиллярной конденсацией азота в пористом (мезочастичном) пространстве материалов. Для анатаза (рис. 17а) наблюдаются петли гистерезиса, близкие к типу H1, характерные для глобулярных моделей, поэтому $K_v=6$ (20). Образец с η -модификациями (рис. 17б) отличается петлей гистерезиса типа H3, который характерен для адсорбции азота в щелевидных порах между плоско-параллельными частицами ($K_v=2$) (табл. 4), что является еще одним подтверждением предложенного строения η -фазы (рис. 8б).

Высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия (ВРЭМ). Для изучения тонких деталей микроструктуры проводили электронно-микроскопические исследования образцов в режиме

высокого разрешения (рис. 18). Анализ изображений, полученных от образца с η -фазой, подтвердил, что основная масса наночастиц находится в аморфном состоянии (рис. 18а), а на фоне аморфной структуры наблюдается контраст от наночастиц с размерами

$L = 5.5\text{--}9.0$ нм. Каждая частица образца с анатазом состоит из наночастиц сферической формы (рис. 18б), причем размер подавляющего числа наночастиц $L = 3\text{--}8$ нм, т.е. величины $D = 8.4(4)$ нм и $L = 3\text{--}8$ нм находятся в одном интервале значений (табл. 4).

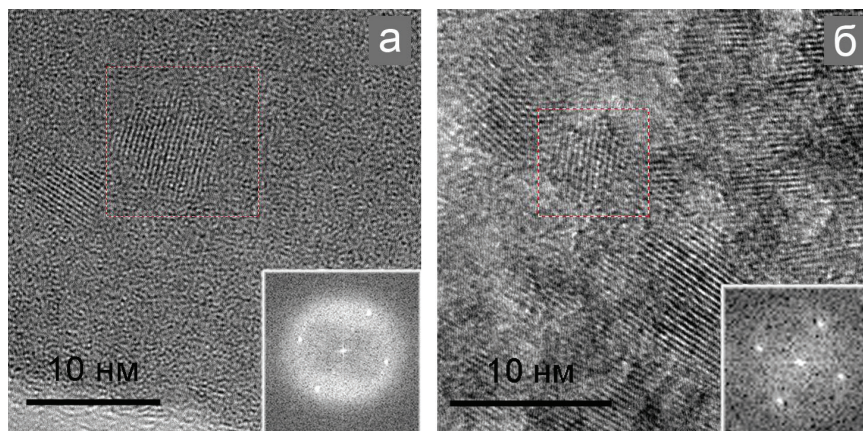


Рис. 18. Фотографии микроструктуры наночастиц оксида титана(IV): образец с η -фазой (а) и образец с анатазом (б) (по данным ПЭМ [56]).

Кристаллические наночастицы меньшего размера, которые обуславливают сильное уширение рефлексов на дифракционной картине (рис. 12б-1), на изображениях высокого разрешения практически не выявляются из-за фона аморфной фазы. Итак, η -фаза с аморфной составляющей характеризуется величиной $D = 5.0(2)$ нм, которая несколько меньше размеров наночастиц с $L = 5.5\text{--}9.0$ нм. Следовательно, отдельные наночастицы могут состоять из нескольких кристаллитов с некогерентными границами, что не исключает наличия дефектной области (дефекты упаковки, границы субзерен, малоугловые границы, плоскости двойникования и т.д.) в η -модификации оксида титана(IV), для которого $D < L$ (рис. 6а, в) (эфф. эффект 7, раздел 2).

Сопоставление среднего размера наночастиц, полученного разными методами (табл. 4), показывает, что метод МУРР заметно завышает его значение в сравнении с методами микроскопии. Возможно, подавляющее большинство частиц в образцах находится в ассоциированном состоянии с расстоянием между нанообъектами менее 2 нм.

Не исключено также, что содержание воды в образцах с анатазом и η -фазой, находящейся на поверхности наночастиц, является одним из основных факторов, оказывающих влияние на средние размеры областей когерентного рассеяния (D), кристаллитов (L) и наночастиц ($N_{\text{СЭМ}}/N_{\text{СМ}}$ по данным СЭМ и СМ), удельной поверхности ($A_{\text{БЭТ}}/A_{\text{СМ}}$ по данным БЭТ и СМ) и удельном объеме нано- и ультраанопор ($V_{\text{НП}}/V_{\text{УНП}}$). С увеличением количества воды уменьшаются величины D ($D_{\text{анатаз}} > D_{\eta\text{-фаза}}$), $A_{\text{БЭТ}}/A_{\text{СМ}}$ ($A_{\text{БЭТ}}/A_{\text{СМ}}$ (анатаз) $> A_{\text{БЭТ}}/A_{\text{СМ}}$ (η -фаза)) и $V_{\text{НП}}/V_{\text{УНП}}$ ($V_{\text{НП}}/V_{\text{УНП}}$ (анатаз) $> V_{\text{НП}}/V_{\text{УНП}}$ (η -фаза)) и увеличиваются значения L ($L_{\text{анатаз}} <$

$L_{\eta\text{-фаза}}$), $N_{\text{СЭМ}}/N_{\text{СМ}}$ ($N_{\text{СЭМ}}/N_{\text{СМ}}$ (анатаз) $< N_{\text{СЭМ}}/N_{\text{СМ}}$ (η -фаза)). Надо отметить, что изменяя условия сульфатного синтеза, можно получить для оксидов титана(IV) со структурой анатаза и η -фазы другие значения характеристик суб- и микроструктуры, но представленные выше соотношения между ними сохраняются.

3.2. Образцы с η -модификацией

Если для образцов с наноразмерным анатазом дифрактограммы примерно одинаковы (рис. 5в, 7а, 12а) и отличаются только размерами ОКР и присутствием или отсутствием примесной аморфной фазы ГДК, то дифрактограммы образцов с η -фазой (для сравнения выбраны два образца – образец 1 (рис. 19а) и образец 2 (рис. 19б), содержащих η -фазу, полученные в разных условиях гидролиза – температуры и продолжительности) имеют разный вид, обусловленный положением пика при малых углах 2θ (рис. 19).

Это совпадает с данными [31]: на дифрактограммах образцов с η -фазой все дифракционные отражения более или менее стабильны, за исключением отражения при малых углах, рентгенометрические данные которого весьма подвижны – величина d (межплоскостное расстояние) меняется от ~ 15 Å до ~ 25 Å.

Из анализа дифрактограмм следует также, что предполагаемая элементарная ячейка η -фазы в разных образцах имеет разные значения параметра c , рассчитанного в предположении сверхструктуры к анатазу ($c \sim 21, \sim 17$ Å, соответственно, для образцов 1 и 2). Полученные различия в параметре c указывают на то, что η -фаза представляет собой фазу переменного состава. При этом усредненные значения ОКР η -фазы в этих двух образцах одинаковы: $D \sim 4.5$ нм – расчет по формуле (14).

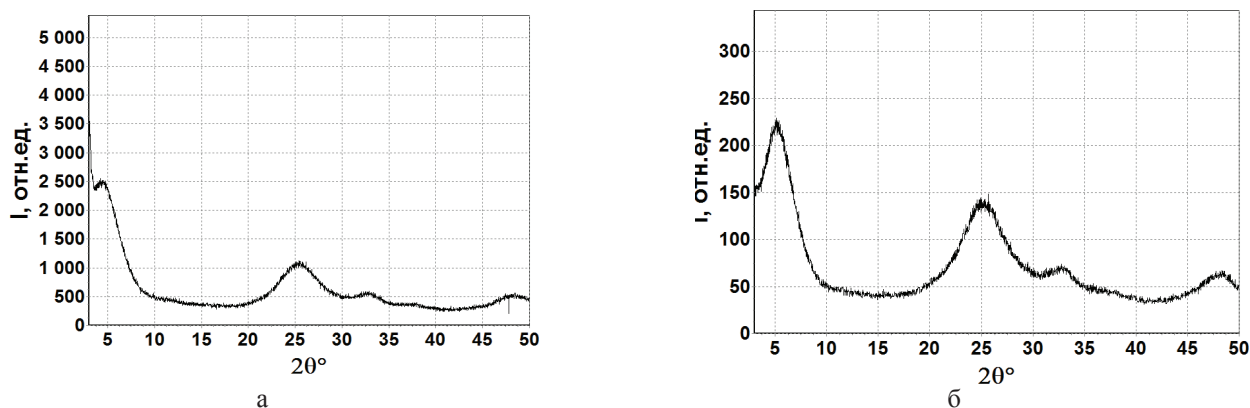


Рис. 19. Дифрактограммы образцов с η -фазой: образец 1 (а) и образец 2 (б).

Результаты, полученные методом МУРР [37], свидетельствуют о том, что наночастиц в образце 1 или нет, или их немного. Наличие широких пиков указывает на то, что образец является аморфным, и основная доля «рассеивателей» обладает размерами, превышающими разрешение прибора (частицы более 40 нм). Из отсутствия сколько-нибудь четкого прямолинейного участка на графике Гинье следует вывод о сильной полидисперсности образца, т.е.

наноразмерные неоднородности электронной плотности имеют очень широкое распределение по размерам, и основная их доля представлена частицами с размерами более 60 нм, хотя есть наночастицы и меньшего размера (~20 нм и меньше).

По данным СЭМ, в образце 1 присутствуют нанобъекты разного размера, подтверждающие их полидисперсность (рис. 20а, б).

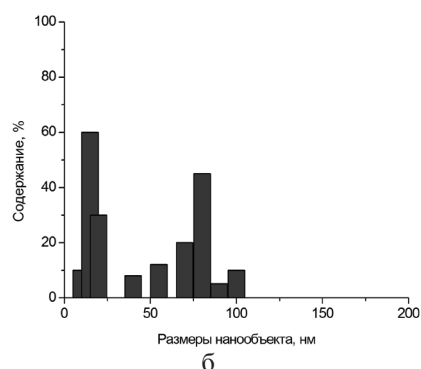
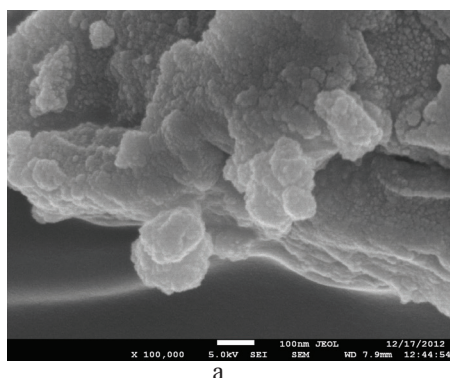


Рис. 20. Микрофотографии СЭМ (а) и номограмма (б) распределения по размерам нанобъектов образца 1 (по данным [37]).

Из электронограмм и электронно-микроскопических изображений (в темном и светлом поле) следует, что образцы 1 и 2 состоят из агломератов разного размера, а темнопольные изображения, полученные в рефлексе с $d \sim 3.5 \text{ \AA}$ ($2\theta \sim 250$), указывают на то, что наночастицы диоксида титана включены в аморфную матрицу порошка. Размеры кристаллических областей диоксида титана отличаются: в образце 1 есть только мелкие наночастицы (<10 нм), а в образце 2 кристаллические области увеличиваются до ~20 нм [37].

На изображениях ВРЭМ образца 1 видны наночастицы размерами до 5 нм, в различной ориентации относительно подложки (рис. 21а), а геометрический анализ картин Фурье-преобразования от отдельных наночастиц и области образца 1 (рис. 22б) подтверждает индивидуальность η -фазы (отражение с самым большим межплоскостным расстоянием за-

фиксировано не было в силу методических причин).

На электронограммах образца 2 присутствуют точечные рефлексы и наблюдается значительное уменьшение ширины колец, из чего можно судить о наличии в них кристаллических областей большего размера (зафиксированы удлиненные пластины размером $10 \times 50 \text{ нм}$) (рис. 21в), чем в образце 1 (очередное подтверждение предложенного строения η -фазы и связанный с ним большой параметр ячейки c) (рис. 8).

Увеличение размеров кристаллитов от $L=2-5 \text{ нм}$ (образец 1) до $L=5-10 \text{ нм}$ (образец 2) и сопоставление их со средними размерами ОКР ($D \sim 4.5 \text{ нм}$) свидетельствует, во-первых, о большой доле аморфной составляющей в этих образцах и, во-вторых, не исключает и в этом случае присутствия дефектной области (дефекты упаковки, границы субзерен, малоугловые границы, плоскости двойникования и т.д.) в структуре η -фазы.

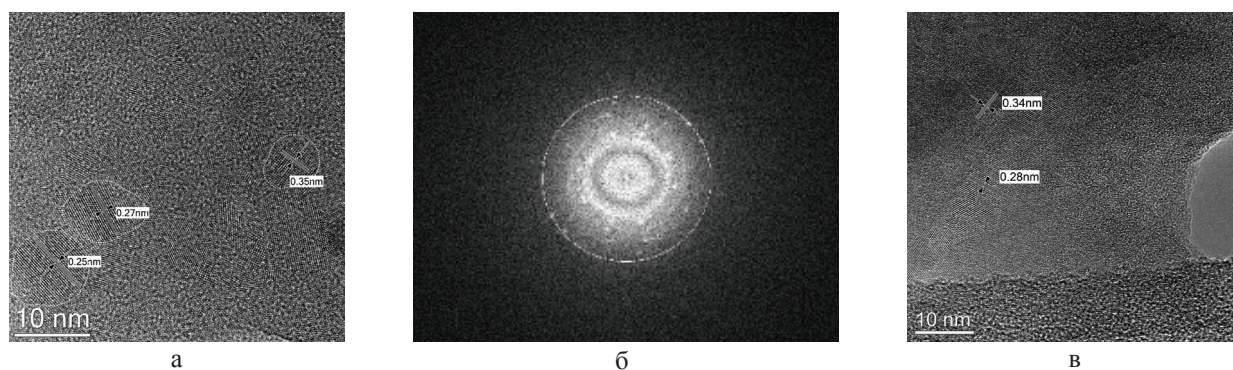


Рис. 21. Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения отдельной группы наночастиц оксида титана(IV) образца 1 (а). Фурье-преобразования от всей площади изображения (б) и крупной наночастицы образца 2 (в) (по данным [37]).

Вполне возможно, что смещение дифракционного отражения от $d \sim 21 \text{ \AA}$ (образец 1) до $d \sim 17 \text{ \AA}$ (образец 2) (рис. 19) обязано не только уменьшением содержания молекул кристаллизационной воды (не исключено, что и совместно с группами, содержащими серу), находящихся в межслоевом пространстве квазислоистой структуры η -фазы, но и формами и размерами кристаллитов [30] (эффекты 3,4,5; раздел 2).

Таким образом, среди наноразмерных фаз оксида титана(IV) рассмотренных в данной работе составов наблюдаются аморфные, нанокристаллические и кристаллические образования. Безусловно, состояние твердого тела, состав образцов и фаз вместе с составом поверхности наночастиц, кристаллическая и микроструктура образцов должны оказывать влияние на проявление и оптимальные параметры функциональных свойств. Для материалов одного и того же химического состава определенную роль в формировании структуры нанообъектов оказывает технология, поэтому в основу классификации нанообъектов иногда закладывается фактор их происхождения и получения, т.е. предыстория [11]. В свою очередь, характеристиками нанообъектов (размерами, модификациями, составом образцов и фаз, удельной поверхностью и др.) можно управлять варьированием условиями получения [30, 32, 38-40, 62, 63], а отсюда и параметрами свойств.

Выше (разделы 1, 2 и 3) были рассмотрены основные характеристики нанообъектов и наиболее распространенные методы (методики) их определения, которые дополняют друг друга. Однако для решения конкретных задач используются и другие методы: электронный парамагнитный резонанс - ЭПР (информация о природе радикалов и парамагнитных центров, местоположении примесных атомов и др.), фотолуминесцентные исследования (данные о кислородных вакансиях), а также теоретические расчеты по разным моделям и их сопоставление с экспериментом.

4. Адсорбционные и фотокаталитические свойства оксидов титана(IV)

Размерная зависимость наиболее значимых для данного материала свойств позволяет ответить на такие вопросы: относится ли данный материал к классу наноматериалов и при каких размерах структурных элементов достигается максимальный выигрыш свойств у наноматериалов.

С практической точки зрения, диоксид титана со структурой анатаза более предпочтителен по сравнению с другими модификациями, такими, как рутил ($a=4.593$, $c=2.959 \text{ \AA}$, пр. гр. $P4_2/mnm$) и брукит ($a=9.184$, $b=5.447$, $c=5.145 \text{ \AA}$, пр. гр. $Pbca$). Одной из причин может быть соотношение свободных связей

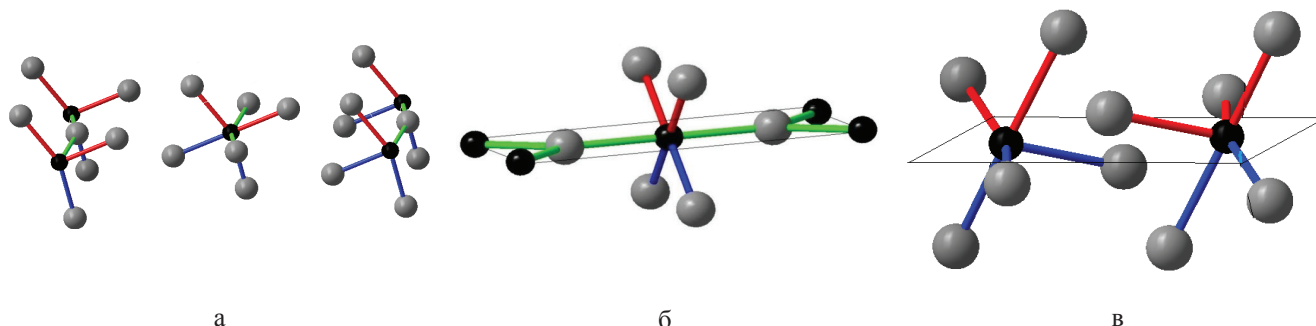


Рис. 22. Свободные и замкнутые связи на поверхности анатаза (101) (а), рутила (110) (б), брукита (110) (в).

к замкнутым, которое больше у анатаза на поверхности (101) (7.5/6.5) по сравнению с рутилом (3/3) и брукитом (5/5) на поверхностях (110) (рис. 22).

Другой причиной является более высокое положение уровня Ферми у анатаза с шириной запрещенной зоны $\Delta E=3.3-3.4$ эВ по сравнению с рутилом с $\Delta E=3.1-3.2$ эВ. Кроме того, анатаз имеет высокую химическую стабильность, низкую стоимость и нетоксичен.

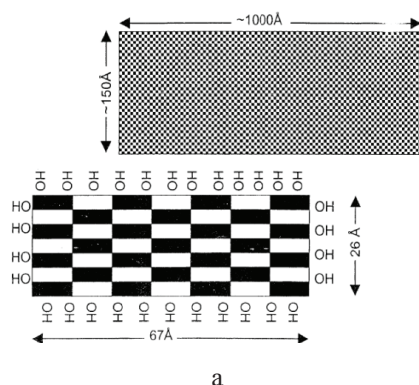
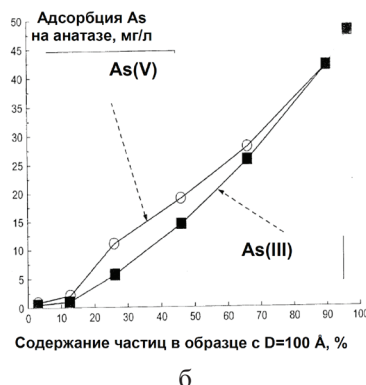


Рис. 23. Изменение свойств поверхности анатаза при переходе к наноразмерному уровню (по данным [36, 62] (а) и связь адсорбционных свойств анатаза (адсорбент-анатаз – 1 г/л, As^V – концентрация 50 мг/л, время контакта – 3 ч) по извлечению из водных сред $As(V)$ и $As(III)$ с содержанием частиц в образце с размерами $D=100$ Å, определенным методом Уоррена-Авербаха (по данным [31, 52]) (б).



ные активные центры, что обуславливает полифункциональность свойств сорбентов на основе диоксида титана и расширяет возможности их применения.

Проявление уникальных свойств нано-диоксида титана со структурой анатаза вызвано образованием поверхностных активных гидроксильных групп с высокой реакционной способностью при уменьшении размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) до 100 Å и ниже (рис. 23а), отсутствующих при размерах $(L, D) > 100$ Å.

Эти группы самогенируются при контакте с электролитами (в частности, с водной средой) за счет «квантового размерного эффекта» на полупроводниках с большой шириной запрещенной зоны (3.2 эВ для анатаза, 3.0 эВ для рутила, >3.25 для брукита), что приводит к высокой адсорбирующей способности поверхности диоксида титана.

На рис. 23б представлена связь адсорбционных свойств анатаза с количеством кристаллитов размерами $D=100$ Å по извлечению ионов мышьяка, вне зависимости от его валентного состояния. Из зависимости видно, что при уменьшении в образце содержания кристаллитов с $D=100$ Å уменьшается, а затем и вовсе исчезает адсорбционная способность.

По данным [31, 52, 66], образцы, содержащие оксид титана(IV) со структурой анатаза, и, в особенности, с η -модификацией, способны извлекать из водных систем до ПДК ионы никеля, кобальта, стронция, цинка, серебра, меди, ртути, кадмия, таллия,

Адсорбционные свойства. Известно, что неоднородность поверхности наноразмерных твердых тел обусловлена наличием структурных дефектов и функциональных групп различного состава, выступающих в качестве активных центров при адсорбции ионов из растворов [64]. Согласно литературным данным [65], на поверхности диоксида титана присутствуют положительно и отрицательно заряжен-

свинца, марганца, рубидия, цезия, олова, хрома, сурьмы, алюминия, ванадия, мышьяка (III, V), фосфора, селена, теллура, тантала, урана и трансурановых атомов, органические соединения, а также извлекать, концентрировать и сепарировать радионуклиды. Необходимо отметить, что адсорбенты на основе η -фазы эффективно извлекают из водных сред как анионы и катионы, так и нейтральные ионы и молекулы [31].

По данным [31, 52], наноразмерная η -модификация диоксида титана превосходит анатаз по адсорбционным свойствам (рис. 24), что объясняют большей, чем у анатаза, степенью гидратированности (см. раздел 3 данной работы).

Из рис. 24 видно, что при одних и тех же исходных и конечных концентрациях ионов мышьяка, объеме адсорбента и продолжительности адсорбции степень извлечения мышьяка из большего загрязненного объема намного больше в случае адсорбента с η -модификацией. Необходимо отметить, что подобных результатов до сих пор никому получить не удалось: несмотря на аналогичный способ получения и одинаковые размерные характеристики η -фазы, вероятно, не достигнуто 100% содержания кристаллитов в образце (определено по методу Уоррена-Авербаха).

Что касается образцов с анатазом, то авторами работ [39, 67, 68] найдено, что степень сорбции (величина R) зависит от вида адсорбента (однофазный или двухфазный образец), растет с увеличением времени сорбции и массы адсорбента, уменьшается при

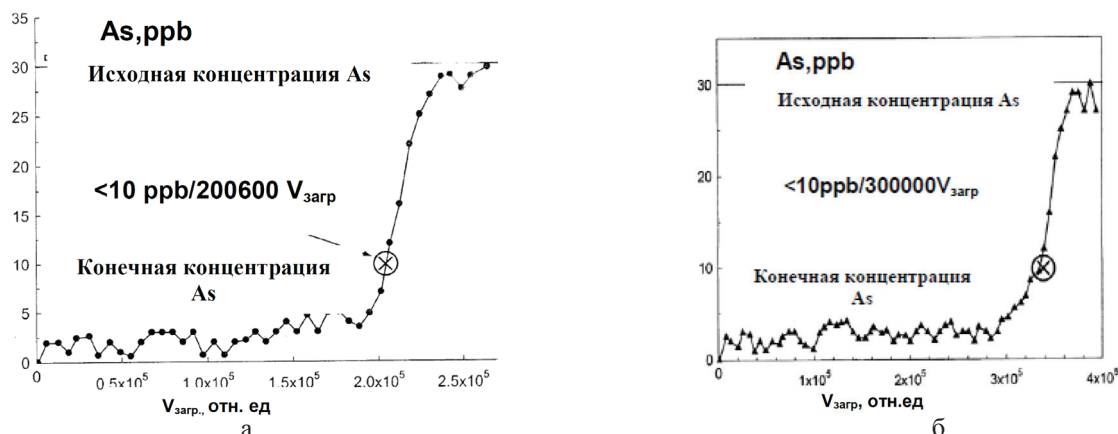


Рис. 24. Адсорбционная способность анатаза (а) и η-фазы (объем адсорбента 20 см³; время адсорбции 1.5 мин) (б) (по данным [31, 52]).

использовании фильтрации водного раствора через мембранный фильтр (диаметр 0.45 мкм), практически не зависит от освещенности, что исключает роль фотокатализа в сорбционном процессе, и зависит от температуры. Достигнута высокая степень извлечения из модельных водных систем ионов молибдена (99.99%), вольфрама (99.75%), ниобия (99.90%), тан-

нием температуры от 4 до 10°C (Nb (V)) или от 4 до 20°C (Ta (V)) силы притяжения между оксидом титана(IV) и аналитами ослабевают, и степень адсорбции уменьшается, а в диапазоне от 10 до 80°C (Nb(V)) или от 20 до 80°C (Ta(V)) адсорбционный процесс носит эндотермический характер, поскольку степень сорбции увеличивается с увеличением температуры.

Явной связи величины R с характеристиками сорбента (удельная поверхность, размер наночастиц, области когерентного рассеяния, объем ультра- и нанопор) выявить не удалось, но установлена связь с природой аналита и условиями проведения сорбционного процесса. Надо заметить, что для получения зависимостей между величиной R и характеристиками сорбента необходимо иметь логичный ряд фаз с изменением только одной характеристики при постоянных остальных, что в большинстве случаев не представляется возможным.

Фотокаталитические свойства. Фотокатализаторы на основе TiO₂ имеют преимущества перед другими оксидами за счет высокой физической и химической стабильности, низкой стоимости, легкой доступности, низкой токсичности и отличной фотоактивности. Диоксид титана считается наиболее эффективным фотокатализатором для разложения широкого круга органических и неорганических токсичных веществ (красители, пестициды, гербициды, фенолы, токсины и др.) [69]. Рутил представляет термодинамически стабильную форму, а анатаз демонстрирует более высокую кинетическую устойчивость и демонстрирует более высокую фотокаталитическую активность по сравнению с рутилом и брукитом [70].

На рис. 26 представлена схема фотокаталитического процесса.

Облучение полупроводника светом с энергией возбуждения источника выше энергии запрещенной зоны материала приводит к поглощению фотонов (hν) и переходу электронов (e⁻) из валентной зоны (VB) в зону проводимости (CB), тем самым генери-

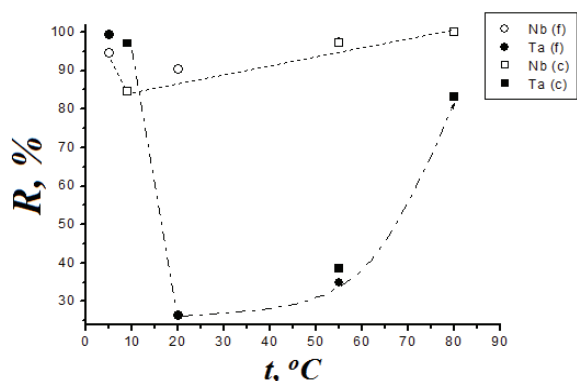


Рис. 25. Зависимость степени сорбции (R, %) Nb(V) и Ta(V) от температуры (f – фильтрация через мембранный фильтр, с – центрофугирование в течение 1 мин).

тала (99.90%), фосфора (99.70%), мышьяка (99.95%), сурьмы (99.55%), висмута (99.90%), олова (97.00%), селена (99.20%), теллура (99.15%), причем для ионов молибдена, ниобия, тантала, мышьяка, висмута, олова до ПДК [39].

Из рис. 25 видно, что количество адсорбируемых ионов Nb(V) и Ta(V) сначала уменьшается, а затем увеличивается с ростом температуры от 4°C до 10°C (Nb(V)) или 20°C (Ta(V)) и от 10°C или 20°C до 80°C, соответственно.

Такое поведение предполагает экзотермический характер процесса (в диапазоне 4-10°C для Nb(V) или 4-20°C для Ta(V)). Поверхности оксидов металлов обычно имеют положительный заряд при низких значениях pH (в данном случае pH 0.35). С повыше-

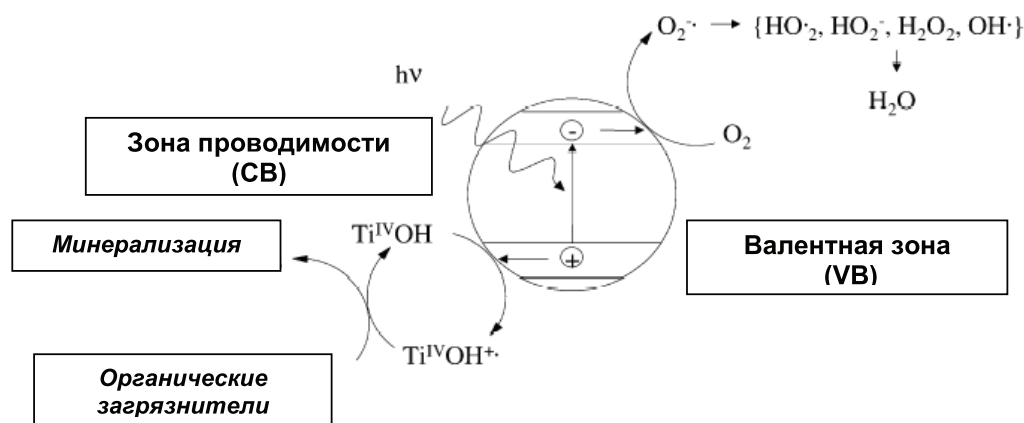


Рис. 26. Схема полупроводникового фотокатализатора.

руя положительно-заряженную дырку (h^+) в валентной зоне (рис. 26). Носители заряда электрон-дырка ($h^+_{VB}e^-_{CB}$), в свою очередь, могут рекомбинировать и рассеивать избыточную энергию по безызлучательному механизму: $\text{полупроводник} + h\nu \rightarrow h^+_{VB} + e^-_{CB}$; $e^-_{CB} + h^+_{VB} \rightarrow$ энергия, что снижает общую эффективность процесса фотовозбуждения. Носители заряда, не подвергнутые аннигиляции, могут мигрировать к поверхности катализатора и инициировать вторичные реакции с поверхностью адсорбированных материалов.

Фотовозбужденные электроны в зоне проводимости (CB) могут вступать в реакцию с кислородом с образованием супероксидных или гидропероксидных радикалов $e^-_{CB} + O_2 \rightarrow O_2^{\cdot-}$, и эти активные формы кислорода могут участвовать в разложении органических загрязнителей. Положительно заряженные дырки (h^+) в валентной зоне (VB) могут генерировать гидроксильные радикалы: $h^+_{VB} + H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+$, которые, в свою очередь, окисляют органические загрязнители (рис. 26), причем под воздействием УФ-света образуются $\cdot OH$ радикалы, которые играют активную роль в фотокаталитической активности [4, 71].

Таким образом, процесс фотокатализа можно разделить на несколько стадий: образование электрон-дырочной пары в результате поглощения света образцом, диффузия электронов и дырок к поверхности полупроводника, объемная и поверхностная рекомбинация электронов и дырок, полезные реакции электронов и дырок с адсорбированным веществом, так как поверхность диоксида титана под действием света становится сильным окислителем.

Основные недостатки фотокатализаторов на основе TiO_2 возникают из-за быстрой рекомбинации заряда электронно-дырочных пар, что подавляет квантовую эффективность. Она пропорциональна скорости «полезной» реакции и обратно-пропорциональна сумме скоростей поверхностной рекомбинации и «полезной» реакции. Широкая запрещенная зона материала (3.0 эВ для рутила и 3.2 эВ для аната-

за) ограничивает поглощение света только УФ-областью (длина волны < 390 нм) [72] и, таким образом, ограничивает практическое применение фотокатализаторов на основе TiO_2 , в частности, для солнечных батарей.

Активность в видимом свете можно достичь модификацией диоксида титана: или объемной (легирование металлами – V, Fe, Rh, Pd, Ag, либо неметаллами – C, N, S, F, I), или поверхностной (формирование гетероструктур с полупроводниками по схеме «ядро-оболочка»), либо красителями, или пероксидными группировками; возможно осаждение на поверхности металлов. Увеличение активности таких легированных образцов с диоксидом титана в видимом свете объясняется сужением запрещенной зоны, формированием примесных энергетических уровней внутри запрещенной зоны полупроводника и формированием внутренних дефектов, таких как вакансии кислорода, междоузельные ионы титана. Для увеличения фотокаталитической активности в видимом свете и устранения рекомбинации зарядов были получены композиты TiO_2 , солегированные двумя или более компонентами: S–N, B–N, C–N, N–F, B–Ni в TiO_2 [73–78]. Согласно [79], присутствие легирующих агентов приводит к искажению поверхности (101) диоксида титана, что способствует перемещению фотодegradированных электронов из объемных субповерхностных атомных слоев к другим областям поверхности, способствуя фотокаталитическим реакциям и улучшая квантовую эффективность фотокаталитических процессов усилением разделения фотогенерированных электронов и дырок. Однако добавление примесных ионов металлов может также способствовать рекомбинации носителей заряда и понижению общей фотокаталитической эффективности.

Сенсибилизация красителями также считается перспективной стратегией для активации фотокатализа TiO_2 под действием видимого света. Процесс включает в себя поглощение света (в основном види-

мого) переходным металлом или органическим красителем (или окрашенным загрязнителем), известным, как сенсibilизатор, с последующей инъекцией электронов из возбужденной молекулы сенсibilизатора в зону проводимости полупроводникового материала. Полученные катион-радикалы могут привести к ряду окислительных процессов и формированию активных форм кислорода, что приводит к деградации различных органических загрязнителей.

Таким образом, на эффективность фотокаталитического процесса оказывают влияние разные факторы: вид модификации или полиморфа диоксида титана, размер нанобъектов (при размере частиц TiO_2 менее 25 Å все носители тока достигают поверхности), состав фазы с учетом точечных дефектов (вакансий, междоузельных и замещенных атомов и/или ионов с одинаковыми либо разными формальными зарядами), состав поверхности и процессы, препятствующие рекомбинации носителей заряда. В работах [30, 33, 39, 56, 62, 80–87] представлены результаты изучения фотокаталитических свойств образцов с анатазом и η -фазой, причем для η -фазы демонстрируется высокая фотокаталитическая активность (ФКА) в реакциях разложения модельных красителей под действием УФ-излучения в широком интервале pH, превышающая активность известных фотокатализаторов. Очевидные преимущества фотокатализатора на основе η -фазы проявляются при высоких pH, где скорость реакции разложения органических красителей под действием УФ-облучения в десятки раз выше таковой в присутствии ранее изученных фотокатализаторов – других модификаций диоксида титана (рис. 27).

На рис. 28 представлены кинетические кривые реакции фоторазложения метилового оранжевого (MeO) в присутствии образцов с анатазом и η -фазы, модифицированных марганцем, и коммерческого об-

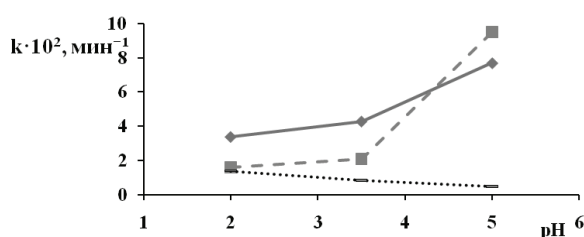


Рис. 27. Зависимость константы скорости реакции k разложения метилового оранжевого ($c_0 = 1.04$ ммоль/л) в присутствии η -фазы (а), анатаза (б) и коммерческого образца Degussa P25 (смесь анатаза ~80% и рутила ~20%) (в) от pH под действием УФ излучения.

разца Hombifine N, содержащего нано-анатаз, в качестве образца сравнения [33, 86].

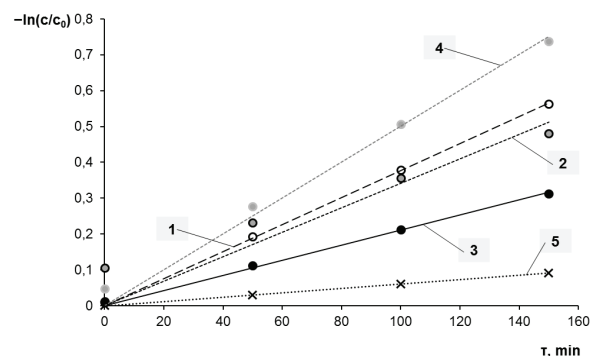


Рис. 28. Зависимость интерполированных значений отрицательного натурального логарифма относительного изменения концентрации MeO ($-\ln(c/c_0)$) от длительности (τ) облучения (видимый свет) фотореакционной смеси в присутствии:

- 1 – анатаз: $D=74.2(4)$ Å; Mn^{3+} (константа скорости реакции $k = 0.0037$ мин $^{-1}$);
- 2 – анатаз: $D=61.6(4)$ Å; $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ (константа скорости реакции $k = 0.0025$ мин $^{-1}$);
- 3 – анатаз: $D=62.6(4)$ Å; $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ (константа скорости реакции $k = 0.0020$ мин $^{-1}$);
- 4 – η -фаза (25%) + анатаз (75%): $D=44.2(3)$ Å; $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ (константа скорости реакции $k = 0.0046$ мин $^{-1}$);
- 5 – Hombifine N: $D=84.2(4)$ Å (константа скорости реакции $k = 0.0006$ мин $^{-1}$).

Фотокаталитическая активность (ФКА) всех модифицированных образцов больше, чем немодифицированного Hombifine N, а наибольшую величину ФКА в видимом диапазоне длин волн проявляет образец 4 с η -фазой. Для этого образца наблюдается увеличение фотокаталитической активности почти в 8 раз по сравнению с немодифицированным диоксидом титана. Сопоставление зарядного состояния ионов марганца с величиной константы скорости реакции фоторазложения MeO (k), пропорциональной ФКА изучаемых образцов, свидетельствует об отсутствии корреляции фотокаталитических свойств с формальными зарядами марганца (рис. 28), ионы которых, вероятнее всего, находятся на поверхности наночастиц. Не наблюдается и явная связь ФКА с содержанием марганца в составе образцов, хотя при увеличении концентрации металла-модификатора (образец 4: 0.30 ат.%; образец 2: 0.55 ат.%; образец 1: 0.80 ат.%; образец 3: 1.13 ат.%) наблюдается ухудшение фотокаталитической активности, возможно, из-за адсорбции Mn(IV) на поверхности наночастиц, уменьшающей доступ света.

В ряде работ [1, 14] отмечается повышенная фотокаталитическая активность объектов, в кото-

рых присутствуют одновременно три фазы диоксида титана (аморфная, со структурами анатаза и рутила), по сравнению с образцом, состоящим из одной фазы. Объясняют этот эффект увеличением потенциала пространственного заряда, который создается при контакте двух фаз и благодаря присутствию локализованных электронных состояний аморфной фазы. Подобное наблюдается для образца 4, в состав которого входят аморфная фаза, анатаз и η -фаза, для него получена большая фотокаталитическая активность по сравнению с другими образцами (рис. 28). С другой стороны, образование так называемых phase junctures, в частности, между анатазом и рутилом [88], а в нашем случае между анатазом и η -фазой, способствуют увеличению фотокаталитической активности диоксида титана благодаря синергетическому эффекту [89, 90]. Как известно, именно на гетерофазных частицах достигаются оптимальные значения квантового выхода, т. к. фотогенерируемые носители заряда в гетерофазных частицах оказываются пространственно разделенными и не способными к рекомбинации.

Результаты проведенных работ по получению, характеризации и изучению фотокаталитических свойств под действием УФ-излучения и в видимой области света свидетельствуют о влиянии средних размеров кристаллитов, или средних размеров ОКР (оптимальная величина $D \sim 4$ нм для η -фазы и $D \sim 8$ нм для анатаза), и размеров наночастиц (рис. 29) на ФКА.

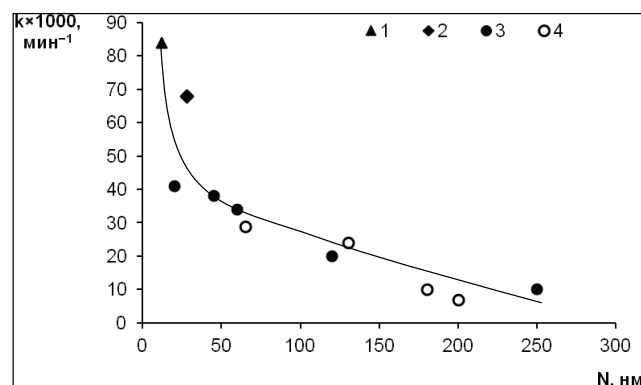


Рис. 29. Связь константы скорости k разложения индикатора метилового оранжевого-MeO ($c_0 = 1.04$ ммоль/л) от размера наночастиц N (под действием УФ-излучения):
1 – Hombifine N (анатаз); 2 – Degussa P25 (анатаз+рутил); 3 – образцы с анатазом;
4 – образцы с η -фазой.

Эти размерные характеристики, а также составы образцов, составы и строение оксидов титана(IV) зависят от условий получения «чистых» и модифицированных образцов и способа их модификации, а

отсюда и от вида металлов и красителей и их концентрации.

Таким образом, анализ имеющихся к настоящему времени работ по получению и изучению наноразмерных фаз оксида титана(IV), в основном, двух модификаций (анатаз и η -фаза), полученных модифицированным сульфатным методом, сопоставление друг с другом характеристик их структуры (кристаллической и микроструктуры) и состава (образцов и фаз, поверхности и объема), параметров свойств (адсорбционных и фотокаталитических) свидетельствуют об принципиальном их различии и перспективности применения данных объектов в области фотокатализа, сорбции и в областях, использующих эти же эффекты (медицина, экология и др.).

Выводы

1. Рассмотрены различные состояния твердого тела (кристаллическое, нанокристаллическое, паракристаллическое, аморфное), их отличия с точки зрения организации ближнего и дальнего порядка и уровня упорядоченности. Показаны особенности нанокристаллического состояния, с которыми связаны методы характеризации (определение состава и строения, элементов субструктуры и микроструктуры) и особенности свойств, существенно отличающихся от свойств объемных объектов.

2. Представлены уровни организации нанобъектов и характерные размеры, от величин которых зависят применяемые методы, основными из которых выбраны дифракционные, в силу их распространенности, доступности, надежности, наличия инструментального и программного обеспечения. Систематизированы специфические эффекты на дифракционной картине нанобъектов, которые объяснены на основе уравнений рентгенографии.

3. Показано проявление рассмотренных свойств веществ с наноразмерным состоянием и дифракционными эффектами (в частности, уширение и смещение дифракционных пиков, появление новой фазы только в наноразмерном виде, фазовые переходы нанокристаллическое состояние–кристаллическое состояние с изменением симметрии, изменение координации титана на поверхности наночастиц) на примере двух модификаций наноразмерных оксидов титана(IV) – анатаз и η -фаза, полученных гидротермальным сульфатным способом и изученных комплексом методов.

4. Выявлены сходства и различия образцов с анатазом и η -фазой, так и самих фаз: структура η -фазы представляет собой сверхструктуру по отношению к анатазу, наночастицы оксидов титана(IV) содержат в своем составе H_2O , OH^- , SO_4^{2-} (HSO_4^-), но в разном количестве (больше – у наночастиц η -фазы); найдены отличия в форме кристаллитов (пластинча-

тая для η -фазы и сферическая для анатаза), размерах областей когерентного рассеяния (больше у анатаза) и кристаллитов (меньше у анатаза) при несовпадении их величин ($D \neq L$) у η -фазы, размерах наночастиц (больше у η -фазы), величинах удельной поверхности (меньше у η -фазы) и степени аморфности (больше у η -фазы).

5. Продемонстрированы адсорбционные и фотокаталитические (в видимом и УФ-диапазонах) свойства изученных оксидов титана(IV), которые показали связь с условиями получения, составами образцов и фаз, размерами нанобъектов.

Работа поддержана грантами РФФИ № 10-03-00160 (2010-2012 гг.), № 13-03-00367 (2013-2015 гг.), № 14-03-00917 (2014-2016 гг.), № 15-03-01289 (2015-2017 гг.) и ФЦП (Гос. Контракт № 12208.1007999.13.005).

Список литературы:

1. Ismagilov Z.R., Shikina N.V., Bessudnova E.V., Korneev D.V., Ishchenko A.V., Chesalov Yu.A., Vladimirova A.V., Ryabchikova E.I. // ChemEngTrans. 2012. V.27. P.241-248
2. Gnaser H., Huber B., Ziegler Ch. // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. 2004. V. 6. P. 505–535.
3. Grätzel M. // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 2003. V. 4. P. 145–153.
4. Banerjee S., Pillai S.C., Falaras P., O'Shea K.E., Byrne J.A., Dionysiou D.D. // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 2543–2514.
5. Pelaez M., Nolan N. T., Pillai S. C., Seery M. K., Falaras P., Kontos A. G., Dunlop P. S. M., Hamilton J. W. J., Byrne J. A., O'Shea K. // Appl. Catal. B. 2012. V. 125. P. 331–349.
6. Keane D.A., McGuigan K.G., Ibanez P.F., Polo-Lopez M.I., Byrne J.A., Dunlop P.S.M., O'Shea K., Dionysiou, D.D., Pillai S.C. // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 1211–1226.
7. Qu Y., Duan X. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 2568–2580.
8. Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. TiO₂ Photocatalysis: fundamentals and applications Tokyo: BKC, 1999. 242 p
9. Chen X., Mao S.S. // Chemical Reviews. 2007. V.107. № 7. P. 2891-2959.
10. Делоне Б. Н., Долбилин Н. П., Галиулин Р. В., Штогрин М. И. // Доклады АН СССР. 1976, Т. 227. №1. С. 19-21.
11. Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
12. Сергеев Г.Б. Нанохимия: учебное пособие. М.: КДУ, 2006. 336 с.
13. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. Киев: Академия, 2005. 185 с.
14. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
15. Азаренков Н.А., Веревкин А.А., Ковтун Г.П. Основы нанотехнологий и наноматериалов: учебное пособие. Харьков: Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, 2009. 69 с.
16. Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технология получения: учебное пособие. М.: Международный университет природы, общества и человека «Дубна» филиал «Угреша», 2007. 125 с.
17. Андриевский Р.А., Глезер А.М. // Физика металлов и металловедение. 1999. Т. 88. № 1. С. 50–73.
18. Глезер А.М. // Рос. хим. журнал. 2002. Т. XLVI. № 5. С. 57–63.
19. Sunajadevi K.R., Sugunan S. // React. Kinet. Catal. Lett. 2004. V. 82. P. 11-25.
20. Андриевский Р.А., Глезер А.М. // Физика металлов и металловедение. 2000. Т. 89. № 1. С. 91–112.
21. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. М.: Физматлит, 2011. 648 с.
22. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 450 с.
23. Gleiter H. // Acta Mater. 2000. V. 48. P. 1–29.
24. Малыгин А.А. // Соросовский образовательный журнал. 2004. Т. 8. № 1. С. 32–37.
25. Сергеев Г.Б. // Рос. хим. журнал. 2002. Т. 46. С. 22–99.
26. Лякишев Н.П. // Вестник РАН. 2003. Т. 73. № 5. С. 422–428.
27. Цыбуля С.В., Черепанова С.В. Введение в структурный анализ нанокристаллов: учебное пособие. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2008. 92 с.
28. Фетисов Г.В., Ищенко А.А., Тафеенко В.А., Der Jang Liaw. // Нанотехника. 2010. № 4(24). С. 35–44.
29. Gupta S.K., Desai Rucha, Jha P.K., Sahoo S.P., Kirin D. Article On line. 25 September 2003. Doi. 10.1002/jrs.2427
30. Яценко Д.А. Развитие и применение методов моделирования рентгеновских дифракционных картин для структурной диагностики порошковых наноматериалов: автореф. дис. . . . канд. физ.-мат. наук. Новосибирск: Ин-т неорган. химии им. А.В. Николаева СО РАН, 2013. 22 с.
31. Dadachov M., Novel titanium dioxide, process of making and method of using same. US 2006/0171877.
32. Кузьмичева Г.М., Савинкина Е.В., Чернобровкин М.Г., Титов Д.Н., Демина П.А., Оболенская Л.Н., Брук Л.Г., Яковенко А.Г. // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 7. С. 838–844.
33. Kuzmicheva G.M., Savinkina E.V., Obolenskaya L.N., Zubavichus Ya V., Murzin V.Yu, Podbelskiy V.V.,

Sadovskaya N.V. // J. of Nanoparticle Research. 2015. V. Issue 10. P. 406-410.

34. Урусов В.С., Теоретическая кристаллохимия. Изд-во МГУ, 1987. 272 с.

35. Кузьмичева Г.М., Гайнанова А.А., Подбельский В.В. Technol-1. Моделирование дифрактограмм двухфазных смесей наноразмерных образцов с диоксидом титана со структурой анатаза и η -TiO₂. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014660201 (02.10.2014).

36. Jerman Z. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1966. Bd. 31. S. 3280–3286.

37. Кузьмичева Г.М., Гайнанова А.А., Орехов А.С., Ключковская В.В., Садовская Н.В., Чернышев В.В. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 1008–1014.

38. Оболенская Л.Н., Кузьмичева Г.М., Савинкина Е.В., Жилкина А.В., Садовская Н.В., Прокудина Н.А., Чернышев В.В. // Изв. РАН. Серия химическая. 2012. № 11. С. 2032–2038.

39. Kuz'micheva G.M., Domoroshchina E.N., Savinkina E.V., Obolenskaya L.N. / In book: Titanium Dioxide / Ed. J. Brown. Ch. 9. Nanosized Titania with Anatase Structure: Synthesis, Characterization, Applications and Environmental Effects. Nova Science Publishers, Inc. 2014. P. 177–227.

40. Савинкина Е.В., Кузьмичева Г.М., Оболенская Л.Н., Доморошина Е.Н. Способ получения наноразмерной η -модификации диоксида титана: пат. 2469954 Рос. Федерация. № 2011102265/05; заявл. 21.01.2011; опубл. 20.12.2012. Бюл. № 35.

41. Li G., Li L., Boerio-Goates J., Woodfield B. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 8659–8666.

42. Yang Q., Xie C., Xu Z., Gao Z., Du Y. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 5554–5560.

43. Кострикин А.В., Кузнецова Р.В., Косенкова О.В. // Вопросы современной науки и практики. РУДН. 2007. № 2. С. 185–192

44. Qian L., Du Z.L., Yang S.Y., Jin Z.S. // J. Mol. Struc. 2005. V. 749. P. 103–107.

45. Yan M., Chen F., Zhang J., Anpo M. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 119. P. 8673–8678.

46. Bezrodna T., Puchkovska T., Shymanovska V., Baran J., Patajczak H. // J. Molec. Struct. 2004. V. 700. P. 175–181.

47. Оболенская Л.Н., Демина П.А., Гайнанова А.А., Зыбинский А.М., Доморошина Е.Н., Савинкина Е.В., Кузьмичева Г.М. // Нанотехнологии. Экология. Производство. 2013. № 6(25). С. 41–45.

48. Gainanova A., Kuzmicheva G., Kopylova E., Dorokhov A. // Abstr.. 14th European Conference on Solid State Chemistry (ECSSC14). 7-10 July 2013, Bordo, France. P.127

49. Денисова Т.А. Состояние воды в гидратированных диоксидах титана и олова.: автореф дис... канд. хим. наук. Екатеринбург: Институт химии.

Уральское отделение РАН, 1985. 24 с.

50. Muhlebach J., Muller K., Schwarzenbach G., Inorg. Chem. 1970. V. 9. N 11. P. 2381–2390.

51. Cheng H., Ma J., Zhao z., Qi L. // Chem. Mater. 1995. V. 7. P. 663–668.

52. Dadachov M., Novel adsorbents and process of making and using same. US 2006/0144793.

53. Zhang J., Li M., Feng Z., Chen J., Li C. J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 927–935.

54. Ivanda M. [et al.] // J. of Molecular Structure. 1999. V. 480–481. P. 641–644.

55. Dimitrijevic, N.M., Saponjic, Z.V., Rabatic B. M.; [et al.] // J. Phys. Chem. Lett. 2007. V. 111. 7235–7241.

56. Оболенская Л.Н., Запорожец М.А., Кузьмичева Г.М., Савинкина Е.В., Подбельский В.В., Амарантов С.В., Садовская Н.В., Прокудина Н.А., Авилов А.С., Николайчик В.И. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 3. С. 455–466.

57. Заграфская Р.В., Карнаузов А.П. Фенелонов В.Б. // Кинетика и катализ. 1976 Т. 17. С. 739–744.

58. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.

59. ISO 15901 – 2:2006 (E). Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption – Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption.

60. ISO 15901-3:2007. Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption – Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption.

61. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P. 603–619.

62. Savinkina E., Kuzmicheva G., Obolenskaya L. // Int. J. Energy and Environment. 2012. V. 6. Is. 2. P. 268–275 .

63 Гайнанова А.А., Кузьмичева Г.М., Доморошина Е.Н., Серхачева Н.С., Садовская Н.В., Прокопов Н.И. // Фундаментальные исследования. 2013. № 1. Ч. 3. С. 784–788.

64. Чукин Г.Д., Хрусталева С.В. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 40. № 8. С. 2055–2058.

65. Лучинский Г.П. Химия титана. М.: Химия, 1971. 471 с.

66. Meng X., Dadachov M., Korfiatis G.P., Christodoulatos C. Methods of preparing a surface-activated and using same in water treatment processes. US 2003/0155302.

67. Demina P.A., Kuz'michev A.A., Tsybinsky A.M., Obolenskaya L.N., Kuzmicheva G.M., Domoroshchina E.N., Savinkina E.V. // Applied Nanoscience. 2013. ISSN: 1176-2314. DOI 10.1007/s13204-013-0279-9.

68. Демина П.А., Зыбинский А.М., Кузьмичева Г.М., Оболенская Л.Н., Савинкина Е.В., Прокудина

- H.A. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 3. С. 473–479.
69. Chen X., Mao S.S. // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. № 7. P. 2891–2959.
70. Lin H., Huang C.P., Shah I.S., Li W., Ni C., S., Tseng Y.-H. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006. V. 68. P. 1–11.
71. Lazar M.A., Varghese S., Nair S.S. // *Catalysts*. 2012. V. 2. P. 572–601.
72. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. // *AAPPS Bulletin*. 2007. V. 17. № 6. P. 12–29.
73. Xu J.-H., Li J., Dai W.-L., Cao Y., Li H., Fan K. // *Appl. Catal. B*. 2008. V. 79. P. 72–80.
74. Liu G., Zhao Y., Sun C., Li F., Lu G.Q., Cheng H.-M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. Bd. 47. S. 4516–4520.
75. Liu G., Han C., Pelaez M., Zhu D., Liao S., Likodimos V., Kontos A.G., Falaras P., Dionysiou D.D. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2013. V. 372. P. 58–65.
76. Periyat P., McCormack D.E., Hinder S.J., Pillai S.C. // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. P. 3246–3253.
77. Katsanaki A.V., Kontos A.G., Maggos T., Pelaez M., Likodimos V., Pavlatou E.A., Dionysiou D.D., Falaras P. // *Appl. Catal. B*. 2013. V. 140. P. 619–625.
78. Zhao W., Ma W., Chen C., Zhao J., Shuai Z. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 4782–4783.
79. Ma X., Dai Y., Guo M., Huang B. // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. P. 24496–24502.
80. Савинкина Е.В., Оболенская Л.Н., Кузьмичева Г.М., Дорохов А.В., Цивадзе А.Ю. // *Докл. АН*. 2011. Т. 441. № 3. С. 342–344.
81. Оболенская Л.Н., Доморошина Е.Н., Савинкина Е.Н., Кузьмичева Г.М. // *Фундаментальные исследования*. 2013. № 1. Ч. 3. С. 796–801.
82. Замилацков И.А., Савинкина Е.В., Волов А.Н., Григорьев М.С., Лонин И.С., Оболенская Л.Н., Пономарев Г.В., Койфман О.И., Кузьмичева Г.М., Цивадзе А.Ю. // *Микрогетероциклы*. 2012. Т. 5. № 4-5. С. 308–314.
83. Savinkina E., Obolenskaya L., Kuzmicheva G. // *Applied Nanoscience*. 2015. V. 5. Is. 1. P. 125–133.
84. Obolenskaya L. N., Kuzmicheva G. M., Savinkina E. V., Gainanova A. A., Zubavichus Ya. V., Murzin V. Yu., Sadovskaya N. V. // *CrysEngComm*. 2015. V. 17. P. 7113–7123.
85. Оболенская Л.Н., Савинкина Е.Н., Кузьмичева Г.М. Способ приготовления титаноксидного фотокатализатора, активного в видимой области спектра: пат. 2520100 Рос. Федерация. № 2012150899/04; заявл. 28.11.1012; опубл. 20.06.2014, Бюл. № 17.
86. Оболенская Л.Н., Кузьмичева Г.М., Зубавичус Я.В., Мурзин В.Ю., Савинкина Е.В., Садовская Н.В. Способ модифицирования марганцем наноразмерного диоксида титана: пат. №2565689 Рос. Федерация. № 2014120048/05(031984); заявл. 20.05.1014; опубл. 21.09.2015.
87. Кузьмичева Г.М., Гайнанова А.А., Кабачков Е.Н., Садовская Н.В., Дорохов А.В. Способ приготовления фотокатализатора на основе η-модификации диоксида титана, допированного ванадием, активного в видимой области спектра: пат. 2540336 Рос. Федерация. № 2013153716/04; заявл. 04.12.2013; опубл. 10.02.2015. Бюл. №4.
88. Zhang J., Xu Q., Feng Z.C., Li M.J., Li C. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 1766–1769.
89. Scanlon D.O., Dunnill C.W., Buckeridge J., Shevlin S.A., Logsdail A.J., Woodley S.M., Catlow C.R.A., Powell M.J., Palgrave R.G., Parkin I.P., Watson G.W., Keal T.W., Sherwood P., Walsh A., Sokol A.A. // *Nature Mater.* 2013. V. 12. P. 798–801.
90. Kho Y.K., Iwase A., Teoh W.Y., Madler L., Kudo A., Amal R. // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. P. 2821–2829.

References:

1. Ismagilov Z.R., Shikina N.V., Bessudnova E.V., Korneev D.V., Ishchenko A.V., Chesalov Yu.A., Vladimirova A.V., Ryabchikova E.I. // *ChemEngTrans*. 2012. V. 27. P. 241–248.
2. Gnaser H., Huber B., Ziegler Ch. // *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. 2004. V. 6. P. 505–535.
4. Grätzel M. // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2003. V. 4. P. 145–153.
4. Banerjee S., Pillai S.C., Falaras P., O'Shea K.E., Byrne J.A., Dionysiou D.D. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5. P. 2543–2514.
5. Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C., Seery M.K., Falaras P., Kontos A.G., Dunlop P.S.M., Hamilton J.W.J., Byrne J.A., O'Shea K. // *Appl. Catal. B*. 2012. V. 125. P. 331–349.
6. Keane D.A., McGuigan K.G., Ibanez P.F., Polo-Lopez M.I., Byrne J.A., Dunlop P.S.M., O'Shea K., Dionysiou D.D., Pillai S.C. // *Catal. Sci. Technol.* 2014. V. 4. P. 1211–1226.
7. Qu Y., Duan X. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 2568–2580.
8. Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. *TiO₂ Photo catalysis: Fundamentals and Applications*. Tokyo: BKC, 1999. 242 p
9. Chen X., Mao S.S. // *Chemical Reviews*. 2007. V.107. № 7. P. 2891–2959.
10. Delone B.N., Dolbilen N.P., Galiulin R.V., Shtogrin M.I. // *DAN SSSR*. 1976. V. 227. № 1. P. 19–21.
11. Suzdalev I.P. *Nanotekhnologiya: fiziko-khimiya nanoklastero, nanostruktur i nanomaterialov* (Nanotechnology: physicochemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials). M.: KomKniga, 2006. 592 p.
12. Sergeev G.B. *Nanokhimiya: uchebnoe posobie* (Nanotechnology: a tutorial). M.: KDU, 2006. 336 p.
13. Andrievskij R.A., Ragulya A.V. *Nanostrukturnye materialy* (Nanostructured materials). Kiev:

Akademiya, 2005. 185 p.

14. Gusev A.I. Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii (Nanomaterials, nanostructures, nanotechnology). M.: Fizmatlit, 2005. 416 p.

15. Azarenkov N.A., Verevkin A.A., Kovtun G.P. Osnovy nanotekhnologij i nanomaterialov: uchebnoe posobie (Fundamentals of nanotechnology and nanomaterials: a tutorial). Kharkov: V.N. Karazina KNU, 2009. 69 p.

16. Baloyan B.M., Kolmakov A.G., Alymov M.I., Krotov A.M. Nanomaterialy. Klassifikaciya, osobennosti svojstv, primenenie i tekhnologiya polucheniya: uchebnoe posobie. (The nanomaterials. Classification, features, application and technology of obtaining: tutorial) M.: International University of nature, society and man "Dubna", branch "Ugresha", 2007. 125 p

17. Andrievskij R.A., Glezer A.M. // Fizika metallov i metallovedenie (Physics of metals and metallography). 1999. V. 88. № 1. P. 50–73.

18. Glezer A.M. // Russian chemical journal. 2002. V. XLVI. № 5. P. 57–63.

19. Sunajadevi K.R., Sugunan S. // React. Kinet. Catal. Lett. 2004. V. 82. P. 11–25.

20. Andrievskij R.A., Glezer A.M. // The Physics of Metals and Metallography. 2000. V. 89. № 1. P. 91–112.

21. Ishchenko A.A., Fetisov G.V., Aslanov L.A. Nanokremnij: svojstva, poluchenie, primenenie, metody issledovaniya i kontrolya (Nanogramme: properties, production, application, research methods and control). M.: Fizmatlit, 2011. 648 p.

22. Eliseev A.A., Lukashin A.V. Funkcional'nye nanomaterialy (Functional nanomaterials). M.: Fizmatlit, 2010. 450 p.

24. Malygin A.A. // Soros educational journal. 2004. V. 8. № 1. P. 32–37.

25. Sergeev G.B. // Rus. chem. journal. 2002. V. 46. P. 22–99.

26. Lyakishev N.P. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. 2003. V. 73. № 5. P. 422–428.

27. Cybulya S.V., Cherepanova S.V. Vvedenie v strukturnyj analiz nanokristallov: uchebnoe posobie (Introduction to the structural analysis of nanocrystals: a tutorial). Novosibirsk: Izd-vo NGU, 2008. 92 p.

28. Fetisov G.V., Ishchenko A.A., Tafeenko V.A., Der Jang Liaw // The nano-technology journal. 2010. № 4 (24). P. 35–44.

29. Gupta S.K., Desai Rucha, Jha\$ P.K., Sahoo S.P., Kirin D. Article On line. 25 September 2003. Doi. 10.1002/jrs.2427.

30. Yacenko D.A. Razvitie i primenenie metodov modelirovaniya rentgenovskikh difrakcionnykh kartin dlya strukturnoj diagnostiki poroshkovykh nanomaterialov (The development and application of simulation methods x-ray diffraction patterns for powder structural diagnostics of nanomaterials): abstract of the

Dr.Sc. dissertation. Novosibirsk: Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SO RAN, 2013. 22 p.

31. Dadachov M. Novel titanium dioxide, process of making and method of using same. US Patent Application Publication 2006/0171877.

32. Kuz'micheva G.M., Savinkina E.V., Chernobrovkin M.G., Titov D.N., Demina P.A., Obolenskaya L.N., Bruk L.G., Yakovenko A.G. // Inorganic Materials. 2011. V. 47. № 7. P. 838–844.

33. Kuzmicheva G.M., Savinkina E.V., Obolenskaya L.N., Zubavichus Ya V., Murzin V.Yu., Podbelskiy V.V., Sadovskaya N.V. // J. Nanoparticle Research. 2015. Issue 10. P. 406–410

34. Urusov V.S. Teoreticheskaya kristalloghimiya (Theoretical crystal chemistry). M.: Izd-vo MGU, 1987. 272 p.

35. Kuz'micheva G.M., Gajnanova A.A., Podbel'skij V.V. Technol-1. Modelirovanie difraktogrammm dvukhfaznykh smesey nanorazmernykh obrazcov s dioksidom titana so strukturoj anataza i η -TiO₂ (Simulation of diffraction patterns of two-phase mixtures of nanoscale samples of titanium dioxide with the structure of anatase and η -TiO₂). The certificate of state registration of computer programs № 2014660201 (02.10.2014).

36. Jerman Z. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1966. Bd. 31. S. 3280–3286.

37. Kuz'micheva G.M., Gajnanova A.A., Orekhov A.S., Klechkovskaya V.V., Sadovskaya N.V., Chernyshev V.V. // Crystallography Reports. 2014. V. 59. № 6. P. 1008–1014.

38. Obolenskaya L.N., Kuz'michyova G.M., Savinkina E.V., Zhilkina A.V., Sadovskaya N.V., Prokudina N.A., Chernyshev V.V. // Russian Chemical Bulletin. 2012. № 11. P. 2032–2038.

39. Kuz'micheva G.M., Domoroshchina E.N., Savinkina E.V., Obolenskaya L.N. // In book: Titanium Dioxide / Ed. J. Brown. Ch. 9. Nanosized Titania with Anatase Estructure: Sinthesis, Characterization, Applications and Environmental Effects. 2014. Nova Sience Publishers, Inc. P. 177–227.

40. Savinkina E.V., Kuz'micheva G.M., Obolenskaya L.N., Domoroshchina E.N. Sposob polucheniya nanorazmernoj η -modifikacii dioksida titana (Method of obtaining nanosized η -modification of titanium dioxide): pat. 2469954 Ros. Federaciya. № 2011102265/05; zayavl. 21.01.2011; opubl. 20.12.2012. Byul. № 35 (Pat. 2469954. Rus. Fed. 21.01.2011, publ. 20.12.2012, Bull. № 35).

41. Li G., Li L., Boerio-Goates J., Woodfield B. // J. Amer. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 8659–8666.

42. Yang Q., Xie C., Xu Z., Gao Z., Du Y. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 5554–5560.

43. Kostrikin A.V., Kuznecova R.V., Kosenkova O.V. // Voprosy sovremennoj nauki i praktiki (Problems

- of contemporary science and practice). RUDN. 2007. № 2. P. 185–192.
44. Qian L., Du Z.L., Yang S.Y., Jin Z.S. // *J. Mol. Struc.* 2005. V. 749. P. 103–107.
 45. Yan M., Chen F., Zhang J., Anpo M. // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 119. P. 8673–8678.
 46. Bezrodna T., Puchkovska T., Shymanovska V., Baran J., Patajczak H. // *J. Molec. Struct.* 2004. V. 700. P. 175–181.
 47. Obolenskaya L.N., Demina P.A., Gajnanova A.A., Zybinskij A.M., Domoroshchina E.N., Savinkina E.V., Kuz'micheva G.M. // *Nanotekhnologii. Ehkologiya. Proizvodstvo (Nanotechnology. Ecology. Production)*. 2013. № 6(25). P. 41–45.
 48. Gainanova A., Kuzmicheva G., Kopylova E., Dorokhov A. // *Abstr. 14th European Conference on Solid State Chemistry (ECSSC14)*. 7-10 July 2013, Bordo. France. P. 127.
 49. Denisova T.A. *Sostoyanie vody v gidratirovannykh dioksidakh titana i olova (The state of water in the hydrated dioxides of titanium and tin): abstract of the PhD dissertation*. Ekaterinburg: The Institute of chemistry. Ural branch of RAS, 1985. 24 p.
 50. Muhlebach J., Muller K., Schwarzenbach G. // *Inorg. Chem.* 1970. V. 9. № 11. P. 2381–2390.
 51. Cheng H., Ma J., Zhao z., Qi L. // *Chem. Mater.* 1995. V. 7. P. 663–668.
 52. Dadachov M. Novel adsorbents and process of making and using same. US Patent Application Publication 2006/0144793.
 53. Zhang J., Li M., Feng Z., Chen J., Li C. *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. P. 927–935.
 54. Ivanda M. [et al.] // *J. Mol. Struct.* 1999. V. 480-481. P. 641–644.
 55. Dimitrijevic N.M., Saponjic Z.V., Rabatic B.M. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2007. V. 111. P. 7235–7241.
 56. Obolenskaya L.N., Zaporozhec M.A., Kuz'micheva G.M., Savinkina E.V., Podbel'skij V.V., Amarantov S.V., Sadovskaya N.V., Prokudina N.A., Avilov A.S., Nikolajchik V.I. // *Crystallography Reports*. 2015. V. 60. № 3. P. 455–466.
 57. Zagrafskaya R.V., Karnaukhov A.P., Fenelonov V.B. // *Kinetics and Catalysis*. 1976. V. 17. P. 739–744.
 58. Greg S., Sing K. *Adsorption, Surface Area and Porosity: Trans. By Eng.* 2d Ed. izd. M.: Mir, 1984. 306 p. (in Russ.)
 59. ISO 15901 – 2:2006 (E). Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption – Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption.
 60. ISO 15901-3:2007. Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption – Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption.
 61. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. № 4. P. 603–619.
 62. Savinkina E., Kuzmicheva G., Obolenskaya L. // *Int. J. Energy and Environment*. 2012. V. 6. Is. 2. P. 268–275.
 63. Gajnanova A.A., Kuz'micheva G.M., Domoroshchina E.N., Serkhacheva N.S., Sadovskaya N.V., Prokopov N.I. // *Fundamental research*. 2013. № 1. Ch. 3. P. 784–788.
 64. Chukin G.D., Khrustalev S.V. // *Journal of physical chemistry*. 1973. V. 40. № 8. P. 2055–2058.
 65. Luchinskij G.P. *Khimiya titana (Chemistry of titanium)*. M.: Khimiya, 1971. 471 p.
 66. Meng X., Dadachov M., Korfiatis G.P., Christodoulatos C. Methods of preparing a surface-activated and using same in water treatment processes. US 2003/0155302.
 67. Demina P.A., Kuz'michev A.A., Tsybinsky A.M., Obolenskaya L.N., Kuzmicheva G.M., Domoroshchina E.N., Savinkina E.V. // *Appl. Nanoscience*. 2013. DOI 10.1007/s13204-013-0279-9.
 68. Demina P.A., Zybinskij A.M., Kuz'micheva G.M., Obolenskaya L.N., Savinkina E.V., Prokudina N.A. // *Crystallography Reports*. 2014. V. 59. № 3. P. 473–479.
 69. Chen X., Mao S.S. // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. № 7. P. 2891–2959.
 70. Lin H., Huang C.P., Shah I.S., Li W., Ni C., S., Tseng Y.-H. // *Appl. Catalysis B: Environment*. 2006. V. 68. P. 1–11.
 71. Lazar M.A., Varghese S., Nair S.S. // *Catalysts*. 2012. V. 2. P. 572–601.
 72. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. // *AAPPS Bull.* 2007. V. 17. № 6. P. 12–29.
 73. Xu J.-H., Li J., Dai W.-L., Cao Y., Li H., Fan K. // *Appl. Catal. B.* 2008. V. 79. P. 72–80.
 74. Liu G., Zhao Y., Sun C., Li F., Lu G.Q., Cheng H.-M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. Bd. 47. S. 4516–4520.
 75. Liu G., Han C., Pelaez M., Zhu D., Liao S., Likodimos V., Kontos A.G., Falaras P., Dionysiou D.D. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2013. V. 372. P. 58–65.
 76. Periyat P., McCormack D.E., Hinder S.J., Pillai S.C. // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. P. 3246–3253.
 77. Katsanaki A.V., Kontos A.G., Maggos T., Pelaez M., Likodimos V., Pavlatou E.A., Dionysiou D.D., Falaras P. // *Appl. Catal. B.* 2013. V. 140. P. 619–625.
 78. Zhao W., Ma W., Chen C., Zhao J., Shuai Z. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 4782–4783.
 79. Ma X., Dai Y., Guo M., Huang B. // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. P. 24496–24502.
 80. Savinkina E.V., Obolenskaya L.N., Kuz'micheva G.M., Dorokhov A.V., Civadze A.Yu. // *Rep. AN*. 2011. V. 441. № 3. P. 342–344.
 81. Obolenskaya L.N., Domoroshchina E.N.,

Savinkina E.N., Kuz'micheva G.M. // Fundamental'nye issledovaniya (Fundamental research). 2013. № 1. Ch. 3. P. 796–801.

82. Zamilackov I.A., Savinkina E.V., Volov A.N., Grigor'ev M.S., Lonin I.S., Obolenskaya L.N., Ponomarev G.V., Kojfman O.I., Kuz'micheva G.M., Civadze A.Yu. // Macroheterocycles. 2012. V. 5. № 4-5. P. 308–314.

83. Savinkina E., Obolenskaya L., Kuzmicheva G. // Appl. Nanoscience. 2015. V. 5. Is. 1. P. 125–133.

84. Obolenskaya L.N., Kuzmicheva G.M., Savinkina E.V., Gainanova A.A., Zubavichus Ya.V., Murzin V.Yu., Sadovskaya N.V. // Crys. Eng. Comm. 2015. V. 17. P. 7113–7123.

85. Obolenskaya L.N., Savinkina E.N., Kuz'micheva G.M. Sposob prigotovleniya titanoksidnogo fotokatalizatora, aktivnogo v vidimoy oblasti spectra (Method of preparation titanocene of photocatalyst, active in visible area of the spectrum): pat. 2520100 Ros. Federaciya. № 2012150899/04; zayavl. 28.11.1012; opubl. 20.06.2014, Byul. № 17 ((Pat. № 2012150899/04. 28.11.1012, publ. 20.06.2014, Bull. № 17).).

86. L.N. Obolenskaya, G.M. Kuz'micheva, Ya.V. Zubavichus, V.Yu. Murzin, E.V. Savinkina, N.V. Sadovskaya Sposob modificirovaniya margancem nanorazmernogo dioksida titana (Method of modifying

manganese nano-sized titanium dioxide) pat. №2565689 Ros. Federaciya. № 2014120048/05(031984); zayavl. 20.05.1014; opubl. 21.09.2015, (Pat. № 2014120048/05(031984) 20.05.1014, publ. 21.09.2015).

87. Kuz'micheva G.M., Gajnanova A.A., Kabachkov E.N., Sadovskaya N.V., Dorokhov A.V. Sposob prigotovleniya fotokatalizatora na osnove η -modifikacii dioksida titana, dopirovannogo vanadiem, aktivnogo v vidimoy oblasti spectra (Method of preparing photocatalyst based on η -modification of titanium dioxide doped with vanadium, active in the visible region of the spectrum): pat. 2540336 Ros. Federaciya. № 2013153716/04; zayavl. 04.12.2013; opubl. 10.02.2015. Byul. № 4 (Pat. № 2013153716/04 04.12.2013, publ. 10.02.2015, Bull. № 4).

88. Zhang J., Xu Q., Feng Z.C., Li M.J., Li C. // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 1766–1769.

89. Scanlon D.O., Dunnill C.W., Buckeridge J., Shevlin S.A., Logsdail A.J., Woodley S.M., Catlow C.R.A., Powell M.J., Palgrave R.G., Parkin I.P., Watson G.W, Keal T.W., Sherwood P., Walsh A., Sokol A.A. // Nature Mater. 2013. V. 12. P. 798–801.

90. Kho Y.K., Iwase A., Teoh W.Y., Madler L., Kudo A., Amal R. // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 2821–2829.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ МИКРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.Е. Мирофьянченко¹, инженер-технолог 1 категории, А.С. Кашуба¹, начальник участка фотолитографии, Е.В. Пряникова², инженер 1 категории, Н.И. Яковлева¹, зам. начальника НИЦ, В.В. Арбенина^{3,@}, доцент

¹ОАО «НПО «Орион», Москва, 111123 Россия

²НИТУ МИСИС, Москва, 119991 Россия

³Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: arbenina@mitht.ru

Рассмотрены основные принципы растровой электронной (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Проведен сравнительный анализ этих методов в отношении факторов рабочей среды, определении состава и исследования морфологии поверхности. Показана применимость этих методов для исследования морфологии поверхности и других важных параметров полупроводниковых структур.

Ключевые слова: АСМ, РЭМ, морфология поверхности, определение состава, теллурид кадмия-ртути (КРТ), InSb, AlGaIn, InGaAs.

HIGH-RESOLUTION MICROSCOPY METHODS FOR SURFACE MORPHOLOGY SEMICONDUCTORS INVESTIGATION

A.E. Mirofyanchenko¹, A.S. Kashuba¹, E.V. Pryanikova², N.I. Yakovleva¹, V.V. Arbenina^{3,@}

¹RD&P Centre Orion, Moscow, 111123 Russia

²NUST MISIS, Moscow, 119991 Russia

³Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

@ Corresponding author e-mail: arbenina@mitht.ru

Many techniques for high-resolution surface analysis of semiconductors are known, such as optical, X-ray, transmission electron microscopy etc. However, atomic-force microscopy and scanning electron microscopy are generally used. In this article, basic principles of scanning electron and atomic-force microscopy are considered. This article shows advantages and disadvantages of each technique. These techniques can be used for quality assessment of semiconductors wafers and structures at different stages of production such as incoming inspection, interoperation inspection and functional control. For AFM study we used "tapping mode" which is well suited for epitaxial structures. SEM images were obtained in secondary electrons imaging mode. These two techniques were compared with respect to the following factors: surface morphology, working environment and the determination of composition. Specific defects for each semiconductor structure and substrates for epitaxy were studied in detail. One of the main advantages of AFM is 3D imaging of the surface together with a "true" vertical resolution less than 0.1 nm. On the contrary, lateral resolution in SEM is better. AFM works under atmospheric environmental conditions that exclude sample preparation. SEM requires vacuum conditions, but at the same time, this "disadvantage" helps to realize its excellent analytical potential.

The applicability of these methods for surface morphology investigations of semiconductors such as Ge, MCT, InSb, AlGaIn, InGaAs is shown. These materials are commonly used for IR imaging systems in military and civil applications, and their quality is very important.

In summary, we conclude that both techniques complement each other. In a modern laboratory it is better to use these techniques side-by-side to achieve satisfactory results

Keywords: AFM, SEM, surface morphology, composition, CHT, InSb, AlGaIn, InGaAs.

Введение

В процессе исследования различных полупроводниковых материалов, которые применяются для изготовления инфракрасных фотоприемных устройств, используется широкий спектр аналитического оборудования в зависимости от типа искомой информации [1]. Для определения морфологии поверхности с высоким разрешением наиболее часто применяют методы атомно-силовой (АСМ) и растровой электронной (РЭМ) микроскопии. Как правило, разрешающая способность атомно-силового и растрового электронных микроскопов находится в пределах 1–10 нм, а в самых передовых устройствах – менее 1 нм. Несмотря на схожесть областей применения и разрешающей способности этих приборов, принцип формирования изображения в них разный, что позволяет с помощью АСМ и РЭМ получать информацию о морфологии и строении поверхности изучаемого объекта различного типа.

Цель настоящей работы – показать сходства и различия методов микроскопии высокого разрешения (атомно-силовой и растровой электронной микроскопии) для изучения морфологии поверхности полупроводниковых подложек и структур.

Экспериментальная часть

Исследования поверхности полупроводниковых объектов проводили на растровых электронных микроскопах Quanta 3D FEG (FEI) и Mira 3 LM (TESCAN): ускоряющее напряжение в колонне электронного зонда составляло ~ 20–30 кВ.

Поверхность полупроводниковых подложек и эпитаксиальных слоев изучали также с помощью атомно-силового микроскопа «ИНТЕГРА Максимус» (производство российской компании НТ-МДТ). Для измерений выбирали полуконтактный режим сканирования с применением кантилевера NSG10_LKC с характерной резонансной частотой ~250 кГц и жесткостью 5.5 Н/м. Амплитуда свободных резонансных колебаний самого кончика кантилевера составляла величину ~ 60 нм. Радиус закругления острия такого зонда порядка 1–3 нм, что позволяет исследовать поверхность полупроводникового объекта с высоким разрешением.

Исследования проводили в атмосферных условиях при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

В основе работы РЭМ лежит сканирование поверхности образца сфокусированным электронным пучком. При этом ответные сигналы от образца в каждой точке облучаемой поверхности анализируются соответствующими детекторами и используются для модуляции локальной яркости кинескопа, развертка

которого синхронна со смещением пучка первичных электронов. На экране возникает соответствующий контраст изображения [2]. Наибольший интерес для контроля качества полупроводниковых структур представляют сигналы вторичных, отраженных и обратно рассеянных электронов, а также рентгеновское излучение.

Сигналы с детектора вторичных электронов (ВЭ) используются для исследования поверхности с максимальным разрешением, которое позволяет РЭМ [3]. Вторичные электроны характеризуются очень малой энергией (~50 эВ), и поэтому из-за сильного поглощения в образце в результате различных процессов их выход с глубины более 10 нм не оказывает влияния на регистрируемый сигнал. Разрешающая способность во ВЭ определяется, прежде всего, диаметром электронного зонда, а основным параметром, влияющим на выход вторичных электронов, является угол падения пучка первичных электронов на поверхность образца. Таким образом, развитость рельефа вызывает резко выраженные изменения в интенсивности выхода ВЭ [4]. Этот эффект используется для получения информации о топографии поверхности.

Отраженные, или обратно рассеянные, электроны (ОЭ) образуются в результате однократного упругого рассеивания или в результате многократного рассеивания на малые углы [3]. Получение изображения в обратных электронах представляет интерес тем, что их эмиссия зависит от атомного номера элементов, входящих в состав образца. Участок поверхности образца с более высоким средним атомным номером отражает большее число электронов, и его изображение выглядит светлее относительно других участков образца. При этом разрешающая способность в режиме отраженных электронов хуже, чем в режиме вторичных электронов [3–5]. Некоторые из возможных применений канала ОЭ включают в себя определение количественного состава приповерхностных слоев полупроводниковой структуры и выявление микронеоднородностей в образце.

Важнейшим достоинством РЭМ является комплектация использованных устройств рентгеновским спектральным анализатором. Возбужденные первичными электронами атомы образца, возвращаясь в основное состояние в результате переходов электронов с более высоких оболочек, излучают электромагнитный квант в рентгеновском диапазоне. Так как любой атом имеет конечное число уровней, то рентгеновское излучение дает линейчатый спектр, который уникален для каждого элемента. Исследуя энергетический спектр, можно сделать выводы об элементном составе образца, а определяя интенсивность линий в спектре – о количестве соответствующих элементов [3]. Тормозное рентгеновское из-

лучение, возникающее при торможении первичных электронов в кулоновских полях атомов, определяет контрастность линии в спектре и мешает рентгено-спектральному микроанализу (РСМА).

Поскольку основной задачей явилось исследование поверхности полупроводниковых объектов с максимальным разрешением, то все последующие изображения получали во вторичных электронах.

В АСМ изображение формируется за счет построчного перемещения заостренного зонда (иглы) над исследуемой поверхностью, при этом регистрируются различного рода взаимодействия между иглой и образцом (в первую очередь, силы Ван-дер-Ваальса). Сканирование осуществляется трубчатым пьезосканером, который может изменять свои линейные размеры (по x , y , z) во внешнем электрическом поле [6]. При сканировании система обратной связи поддерживает постоянную силу взаимодействия зонда и образца: она определяется с помощью оптической системы «лазер-фотодиодный детектор» и преобразуется в электрический сигнал. Реальное мгновенное значение последнего сравнивается с изначально задаваемым оператором сигналом. При измерениях формируется разностный сигнал, который подается на Z -электрод пьезосканера. Таким образом, сила взаимодействия зонд–образец поддерживается постоянной, а напряжение на Z -электроде пропорционально профилю поверхности. Указанное обстоятельство используется для исследования топографии поверхности.

Существуют три режима работы АСМ: контактный, полуконтактный и бесконтактный. При исследовании полупроводниковых структур, в особенности, эпитаксиальных слоев, чаще всего используется полуконтактный режим сканирования. Полуконтактный режим сканирования минимально воздействует на образец, но обладает при этом высоким разрешением и практически неразрушающим воздействием на образец [6]. Высокая точность измерений, особенно по оси z подтверждается калибровкой с помощью сертифицированной тестовой решетки TGQ1 с высотой ступеней 20.8 нм.

Методы атомно-силовой и растровой электронной микроскопии имеют много общего. Главное их сходство в назначении: оба метода созданы для исследования свойств поверхности. Совместное использование этих методов позволяет получить практически полную информацию о топографии поверхности образца, составе, механических и иных свойствах [7].

Рабочая среда – одно из главных отличий АСМ и РЭМ. Растровый электронный микроскоп является вакуумным прибором, так как при атмосферном давлении электронный пучок сильно рассеивается и поглощается, что делает невозможным его фокусировку [3, 4]. Рабочее давление в камере РЭМ состав-

ляет не более 10^{-5} торр [3], причем вакуум необходимо постоянно поддерживать.

Серьезные сложности возникают при исследовании непроводящих образцов. Возможные решения, такие как напыление тонкой пленки металла или режим «плохого вакуума», ведут к модификации свойств образца и снижению разрешения, соответственно.

Метод АСМ лишен этих недостатков, что значительно расширяет его возможности. Измерения можно проводить на воздухе, причем с одинаковым качеством для проводящих и непроводящих материалов.

Хотя методы АСМ и РЭМ имеют очень близкие значения латерального разрешения, в отдельных ситуациях использование одного из методов может дать более полное представление о поверхности образца. Главное различие этих методов заключается в масштабе, в котором они отслеживают высоту профиля поверхности образца.

При исследовании атомарно-гладких поверхностей, получаемых, например, в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии или при химико-механической полировке пластин, выбор обычно делается в пользу АСМ, так как сигнал вторичных электронов в РЭМ, используемый при исследовании топографии, сильно зависит от развитости рельефа, и в результате получается слабоконтрастное изображение поверхности с минимумом полезной информации.

Антимонид индия InSb является одним из основных материалов для создания фотоприемных устройств среднего ИК-диапазона. Перспективным считается использование сильнолегированного InSb в качестве подложки при эпитаксиальном наращивании полупроводниковых гетероструктур [8]. Морфология поверхности при этом имеет определяющее значение. В различии изображений поверхности хорошо отполированной подложки из антимонида индия, полученных на АСМ и в РЭМ, можно убедиться по микрофотографиям, представленным на рис. 1. Изображение поверхности подложки, сделанное во вторичных электронах (РЭМ, рис. 1, слева), показано вместе с изображением той же подложки InSb , сделанном в полуконтактном режиме на АСМ (рис. 1, справа). Помимо улучшенного контраста, изображение, сделанное на АСМ, содержит информацию о высоте профиля.

Преимущество АСМ в точном определении высоты по оси z еще более наглядно при исследовании эпитаксиальных слоев $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. На рис. 2 хорошо видны ступени роста слоя $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и, что более важно, мы можем узнать высоту каждой ступени, которая составляет несколько ангстрем.

Однако АСМ имеет довольно ограниченный диапазон сканирования: порядка 5-6 мкм по оси z и до 100 мкм по осям x , y [7]. Поэтому, если целью исследования является проведение качественного экспресс-анализа на относительно большой площади,

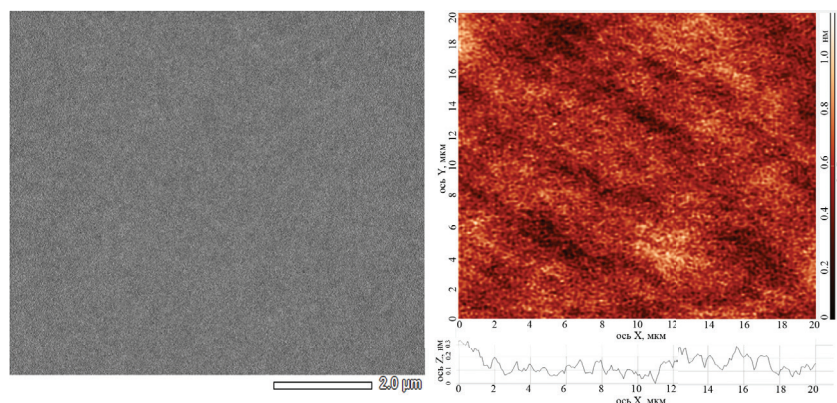


Рис. 1. Изображение поверхности подложки InSb во вторичных электронах в РЭМ (слева) и в полуконтактном режиме с профилограммой на АСМ (справа).

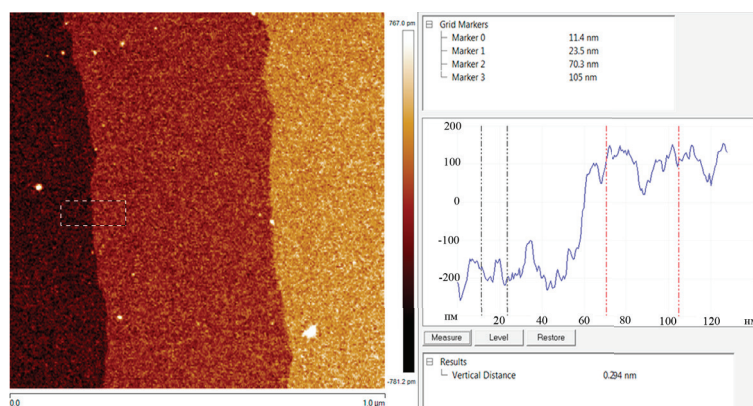


Рис. 2. Ступени роста эпитаксиального слоя $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ (высота ступеней $\sim 3 \text{ \AA}$).

то предпочтительнее использовать РЭМ, который позволяет за счет хорошей глубины резкости анализировать области порядка 1 мм^2 при хорошем разрешении [3, 4]. Целесообразно проводить исследование сначала на РЭМ – для получения общей картины, а уже затем переходить к более детальному изучению на АСМ. Существуют также приборы, совмещающие в одном корпусе оба устройства [7].

В силу ряда особенностей формирования изображения в РЭМ бывает сложно отличить выступ от впадины, т.е. различать такие часто встречающиеся «ростовые» дефекты, как дефекты типа «холмик» и «ямка». Возможным решением данной проблемы является сканирование образца в поперечном сечении, однако для

этого образец необходимо расколоть, что является деструктивной и довольно трудоемкой задачей.

В АСМ информация о перепаде высот содержится в сканированном изображении, поэтому определить выступ или впадину на поверхности образца очень просто. АСМ используется, например, при исследовании ямок травления на пластинах германия, которые применяются в качестве подложек при выращивании твердых растворов теллурида кадмия–ртути (КРТ) – основного материала инфракрасной фотоелектроники [9]. Измеряя методами АСМ глубину конкретной ямки, можно подобрать наиболее подходящую селективную травильную композицию для выявления ориентации подложек Ge и оптималь-

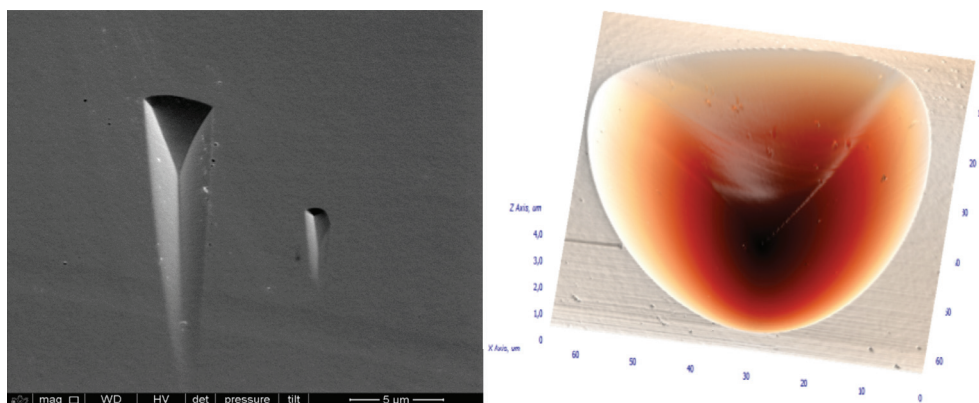


Рис. 3. Изображения ямок травления на подложках Ge, полученных в РЭМ (слева) и на АСМ (справа).

Исследование сильно шероховатой поверхности является одним из достоинств РЭМ, т.к. сильно развитый рельеф благоприятствует выходу вторичных электронов. При изучении V-дефектов, возникающих в ге-

тероструктурах на основе КРТ, на АСМ-изображении сложно понять, какую форму имеют кристаллиты. Изучив эти же дефекты на изображениях в РЭМ, удалось впервые установить их геометрию (рис. 4) [10, 11].

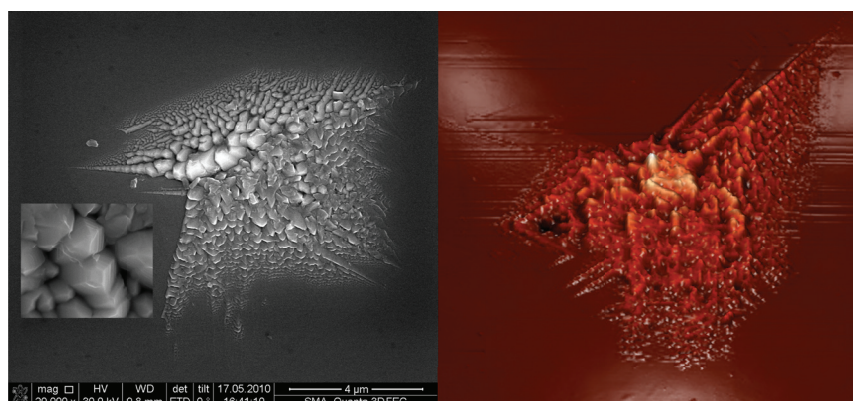


Рис. 4. Изображения V-дефектов, возникающих в гетероструктурах на основе КРТ, в РЭМ (слева) и на АСМ (справа).

Метод АСМ дает возможность оценить состояние поверхности не только качественно, но и количественно, в частности, по значениям среднеарифметического или среднеквадратичного отклонения профиля до и после обработки. Это очень важно в случае необходимости принятия решения о введении технологического этапа в существующую технологию.

Еще один пример выбора между РЭМ и АСМ для выявления особенностей дефектов показан на примере исследования сложных многослойных гетероструктур на основе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, применяемых для изготовления фотоприемных устройств УФ-диапазона спектра [12]. На рис. 5 представлены дефекты верхнего слоя из нитрида галлия гетероструктуры на основе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Слева (рис. 5) мы видим выход большого количества кристаллитов на поверхность образца, которые снижают годность готовых гетероструктур; справа (рис. 5) – увеличенное изображение одного дефекта такого типа. Как видно, возможности РЭМ позволяют без труда представить форму кристаллита и увидеть начальные стадии зароды-

шеобразования. Получить изображения такого типа дефектов с таким же качеством на АСМ невозможно.

Оба метода на основе различных методик могут давать информацию о составе образца [7, 13–15].

Для определения химического состава образца в методе РЭМ чаще всего используются сигналы обратно рассеянных электронов и рентгеновского излучения. Рентгеновские лучи детектируются интегрированными в растровый электронный микроскоп приставками либо энергодисперсионным или волновым дисперсионным спектрометрами.

Следует отметить, что в РЭМ реализуется возможность локального определения состава, т.е. имеется возможность сравнивать состав дефекта с составом бездефектной области. При этом становится понятна сама природа возникающего дефекта, в соответствии с которой определяются методы его устранения.

В АСМ нет возможности определения элементного состава образца, однако информацию о составе можно получить косвенно, основываясь на различии

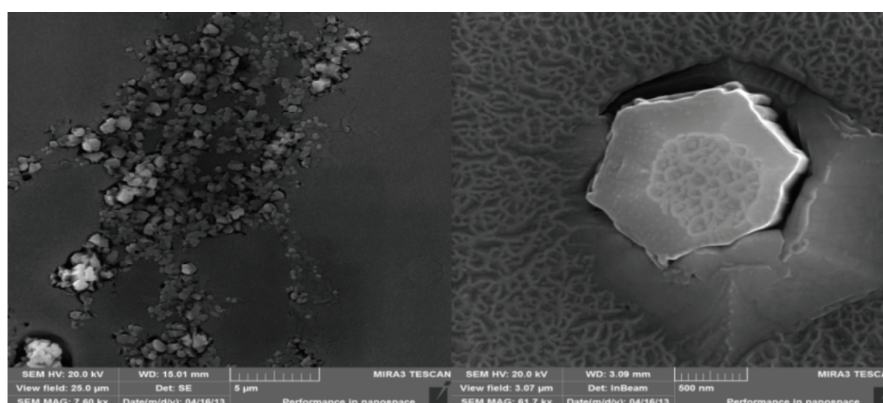


Рис. 5. Дефект, возникающий в верхнем слое (GaN) многослойной гетероструктуры на основе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, и его отдельный фрагмент (микрофотографии сделаны при различном увеличении в РЭМ).

физических свойств поверхности, таких как трение, электростатические и магнитные силы и др. взаимодействия [13]. Одной из методик АСМ, чувствительной к свойствам поверхности, является метод фазового контраста, в котором одновременно регистрируются амплитуда и фазовый сдвиг. Неоднородная по своим свойствам поверхность будет давать контрастное изображение, соответствующее величине сдвига фазы [15].

Заключение

Наиболее подходящими методами для изучения морфологии поверхности с высоким разрешением являются методы АСМ и РЭМ. АСМ используется для оценки качества поступающих пластин (входной контроль), для исследования пластин, прошедших различную обработку (межоперационный контроль), а также для тестирования свойств уже готовых элементов и схем (функциональный контроль). Главное преимущество АСМ – в трехмерной структуре изображения и его вертикальном разрешении. В РЭМ можно «посмотреть» гораздо большую площадь поверхности в хорошем латеральном разрешении. РЭМ – более универсальный прибор со встроенным рентгеноспектральным микроанализатором, позволяющий до долей процента определять элементный состав. Тем не менее, АСМ способен давать некоторую информацию о составе на основе физических свойств поверхности. Тот факт, что для своей работы АСМ не требует вакуума, расширяет области его применения, однако именно наличие вакуума делает возможным использование в РЭМ рентгеноспектрального микроанализа. С другой стороны, в РЭМ имеются определенные сложности, связанные с исследованиями плохо проводящих образцов.

Наличие атомно-силового и растрового электронного микроскопов в научной лаборатории позволяет выполнить широкий диапазон измерений и получить исчерпывающую информацию об исследуемом материале. Только такую лабораторию можно считать универсальной и добиваться максимального результата.

Список литературы:

1. Филачев А.М., Таубкин И.И., Тришенков М.А.. Твердотельная фотоэлектроника. Фоторезисторы и фотоприёмные устройства. М: Физматкнига, 2012. 367 с.
2. Watt I.M. The Principles and Practice of Electron Microscopy. Cambridge: Cambridge University Press, 1985. 303 p.
3. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Ф. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в 2-х кн. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 303 с.

4. Барышников Ф.М., Зайцев А.А., Концевой Ю.А. // Электронная техника. Серия 2. Полупроводниковые приборы. 2010. Т. 225. С. 8–12.
5. Binnig G., Quate C.F., Gerber Ch. // Physical Review Letters. 1986. V. 56. I. 9. P. 1–2.
6. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Н.Новгород: Техносфера, 2004. 144 с.
7. Russell P., Batchelor D., Thornton J. // Microscopy and Analysis. 2000. V. 49. P. 1–9.
8. Sun W., Fan H., Peng Z., Zhang L., Zhang X., Zhang L., Lu Z., Si J., Emelyanov E., Putyato M., Semyagin B., Pchelyakov O., Preobrazhenskii V. // Infrared Physics & Technology. 2014. V. 62. P. 143–146.
9. Сизов А.Л., Бурлаков И.Д., Яковлева Н.И., Коротаев Е.Д., Мирофянченко А.Е. // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 5. С. 94–98.
10. Пермикина Е.В., Кашуба А.С., Арбенина В.В. // Неорг. материалы. 2012. Т. 48. № 7. С. 765–770.
11. Пермикина Е.В., Кашуба А.С., Ляликов А.В., Коротаев Е.Д., Бурлаков И.Д. // Прикладная физика. 2012. № 5. С. 81–90.
12. Васильев А.Г., Колковский Ю.В., Концевой Ю.А. Приборы и устройства на широкозонных полупроводниках. М.: Техносфера, 2011. 416 с.
13. Neves B.R.A., Salmon M.E., Russell P.E., Troughton E.B. // Microscopy and Microanalysis, 1999. V. 49. P. 413–419.
14. Lemoine P., Lamberton R.W., Ogwu A.A. // J. App. Phys. 1999. V. 86. P. 6564–6570.
15. Власов А.И., Елсуков К.А., Косолапов И.А. Электронная микроскопия: учеб. пособие. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. 168 с.
16. Мошников В.А., Спивак Ю.М., Алексеев П.А., Пермиков Н.В. Атомно-силовая микроскопия для исследования наноструктурированных материалов и приборных структур: учеб. пособие. СПб: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2014. 144 с.

References:

1. Filachev A.M., Taubkin I.I., Trishenkov M.A., Tverdotelnaya fotoelektronika. Fotorezistory i Fotopriemnye Ustroystva. M.: Fizmatkniga, 2012. 367 p.
2. Watt I.M. The Principles and Practice of Electron Microscopy. Cambridge: Cambridge University Press, 1985. 303 p.
3. Goldstein J., Newbury D., Echlin P., Joy D., Lyman C., Fiori Ch., Lifshin E. Rastrovaya Elektronnaya Mikroskopiya i Rentgenovskiy Mikroanaliz: v 2-kh kn. (Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis). M.: Mir, 1984. 303 p. (in Russ.)
4. Baryshnikov F.M., Zaycev A.A., Kontcevoy Yu.A. // Elektronnyy tekhnika. Seriya 2. Poluprovodnikovyye pribory. [Electron devices (series2, Semiconductor devices)], 2010.V. 225. P. 8–12. (in Russ.)
5. Binnig G., Quate C.F., Gerber Ch. // Physical

Review Letters. 1986. V. 56. I. 9. P. 1–2

6. Mironov V.L. Osnovy Skaniruyushey Zondovoy Mikroskopii (Basics of Scanning Probe Microscopy). N.Novgorod: Tekhnosfera, 2004. 144 p.

7. Russell P., Batchelor D., Thornton J. // Microscopy and Analysis. 2000. V. 49. P. 1–9.

8. Sun W., Fan H., Peng Z., Zhang L., Zhang X., Zhang L., Lu Z., Si J., Emelyanov E., Putyato M., Semyagin B., Pchelyakov O., Preobrazhenskii V. // Infrared Physics & Technology. 2014. V. 62. P. 143–146.

9. Sizov A.L., Burlakov I.D., Yakovleva N.I., Korotaev E.D., Mirofyanchenko A.E. // Vestnik MITHT. 2013. V. VIII. № 5. P. 94–98. (in Russ.)

10. Permikina E.V., Kasuba A.S., Arbenina V.V. // Inorganic materials. 2012. T. 48. № 7. P. 765–770. (in Russ.)

11. Permikina E.V., Kashuba A.S., Lyalikov A.V., Korotaev E.D., Burlakov I.D. // Prikladnaya Fizika (Applied Physics). 2012. № 5. P. 81–90. (in Russ.)

12. Vasiliev A.G., Kolkovski Yu.V., Kontsevoy Yu.A. Pribory i Ustroystva na Shirikozonnykh Poluprovodnikah. [Apparatus and devices on wide-gap semiconductors]. M.: Tekhnosfera, 2011. 416 p. (in Russ.)

13. Neves B.R.A., Salmon M.E., Russell P.E., Troughton E.B. // Microscopy and Microanalysis, 1999. V. 49. P. 413–419.

14. Lemoine P., Lamberton R.W., Ogwu A.A. // J. App. Phys. 1999. V. 86. P. 6564–6570.

15. Vlasov A.I., Elsukv K.A., Kosolapov I.A. Elektronaya microscopy: uch. pocobie. M. izd. MGTU im. N.E. Bauman, 2011. 168 p.

16. Moshnikov V.A., Spivak Yu.M., Alekseev P.A., Permyakov N.V. Atomno-silovaya mikroskopiya dlya issledovaniya nanostrukturirovannykh materialov I pribornyykh struktur: ucheb. pos. (Atomic force microscopy for the study of nanostructured materials and device structures: tutorial) SPb.: SPEU «LETI», 2014. 144 p.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ С ГРАВИТАЦИОННЫМ ПОЛЕМ

Б.В. Алексеев[@], заведующий кафедрой, И.В. Овчинникова, доцент

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра физики, Москва, 119571 Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: boris.vlad.alexeev@gmail.com

Выведены нелокальные релятивистские гидродинамические уравнения, описывающие движение фотонов в гравитационном поле. Получены численные автомодельные волновые решения этих уравнений для одномерного движения фотонов одинаковой энергии в продольном поле. Показано влияние гравитационного поля на частоту и число фотонов в единице объема.

Ключевые слова: нелокальная релятивистская гидродинамика, уравнения Алексеева, гравитационное поле, фотоны.

THE INTERACTION OF RADIATION WITH THE GRAVITATIONAL FIELD

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

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

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

Nonlocal relativistic hydrodynamic equations describing the motion of photons in a gravitational field are derived. Numerical self-similar wave solutions of these equations for one-dimensional motion of photons of the same energy in a longitudinal gravitational field are found. The influence of the gravitational field on the frequency and number of photons per unit volume is considered.

Keywords: non-local relativistic hydrodynamics, Alexeev's equations, gravitational field, photons.

1. Введение

В настоящее время существуют различные теории гравитации: общая теория относительности Эйнштейна, релятивистская теория гравитации Люгунова А.А., теория Йордана-Бранса-Дикке и другие [1–4]. Наличие конкурирующих теорий объясняется их внутренними противоречиями и существованием экспериментальных данных, не находящихся объяснения в рамках данных теорий.

Хорошо известно, что гравитационное поле взаимодействует с электромагнитным полем, в частности, лучи света звезд отклоняются гравитационным полем Солнца. Таким образом, характеристики гравитационного поля могут изучаться по его влиянию на движение квантов электромагнитного поля – фотонов.

Применение нелокальной кинетической и гидродинамической теории, созданной Алексеевым Б.В.

[5–8], дает хорошие результаты при решении многих проблем теоретической физики. Задачей настоящей статьи является изучение движения фотонов в гравитационном поле на основе релятивистского обобщения данной нелокальной теории [8].

2. Система нелокальных релятивистских гидродинамических уравнений Энскога для фотонов

В общем случае система нелокальных гидродинамических уравнений Энскога имеет вид [8, 9]:
уравнение неразрывности

$$m_0 \frac{\partial N^\alpha}{\partial x^\alpha} - \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \left(\tau_0 \frac{\partial T^{\alpha\beta}}{\partial x^\beta} \right) + m_0 \frac{\partial}{\partial x^\alpha} (\tau_0 T^{K,\alpha}) = 0, \quad (2.1)$$

уравнение движения

$$\frac{\partial T^{I\alpha}}{\partial x^\alpha} - m_0 T^{K,I} - \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \left(\frac{\tau_0}{m_0} \frac{\partial T^{I\alpha\beta}}{\partial x^\beta} \right) + \frac{\partial}{\partial x^\alpha} (\tau_0 T^{Kp, \alpha I}) + \frac{\partial}{\partial x^\alpha} (\tau_0 T^{Kp, I\alpha}) + \tau_0 \frac{\partial T^{Kp, I\alpha}}{\partial x^\alpha} - \tau_0 T^{\frac{\partial K}{\partial x} p, I} - \tau_0 m_0 T^{\frac{\partial K}{\partial p} K, I} = 0, \quad (2.2)$$

уравнение энергии

$$\frac{\partial T^{0\alpha}}{\partial x^\alpha} - m_0 T^{K,0} - \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \left(\tau_0 \frac{\partial T^{0\alpha\beta}}{\partial x^\beta} \right) + \frac{\partial}{\partial x^\alpha} (\tau_0 T^{Kp,\alpha 0}) + \frac{\partial}{\partial x^\alpha} (\tau_0 T^{Kp,0\alpha}) + \tau_0 \frac{\partial T^{Kp,0\alpha}}{\partial x^\alpha} - \tau_0 T^{\frac{\partial K}{\partial x} p,0} - \tau_0 m_0 T^{\frac{\partial K}{\partial p} K,0} = 0. \quad (2.3)$$

Как обычно, по повторяющимся индексам идет суммирование, $\alpha, \beta = 0, 1, 2, 3$. В уравнении движения $l = 1, 2, 3$ (2.2). В системе нелокальных гидродинамических уравнений использованы обозначения: $x^\alpha = (x^0, x^1, x^2, x^3) = (ct, x^1, x^2, x^3)$ — 4-радиус-вектор частицы; m_0 — масса покоя частицы; τ_0 — инвариантный параметр нелокальности (в простейшем случае собственное время движения частицы между столкновениями); 4-вектор потока частиц

$$N^\alpha = c \int p^\alpha f \frac{d^3 p}{p_0}, \quad (2.4)$$

где f — одночастичная функция распределения, $p^\alpha = (m_0 c \gamma, m_0 v^1 \gamma, m_0 v^2 \gamma, m_0 v^3 \gamma)$ — 4-вектор импульса частицы; v^1, v^2, v^3 — компоненты скорости частицы; v — модуль скорости частицы; $\gamma = \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-1/2}$; $d^3 p / p^0$ — скалярный инвариант относительно преобразований Лоренца [10]. Числовая плотность частиц определяется интегралом

$$n = \int f d^3 p. \quad (2.5)$$

В уравнениях (2.1)–(2.3) введены тензорные величины, а именно тензор энергии – импульса

$$T^{\alpha\beta} = c \int p^\alpha p^\beta f \frac{d^3 p}{p^0}, \quad (2.6)$$

4-мерный тензор третьего ранга

$$T^{\alpha\beta\delta} = c \int p^\alpha p^\beta p^\delta f \frac{d^3 p}{p^0}, \quad (\delta = 0, 1, 2, 3). \quad (2.7)$$

Остальные тензорные величины связаны с действующими на частицы системы силами:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ m_0 N^0 - \tau_0 \left[\frac{\partial T^{00}}{\partial t} + \frac{\partial T^{0i}}{\partial x^i} - m_0 T^{K,0} \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial x^i} \left\{ m_0 N^i - \tau_0 \left[\frac{\partial T^{0i}}{\partial t} + \frac{\partial T^{ij}}{\partial x^j} - m_0 T^{K,i} \right] \right\} = 0, \quad (2.14)$$

уравнение движения

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left\{ T^{i0} - \frac{\tau_0}{m_0} \left[\frac{\partial T^{i00}}{\partial t} + \frac{\partial T^{i0}}{\partial x^i} - m_0 T^{Kp,0i} - m_0 T^{Kp,i0} \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial x^i} \left\{ T^{li} - \frac{\tau_0}{m_0} \left[\frac{\partial T^{li0}}{\partial t} + \frac{\partial T^{lij}}{\partial x^j} - m_0 T^{Kp,il} - m_0 T^{Kp,li} \right] \right\} - m_0 T^{K,i} + \\ & + \tau_0 \left(\frac{\partial T^{Kp,i0}}{\partial t} + \frac{\partial T^{Kp,li}}{\partial x^i} - T^{\frac{\partial K}{\partial x} p,i} - m_0 T^{\frac{\partial K}{\partial p} K,i} \right) = 0, \end{aligned} \quad (2.15)$$

уравнение энергии

4-мерный вектор средней силы, действующей на единицу массы

$$T^{K,\alpha} = c \int K^\alpha f \frac{d^3 p}{p^0}; \quad (2.8)$$

четырёхмерный тензор 2 ранга

$$T^{Kp,\alpha\beta} = c \int K^\alpha p^\beta f \frac{d^3 p}{p^0}; \quad (2.9)$$

четырёхмерный тензор 1 ранга

$$T^{\frac{\partial K}{\partial x} p,\alpha} = c \int \frac{\partial K^\alpha}{\partial x^\beta} p^\beta f \frac{d^3 p}{p^0}; \quad (2.10)$$

четырёхмерный тензор 1 ранга

$$T^{\frac{\partial K}{\partial p} K,\alpha} = c \int \frac{\partial K^\alpha}{\partial p^\beta} K^\beta f \frac{d^3 p}{p^0}. \quad (2.11)$$

Тензорные величины (2.8)–(2.11) содержат 4-вектор силы

$$K^\alpha = \left(\frac{F^i p^i}{m_0 c}, \frac{F^1 p^0}{m_0 c}, \frac{F^2 p^0}{m_0 c}, \frac{F^3 p^0}{m_0 c} \right), \quad (2.12)$$

где

$$F^i = m_0 F^{(i)i} + q e_{ijk} v^j B^k, \quad (2.13)$$

$F^{(i)i} = F^{(i)}(x^\alpha)$ есть сила, действующая на единицу массы частицы, $B^k = B^k(x^\alpha)$ — магнитная индукция, $q e_{ijk} v^j B^k = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B})^i$ — сила Лоренца, q — заряд частицы, $i, j, k = 1, 2, 3$; $e_{ijk} = 0$ при $i = j$, $i = k$ или $j = k$, $e_{123} = e_{231} = e_{312} = 1$, $e_{132} = e_{321} = e_{213} = -1$.

Переходя к трехмерным координатам и времени, из (2.1)–(2.3) получаем

уравнение неразрывности

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left\{ T^{00} - \frac{\tau_0}{m_0} \left[\frac{\partial T^{000}}{c \partial t} + \frac{\partial T^{00i}}{\partial x^i} - 2m_0 T^{Kp,00} \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial x^i} \left\{ T^{0i} - \frac{\tau_0}{m_0} \left[\frac{\partial T^{00i}}{c \partial t} + \frac{\partial T^{0ij}}{\partial x^j} - m_0 (T^{Kp,i0} + T^{Kp,0i}) \right] \right\} - \\ & - m_0 T^{K,0} + \tau_0 \left(\frac{\partial T^{Kp,00}}{\partial c t} + \frac{\partial T^{Kp,0i}}{\partial x^i} - T^{\frac{\partial K}{\partial x} p,0} - m_0 T^{\frac{\partial K}{\partial p} K,0} \right) = 0. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Используем систему нелокальных уравнений Энского (2.14)–(2.16) для изучения движения фотонов. При этом сделаем следующие замечания принципиального характера:

1. Самовоздействие электромагнитного поля фотона на самого себя не рассматривается. Внешнее электромагнитное поле на фотон (не имеющий электрического заряда) не действует. Таким образом, сила Лоренца в (2.13) отсутствует.

2. Неизвестно, воздействует ли гравитационное поле на фотон и, если воздействует, то по какому закону?

3. Предположим, что указанное взаимодействие существует. При этом, указанное взаимодействие отражается существованием членов $m_0 F^{(1)i}$. На самом деле, существование множителя m_0 лишь приводит к недоразумениям, поскольку $F^{(1)i}$ по определению есть сила, отнесенная к единице массы покоя. Поэтому, $m_0 F^{(1)i} = F_\phi^i$ следует рассматривать как силу неэлектромагнитного происхождения, действующую на индивидуальный фотон.

4. Далее рассматриваем F_ϕ^i как силу гравитационного происхождения.

5. Естественно, на каком-то этапе необходимо ввести предположения относительно вида F_ϕ^i , поскольку

$$\tilde{T}_\phi^{\frac{\partial K}{\partial p} K,0} = m_0^2 T^{\frac{\partial K}{\partial p} K,0} = m_0 \int \frac{\partial (F_\phi^i p^i)}{\partial p^\beta} K^\beta f \frac{d^3 p}{p^0} = m_0 \int F_\phi^i K^i f \frac{d^3 p}{p^0} = \frac{1}{c} \int F_\phi^i F_\phi^i f d^3 p = \frac{n}{c} \left((F_\phi^x)^2 + (F_\phi^y)^2 + (F_\phi^z)^2 \right), \quad (2.24)$$

$$\tilde{T}_\phi^{\frac{\partial K}{\partial p} K,i} = m_0^2 T^{\frac{\partial K}{\partial p} K,i} = m_0 \int \frac{\partial (F_\phi^i p^0)}{\partial p^\beta} K^\beta f \frac{d^3 p}{p^0} = m_0 \int F_\phi^i K^0 f \frac{d^3 p}{p^0} = \frac{1}{c} \int F_\phi^i F_\phi^j p^j f \frac{d^3 p}{p^0}. \quad (2.25)$$

Для получения системы уравнений, описывающих движение фотонов, которые не обладают массой покоя, осуществим в уравнениях (2.14)–(2.16) предельный переход при $m_0 \rightarrow 0$. Будем считать параметр нелокальности $\tau = const$. Одновременно введем

уравнение движения

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\partial T^{i00}}{c \partial t} + \frac{\partial T^{i0}}{\partial x^i} - \tilde{T}_\phi^{Kp,0i} - \tilde{T}_\phi^{Kp,i0} \right] + \frac{\partial}{\partial x^i} \left[\frac{\partial T^{i0}}{c \partial t} + \frac{\partial T^{ij}}{\partial x^j} - \tilde{T}_\phi^{Kp,il} - \tilde{T}_\phi^{Kp,li} \right] + \frac{\partial \tilde{T}_\phi^{Kp,i0}}{\partial c t} + \frac{\partial \tilde{T}_\phi^{Kp,li}}{\partial x^i} - \tilde{T}_\phi^{\frac{\partial K}{\partial x} p,i} - \tilde{T}_\phi^{\frac{\partial K}{\partial p} K,i} = 0, \quad (2.27)$$

уравнение энергии

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\partial T^{000}}{c \partial t} + \frac{\partial T^{00i}}{\partial x^i} - 2\tilde{T}_\phi^{Kp,00} \right] + \frac{\partial}{\partial x^i} \left[\frac{\partial T^{00i}}{c \partial t} + \frac{\partial T^{0ij}}{\partial x^j} - (\tilde{T}_\phi^{Kp,i0} + \tilde{T}_\phi^{Kp,0i}) \right] + \frac{\partial \tilde{T}_\phi^{Kp,00}}{\partial c t} + \frac{\partial \tilde{T}_\phi^{Kp,0i}}{\partial x^i} - \tilde{T}_\phi^{\frac{\partial K}{\partial x} p,0} - \tilde{T}_\phi^{\frac{\partial K}{\partial p} K,0} = 0. \quad (2.28)$$

ку закон тяготения Ньютона заведомо неприменим.

Определим для фотонов 4-мерный вектор средней силы

$$\tilde{T}_\phi^{K,\alpha} = m_0 T^{K,\alpha}. \quad (2.17)$$

Используя (2.8) и (2.12), получим

$$\tilde{T}_\phi^{K,0} = m_0 c \int K^0 f \frac{d^3 p}{p^0} = \int F_\phi^i p^i f \frac{d^3 p}{p^0}, \quad (2.18)$$

$$\tilde{T}_\phi^{K,i} = m_0 c \int K^i f \frac{d^3 p}{p^0} = \int F_\phi^i f d^3 p. \quad (2.19)$$

Аналогично находим

$$\tilde{T}_\phi^{Kp,0\beta} = m_0 T^{Kp,0\beta} = \int F_\phi^i p^i p^\beta f \frac{d^3 p}{p^0}, \quad (2.20)$$

$$\tilde{T}_\phi^{Kp,i\beta} = m_0 T^{Kp,i\beta} = \int F_\phi^i p^\beta f d^3 p, \quad (2.21)$$

$$\tilde{T}_\phi^{\frac{\partial K}{\partial x} p,0} = m_0 T^{\frac{\partial K}{\partial x} p,0} = \int \frac{\partial F_\phi^i}{\partial x^\beta} p^i p^\beta f \frac{d^3 p}{p^0}, \quad (2.22)$$

$$\tilde{T}_\phi^{\frac{\partial K}{\partial x} p,i} = m_0 T^{\frac{\partial K}{\partial x} p,i} = \int \frac{\partial F_\phi^i}{\partial x^\beta} p^\beta f d^3 p, \quad (2.23)$$

обозначения (2.17)–(2.25). Имеем

уравнение неразрывности

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\partial T^{00}}{c \partial t} + \frac{\partial T^{0i}}{\partial x^i} - \tilde{T}_\phi^{K,0} \right] + \frac{\partial}{\partial x^i} \left[\frac{\partial T^{0i}}{c \partial t} + \frac{\partial T^{ij}}{\partial x^j} - \tilde{T}_\phi^{K,i} \right] = 0, \quad (2.26)$$

Отметим, что предельный переход $m_0 \rightarrow 0$ привел к пренебрежению локальными членами по сравнению с нелокальными. В следующем разделе мы используем систему уравнений (2.26)–(2.28) для рассмотрения движения фотонов в гравитационном поле в простейшем частном случае.

3. Одномерное движение фотонов с одинаковой энергией

Рассмотрим функцию распределения фотонов в некоторой системе отсчета в виде

$$f = n\delta(p^x - \tilde{p}^x)\delta(p^y)\delta(p^z), \quad (3.1)$$

то есть частицы движутся в одном направлении (например, вдоль оси x) с одинаковым импульсом $\tilde{p}^x$. Концентрация частиц n и импульс $\tilde{p}^x$ могут зависеть от координат и времени. Отметим, что указанная функция распределения не равновесна и не инвариантна относительно преобразований Лоренца. Так, частота света и, соответственно, импульс фотонов изменяются при переходе в другую систему отсчета (эффект Доплера) [11].

Для частиц с массой покоя, равной нулю, имеем

$$T^{000} = T^{xx0} = T^{0xx} = T^{x0x} = T^{xxx} = T^{00x} = T^{x00} = T^{0x0} = T^{xxx} = c\tilde{p}^2, \quad (3.6)$$

остальные компоненты тензора $T^{\alpha\beta\delta}$ равны нулю.

Вычислим теперь компоненты тензоров, содержащих гравитационные силы F_ϕ^i . Из (2.18), (2.19) имеем

$$\tilde{T}_\phi^{K,0} = \int (F_\phi^x p^x) n \delta(p^x - \tilde{p}) \delta(p^y) \delta(p^z) \frac{d^3 p}{\tilde{p}} = n F_\phi^x, \quad (3.7)$$

$$\tilde{T}_\phi^{K,i} = \int F_\phi^i n \delta(p^x - \tilde{p}) \delta(p^y) \delta(p^z) d^3 p = n F_\phi^i. \quad (3.8)$$

Из (2.20), (2.21) имеем

$$\tilde{T}_\phi^{Kp,00} = \int F_\phi^i p^i f d^3 p = \int F_\phi^i p^i n \delta(p^x - \tilde{p}) \delta(p^y) \delta(p^z) d^3 p = n F_\phi^x \tilde{p}, \quad (3.10)$$

$$\tilde{T}_\phi^{Kp,0x} = \int F_\phi^i p^i p^x f \frac{d^3 p}{p^0} = \int F_\phi^i p^i n \delta(p^x - \tilde{p}) \delta(p^y) \delta(p^z) d^3 p = n F_\phi^x \tilde{p}, \quad (3.11)$$

$$\tilde{T}_\phi^{Kp,i0} = \int F_\phi^i p^0 f d^3 p = \int F_\phi^i p^0 n \delta(p^x - \tilde{p}) \delta(p^y) \delta(p^z) d^3 p = n F_\phi^i \tilde{p}, \quad (3.12)$$

$$\tilde{T}_\phi^{Kp,ix} = \int F_\phi^i p^x f d^3 p = \int F_\phi^i p^x n \delta(p^x - \tilde{p}) \delta(p^y) \delta(p^z) d^3 p = n F_\phi^i \tilde{p}. \quad (3.13)$$

Остальные компоненты этого тензора обращаются в нуль, поэтому приходим к матрице

$$\tilde{T}_\phi^{Kp,\alpha\beta} = \begin{pmatrix} nF_\phi^x \tilde{p} & nF_\phi^x \tilde{p} & 0 & 0 \\ nF_\phi^x \tilde{p} & nF_\phi^x \tilde{p} & 0 & 0 \\ nF_\phi^y \tilde{p} & nF_\phi^y \tilde{p} & 0 & 0 \\ nF_\phi^z \tilde{p} & nF_\phi^z \tilde{p} & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.14)$$

Преобразуем теперь соотношения (2.22), (2.23):

$$p^0 = \sqrt{m_0^2 c^2 + \mathbf{p}^2} = |\mathbf{p}|. \quad (3.2)$$

Тогда для частиц, движущихся по оси x ,

$$\tilde{p}^0 = \tilde{p}^x = \tilde{p} = \frac{h\tilde{\nu}}{c}, \quad (3.3)$$

где $h\tilde{\nu}$ – энергия соответствующего кванта, $\tilde{\nu}$ – частота.

В работе [9] рассматривалось движение безмассовых частиц с функцией распределения (3.1) без учета внешних сил, при этом были найдены компоненты тензоров $N^\alpha, T^{\alpha\beta}, T^{\alpha\beta\gamma}$. Приведем полученные в [9] результаты:

$$N^\alpha = \begin{pmatrix} N^0 \\ N^x \\ N^y \\ N^z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} cn \\ cn \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.4)$$

$$T^{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} T^{00} & T^{0x} & T^{0y} & T^{0z} \\ T^{x0} & T^{xx} & T^{xy} & T^{xz} \\ T^{y0} & T^{yx} & T^{yy} & T^{yz} \\ T^{z0} & T^{zx} & T^{zy} & T^{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c\tilde{p} & c\tilde{p} & 0 & 0 \\ c\tilde{p} & c\tilde{p} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.5)$$

Таким образом, получаем матрицу

$$\tilde{T}_\phi^{K,\alpha} = \begin{pmatrix} nF_\phi^x \\ nF_\phi^x \\ nF_\phi^y \\ nF_\phi^z \end{pmatrix}. \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned}\tilde{T}_{\phi}^{\frac{\partial K}{\partial x} p,0} &= \int \frac{\partial F_{\phi}^i}{\partial x^{\beta}} p^i p^{\beta} f \frac{d^3 p}{p^0} = \int \left(\frac{\partial F_{\phi}^i}{c \partial t} p^i p^0 + \frac{\partial F_{\phi}^i}{\partial x} p^i p^x + \frac{\partial F_{\phi}^i}{\partial y} p^i p^y + \frac{\partial F_{\phi}^i}{\partial z} p^i p^z \right) n \delta(p^x - \tilde{p}) \delta(p^y) \delta(p^z) \frac{d^3 p}{p^0} = \\ &= \int \left(\frac{\partial F_{\phi}^x}{c \partial t} p^x p^0 + \frac{\partial F_{\phi}^x}{\partial x} p^x p^x \right) n \delta(p^x - \tilde{p}) \delta(p^y) \delta(p^z) \frac{d^3 p}{p^0} = n \tilde{p} \frac{\partial F_{\phi}^x}{c \partial t} + n \tilde{p} \frac{\partial F_{\phi}^x}{\partial x}\end{aligned}\quad (3.15)$$

$$\begin{aligned}\tilde{T}_{\phi}^{\frac{\partial K}{\partial x} p,i} &= \int \frac{\partial F_{\phi}^i}{\partial x^{\beta}} p^{\beta} f d^3 p = \int \left(\frac{\partial F_{\phi}^i}{c \partial t} p^0 + \frac{\partial F_{\phi}^i}{\partial x} p^x + \frac{\partial F_{\phi}^i}{\partial y} p^y + \frac{\partial F_{\phi}^i}{\partial z} p^z \right) n \delta(p^x - \tilde{p}) \delta(p^y) \delta(p^z) d^3 p = \\ &= \int \left(\frac{\partial F_{\phi}^i}{c \partial t} p^0 + \frac{\partial F_{\phi}^i}{\partial x} p^x \right) n \delta(p^x - \tilde{p}) \delta(p^y) \delta(p^z) d^3 p = n \tilde{p} \frac{\partial F_{\phi}^i}{c \partial t} + n \tilde{p} \frac{\partial F_{\phi}^i}{\partial x}\end{aligned}\quad (3.16)$$

Результаты этих вычислений запишем в матричной форме

$$T_{\phi}^{\frac{\partial K}{\partial x} p,\alpha} = \begin{pmatrix} n \tilde{p} \left(\frac{\partial F_{\phi}^x}{c \partial t} + \frac{\partial F_{\phi}^x}{\partial x} \right) \\ n \tilde{p} \left(\frac{\partial F_{\phi}^x}{c \partial t} + \frac{\partial F_{\phi}^x}{\partial x} \right) \\ n \tilde{p} \left(\frac{\partial F_{\phi}^y}{c \partial t} + \frac{\partial F_{\phi}^y}{\partial x} \right) \\ n \tilde{p} \left(\frac{\partial F_{\phi}^z}{c \partial t} + \frac{\partial F_{\phi}^z}{\partial x} \right) \end{pmatrix}.\quad (3.17)$$

Наконец, из (2.25) имеем

$$\tilde{T}_{\phi}^{\frac{\partial K}{\partial p} K,i} = \frac{1}{c} \int F_{\phi}^i F_{\phi}^j p^j f \frac{d^3 p}{p^0} = \frac{1}{c} \int F_{\phi}^i F_{\phi}^j p^j n \delta(p^x - \tilde{p}) \delta(p^y) \delta(p^z) \frac{d^3 p}{p^0} = \frac{n}{c} F_{\phi}^i F_{\phi}^x.\quad (3.18)$$

Тогда с учетом (2.24) получаем матрицу

$$\tilde{T}_{\phi}^{\frac{\partial K}{\partial p} K,i} = \begin{pmatrix} \frac{n}{c} \left((F_{\phi}^x)^2 + (F_{\phi}^y)^2 + (F_{\phi}^z)^2 \right) \\ \frac{n}{c} (F_{\phi}^x)^2 \\ \frac{n}{c} F_{\phi}^x F_{\phi}^y \\ \frac{n}{c} F_{\phi}^x F_{\phi}^z \end{pmatrix}.\quad (3.19)$$

Подставим компоненты тензоров (3.3)–(3.6), (3.9), (3.14), (3.17), (3.19) в систему гидродинамических уравнений (2.26)–(2.28). Получим уравнение неразрывности

$$\frac{\partial}{c \partial t} \left[\frac{\partial(n \tilde{p})}{\partial t} + \frac{\partial(c n \tilde{p})}{\partial x} - n F_{\phi}^x \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial(n \tilde{p})}{\partial t} + \frac{\partial(c n \tilde{p})}{\partial x} - n F_{\phi}^x \right] + \frac{\partial}{\partial y} [-n F_{\phi}^y] + \frac{\partial}{\partial z} [-n F_{\phi}^z] = 0,\quad (3.20)$$

уравнение движения по x

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{c \partial t} \left[\frac{\partial(n \tilde{p}^2)}{\partial t} + \frac{\partial(c n \tilde{p}^2)}{\partial x} - 2 n F_{\phi}^x \tilde{p} \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial(n \tilde{p}^2)}{\partial t} + \frac{\partial(c n \tilde{p}^2)}{\partial x} - 2 n F_{\phi}^x \tilde{p} \right] + \frac{\partial}{\partial y} [-n F_{\phi}^y \tilde{p}] + \\ + \frac{\partial}{\partial z} [-n F_{\phi}^z \tilde{p}] - F_{\phi}^x \frac{\partial(n \tilde{p})}{\partial c t} - F_{\phi}^x \frac{\partial(n \tilde{p})}{\partial x} + \frac{n}{c} (F_{\phi}^x)^2 = 0\end{aligned}\quad (3.21)$$

уравнение движения по y

$$\frac{\partial}{c\partial t}(nF_{\phi}^y \tilde{p}) + \frac{\partial}{\partial x}(nF_{\phi}^y \tilde{p}) + F_{\phi}^y \frac{\partial(n\tilde{p})}{\partial ct} + F_{\phi}^y \frac{\partial(n\tilde{p})}{\partial x} = 0, \quad (3.22)$$

уравнение движения по z

$$\frac{\partial}{c\partial t}(nF_{\phi}^z \tilde{p}) + \frac{\partial}{\partial x}(nF_{\phi}^z \tilde{p}) + F_{\phi}^z \frac{\partial(n\tilde{p})}{\partial ct} + F_{\phi}^z \frac{\partial(n\tilde{p})}{\partial x} = 0, \quad (3.23)$$

уравнение энергии

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{c\partial t} \left[\frac{\partial(n\tilde{p}^2)}{\partial t} + \frac{\partial(cn\tilde{p}^2)}{\partial x} - 2n\tilde{p}F_{\phi}^x \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial(n\tilde{p}^2)}{\partial t} + \frac{\partial(cn\tilde{p}^2)}{\partial x} - 2n\tilde{p}F_{\phi}^x \right] + \frac{\partial}{\partial y} [-n\tilde{p}F_{\phi}^y] + \frac{\partial}{\partial z} [-n\tilde{p}F_{\phi}^z] - \\ - F_{\phi}^x \frac{\partial(n\tilde{p})}{\partial ct} - F_{\phi}^x \frac{\partial(n\tilde{p})}{\partial x} + \frac{n}{c} \left((F_{\phi}^x)^2 + (F_{\phi}^y)^2 + (F_{\phi}^z)^2 \right) = 0 \end{aligned} \quad (3.24)$$

Пусть силовое поле направлено по оси x , $F_{\phi}^y = F_{\phi}^z = 0$. В этом случае уравнение движения по оси x совпадает с уравнением энергии, и система (3.20)–(3.24) преобразуется к виду

уравнение неразрывности

$$\frac{\partial}{c\partial t} \left[\frac{\partial(n\tilde{p})}{\partial t} + \frac{\partial(cn\tilde{p})}{\partial x} - nF_{\phi}^x \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial(n\tilde{p})}{\partial t} + \frac{\partial(cn\tilde{p})}{\partial x} - nF_{\phi}^x \right] = 0, \quad (3.25)$$

уравнение энергии

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{c\partial t} \left[\frac{\partial(n\tilde{p}^2)}{\partial t} + \frac{\partial(cn\tilde{p}^2)}{\partial x} - 2nF_{\phi}^x \tilde{p} \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial(n\tilde{p}^2)}{\partial t} + \frac{\partial(cn\tilde{p}^2)}{\partial x} - 2nF_{\phi}^x \tilde{p} \right] = \\ = F_{\phi}^x \left(\frac{\partial(n\tilde{p})}{\partial ct} + \frac{\partial(n\tilde{p})}{\partial x} \right) - \frac{n}{c} (F_{\phi}^x)^2 \end{aligned} \quad (3.26)$$

4. Автомоделные волновые уравнения для движения фотонов в гравитационном поле

Будем искать волновые (автомоделные) решения системы уравнений (3.25)–(3.26). Введем новую переменную

$$\xi = x + ct \quad (4.1)$$

и предположим, что $\tilde{p}$, n и F_{ϕ}^x являются функциями от ξ . Тогда в уравнениях (3.25), (3.26)

$$\frac{\partial}{\partial t} = c \frac{\partial}{\partial \xi}, \quad \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial \xi}. \quad (4.2)$$

Уравнение энергии (3.26) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[c \frac{\partial(n\tilde{p}^2)}{\partial \xi} + \frac{\partial(cn\tilde{p}^2)}{\partial \xi} - 2nF_{\phi}^x \tilde{p} \right] + \\ + \frac{\partial}{\partial \xi} \left[c \frac{\partial(n\tilde{p}^2)}{\partial \xi} + \frac{\partial(cn\tilde{p}^2)}{\partial \xi} - 2nF_{\phi}^x \tilde{p} \right] = F_{\phi}^x \left(\frac{\partial(n\tilde{p})}{\partial \xi} + \frac{\partial(n\tilde{p})}{\partial \xi} \right) - \frac{n}{c} (F_{\phi}^x)^2, \end{aligned} \quad (4.6)$$

или

Уравнение неразрывности (3.25) принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[2c \frac{\partial(n\tilde{p})}{\partial \xi} - nF_{\phi}^x \right] + \frac{\partial}{\partial \xi} \left[2c \frac{\partial(n\tilde{p})}{\partial \xi} - nF_{\phi}^x \right] = 0 \quad (4.3)$$

или

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[2c \frac{\partial(n\tilde{p})}{\partial \xi} - nF_{\phi}^x \right] = 0, \quad (4.4)$$

откуда

$$2c \frac{\partial(n\tilde{p})}{\partial \xi} - nF_{\phi}^x = C, \quad (4.5)$$

$C = \text{const.}$

$$4 \frac{\partial}{\partial \xi} \left[c \frac{\partial (n \tilde{p}^2)}{\partial \xi} - n F_\phi^x \tilde{p} \right] = 2 F_\phi^x \frac{\partial (n \tilde{p})}{\partial \xi} - \frac{n}{c} (F_\phi^x)^2, \quad (4.7)$$

или

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[4 c \tilde{p} \frac{\partial (n \tilde{p})}{\partial \xi} + 4 c n \tilde{p} \frac{\partial \tilde{p}}{\partial \xi} - 4 n F_\phi^x \tilde{p} \right] = F_\phi^x \frac{1}{c} \left(2 c \frac{\partial (n \tilde{p})}{\partial \xi} - n F_\phi^x \right). \quad (4.8)$$

Используя (4.5), получим

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[4 c \tilde{p} \frac{\partial (n \tilde{p})}{\partial \xi} + 4 c n \tilde{p} \frac{\partial \tilde{p}}{\partial \xi} - 4 n F_\phi^x \tilde{p} \right] = C F_\phi^x \frac{1}{c}, \quad (4.9)$$

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[2 \tilde{p} C + 4 c n \tilde{p} \frac{\partial \tilde{p}}{\partial \xi} - 2 n F_\phi^x \tilde{p} \right] = C F_\phi^x \frac{1}{c}, \quad (4.10)$$

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[2 \tilde{p} C + 2 \tilde{p} \left(C - 2 c \tilde{p} \frac{\partial n}{\partial \xi} \right) \right] = C F_\phi^x \frac{1}{c}, \quad (4.11)$$

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \left[\tilde{p} C - c \tilde{p}^2 \frac{\partial n}{\partial \xi} \right] - \frac{1}{4 c} C F_\phi^x = 0. \quad (4.12)$$

Перейдем в уравнениях неразрывности (4.5) и энергии (4.12) к безразмерной форме. Введем безразмерные величины $\hat{\tilde{p}}, \hat{\xi}, \hat{n}, \hat{F}_\phi^x, \hat{C}$ так, что

$$\tilde{p} = p_0 \hat{\tilde{p}}, \quad \xi = x_0 \hat{\xi}, \quad n = n_0 \hat{n}, \quad F_\phi^x = \frac{c p_0}{x_0} \hat{F}_\phi^x, \quad C = \frac{c n_0 p_0}{x_0} \hat{C}. \quad (4.13)$$

Здесь p_0 – масштаб импульса, x_0 – масштаб длины, n_0 – масштаб числовой плотности частиц.

Тогда в безразмерной форме система уравнений (4.5), (4.12) имеет вид:

уравнение неразрывности

$$2 \frac{\partial (\hat{n} \hat{\tilde{p}})}{\partial \hat{\xi}} = \hat{n} \hat{F}_\phi^x + \hat{C}, \quad (4.14)$$

уравнение энергии

$$\frac{\partial}{\partial \hat{\xi}} \left[\hat{\tilde{p}} \hat{C} - \hat{\tilde{p}}^2 \frac{\partial \hat{n}}{\partial \hat{\xi}} \right] - \frac{1}{4} \hat{C} \hat{F}_\phi^x = 0. \quad (4.15)$$

Отметим, что уравнение (4.14) следует рассматривать как второй закон Ньютона в приложении к фотонам.

4. Численное решение автомодельных волновых уравнений для фотонов

Вычисления проводились на основе системы уравнений (4.14)–(4.15) с помощью пакета Maple 9 и старших версий. Рис. 1 отражает результаты проведенных вычислений. На рисунке используются обозначения: p – импульс фотонов $\hat{\tilde{p}}$, n – число фотонов

в единице объема $\hat{n}$. Независимая переменная t на оси абсцисс соответствует переменной $\hat{\xi}$. Для расчетов были выбраны начальные значения переменных: $\hat{\tilde{p}} = 1$, $\hat{n} = 1$ при $\hat{\xi} = 0$; значения параметров: $F = \hat{F}_\phi^x = 1 = \text{const}$, $\hat{C} = 1$.

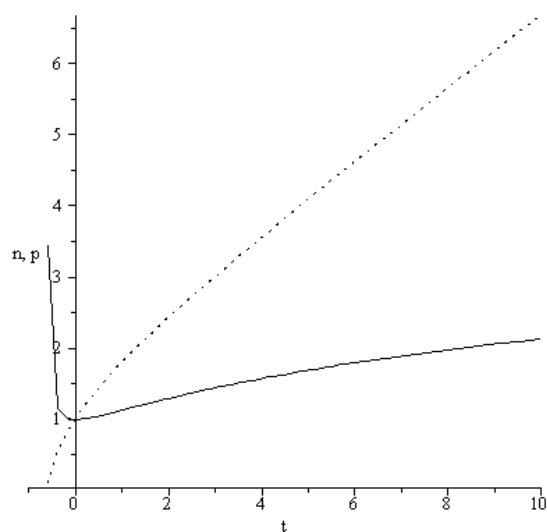


Рис. 1. Импульс $p \leftrightarrow \hat{\tilde{p}}$ (точечная линия) и концентрация $n \leftrightarrow \hat{n}$ (сплошная линия) фотонов в зависимости от $t \leftrightarrow \hat{\xi}$.

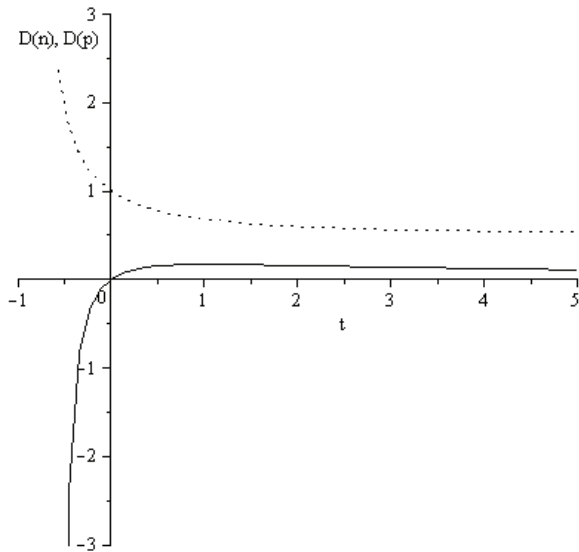


Рис. 2. Зависимость производных $D(p) \leftrightarrow d\hat{p}/d\hat{\xi}$ (сплошная линия) и $D(n) \leftrightarrow d\hat{n}/d\hat{\xi}$ (точечная линия) от автомодельной переменной $\hat{\xi}$ для случая $F = \hat{F}_\phi^x = 1$, $\hat{C} = 1$.

Проанализируем полученные результаты. Зафиксируем некоторый момент времени t . Тогда зависимость от волновой переменной ξ характеризует зависимость решения от координаты x . Поскольку $F > 0$, гравитационная сила направлена по оси x к некоторому воображаемому массивному телу. По мере увеличения x импульс и энергия фотонов увеличиваются (см. рис. 2), что соответствует экспериментальным данным. В соответствии с известным экспериментом Паунда и Ребки [12, 13], свет, приближаясь к массивным объектам, испытывает гравитационное «синее смещение». Отметим, что действие гравитационного поля приводит к росту концентрации фотонов с ростом x .

В приведенном расчете при отрицательных ξ ($\hat{\xi}_{\text{lim}} = -0.6275$) отсутствуют автомодельные решения, имеющие вид гравитационных волн.

5. Заключение

Таким образом, методы нелокальной релятивистской физики позволили описать влияние гравитационного поля на движение фотонов. Данное описание согласуется с экспериментальными данными об изменении частоты света в гравитационном поле. Конечно, при изучении влияния гравитации на движение фотонов недостаточно ограничиться лишь поиском автомодельных решений. Строго говоря, необходимо численно решать систему дифференциальных уравнений (3.25)–(3.26). Кроме того, необходимо иметь информацию о явном виде функции F_ϕ^x . Таковую информацию можно получить из эксперимента по прохождению лазерного луча вдоль направления гравитационного поля и против упомянутого направления.

Список литературы:

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория поля. М.: Наука, 1988. 512 с.
2. Логунов А.А., Мествиришвили М.А. Основы релятивистской теории гравитации. М.: Изд-во МГУ, 1986. 308 с.
3. Зельдович Я.Б., Гришук Л.П. //УФН. 1986. Т. 149. № 4. С. 695–707.
4. Brans C.H., Dicke R.H. //Physical Review. 1961. V. 124. Iss.3. P. 925–935.
5. Alexeev B.V. Generalized Boltzmann Physical Kinetics. Amsterdam: Elsevier, 2004. 368 p.
6. Alexeev B.V. Unified Non-local Theory of Transport Processes. Amsterdam: Elsevier, 2015. 644 p.
7. Алексеев Б.В. Нелокальная физика. Нерелятивистская теория. Saarbrücken: Lambert, 2011. 499 с.
8. Алексеев Б.В., Овчинникова И.В. Нелокальная физика. Релятивистская теория. Saarbrücken: Lambert, 2011. 406 с.
9. Алексеев Б.В., Овчинникова И.В. // Тонкие химические технологии (Вестник МИТХТ). 2015. Т. 10. № 4. С. 70–78.
10. Cercignani C., Kremer G.M. The Relativistic Boltzmann Equation: Theory and Applications. – Basel, Boston, Berlin: Birkhäuser Verlag, 2002. 384 p.
11. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике. М.: Наука. 1974. 944 с.
12. Pound R.V., Rebka Jr. G.A. //Physical Review Lett. 1959. V. 3. Iss.9. P. 439–441.
13. Pound R. V., Rebka Jr.G.A. //Physical Review Lett. 1960. V. 4. Iss.7. P. 337–341.

References:

1. Landau L.D., Lifshic E.M. Teoriya polya (Field theory). M.: Nauka. 1988. 512 p.
2. Logunov A.A., Mestvirishvili M.A. Osnovy relyativistskoj teorii gravitacii (The foundations of the relativistic theory of gravitation). M.: Izd-vo MGU, 1986. 308 p.
3. Zel'dovich Ya. B., Grishchuk L. P. // Advances in Physical Sciences. 1986. V. 149. № 4. P. 695–707.
4. Brans C.H., Dicke R.H. Mach's Principle and a Relativistic Theory of Gravitation // Physical Review. 1961. V. 12. Iss. 3. P. 925–935.
5. Alexeev B.V. Generalized Boltzmann Physical Kinetics. Amsterdam: Elsevier, 2004. 368 p.
6. Alexeev B.V. Unified Non-local Theory of Transport Processes. Amsterdam: Elsevier, 2015. 644 p.
7. Alekseev B.V. Nelokal'naya fizika. Nerelyativistskaya teoriya (Non-local physics. Non-relativistic theory). Saarbrücken: Lambert, 2011. 499 p.
8. Alekseev B.V., Ovchinnikova I.V. Nelokal'naya fizika. Relyativistskaya teoriya (Non-local physics. Relativistic theory). Saarbrücken: Lambert, 2011. 406 p.

9. Алексеев Б.В., Ovchinnikova I.V. // Fine Chem. Tech. (Vestnik MITHT). 2015. V. 10. № 4. P. 70–78.
10. Cercignani C., Kremer G.M. The Relativistic Boltzmann Equation: Theory and Applications. Basel, Boston, Berlin: Birkhäuser Verlag, 2002. 384 p.
11. Yavorskij B.M., Detlaf A.A. Spravochnik po fizike (Handbook of physics). M.: Nauka. 1974. 944 p.
12. Pound R.V., Rebka Jr.G.A. // Physical Review Lett. 1959. V. 3. Iss. 9. P. 439–441.
13. Pound R.V., Rebka Jr.G.A. // Physical Review Lett. 1960. V. 4. Iss. 7. P. 337–341.

РАСЧЕТ МИНИМАЛЬНОГО ФЛЕГМОВОГО ЧИСЛА ПРИ РЕКТИФИКАЦИИ НЕКОТОРЫХ РЕАЛЬНЫХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

М.К. Захаров[@], профессор, А.А. Швец, студент, А.А. Бойчук, студент

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина,
Москва, 119571 Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: mkzakharov@gmail.com

Рассмотрены методы расчета минимального флегмового числа для реальных бинарных смесей с возможностью образования пинч-режимов. Доказано, что при наличии пинч-режима в укрепляющей колонне величина минимального флегмового числа не зависит от агрегатного состояния исходной смеси. В случае пинч-режима в отгонной колонне получена формула для расчета минимального флегмового числа, учитывающая энергетический уровень исходной смеси.

Ключевые слова: ректификация, реальные бинарные смеси, минимальное флегмовое число, пинч-режим.

CALCULATION OF THE MINIMUM REFLUX RATIO FOR VARIOUS CASES OF RECTIFICATION OF BINARY MIXTURES

M.K. Zakharov[@], A.A. Shvets, A.A. Boichuk

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

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

The methods of calculation of the minimum reflux ratio for actual binary mixtures with the possibility of formation of the pinch modes was considered. It is proved that in the presence of the pinch mode in the product-concentrating column the value of the minimum reflux ratio doesn't depend on the aggregate state of the initial mixture. In the case of pinch mode in the stripping column a formula for calculating the minimum reflux ratio taking into account the energy level of the initial mixture is obtained.

Keywords: rectification, actual binary mixtures, minimum reflux ratio, pinch mode.

Затраты теплоты в кипятильнике Q_k ректификационной колонны при разделении жидких смесей определяются из теплового баланса установки и рассчитываются по формуле [1]:

$$Q_k = \Pi(R+1)r_2 + \Pi c_2 t_2 + L_0 c_0 t_0 - L_1 c_1 t_1. \quad (1)$$

Первое слагаемое в правой части представляет собой отвод теплоты в конденсаторе и, как правило, является определяющим затраты теплоты в кипятильнике [1]. Для расчета затрат теплоты в кипятильнике необходимо знать материальные и тепловые потоки как вне, так и внутри колонны. При заданных параметрах исходной смеси и требуемой чистоте продуктов разделения величины продуктовых потоков Π и L_0 определяются материальными балансами, а внутренние (в колонне) потоки жидкости $L = \Pi R$ и пара $D = \Pi(R+1)$, а, следовательно, и затраты теплоты в

кипятильнике, зависят от флегмового числа $R = \sigma R_{\min}$. Важнейшей задачей при расчете ректификационных колонн является выбор оптимального значения R , а для этого необходимо уметь правильно рассчитывать его минимальное значение $R_{\min}$. Коэффициент избытка флегмы σ определяется из технико-экономического расчета.

В научной литературе вопросу расчета минимальной флегмы уделено большое внимание [2–10]. Эта задача существенно усложняется при разделении многокомпонентных смесей. Наиболее полный обзор методов расчета минимального флегмового числа при ректификации многокомпонентных смесей приведен в [2]. Там же предложен новый алгоритм расчета минимальной флегмы в ректификационных колоннах при разделении многокомпонентных как идеальных, так и неидеальных гомогенных смесей с особым фазовым равновесием: наличие азеотропов,

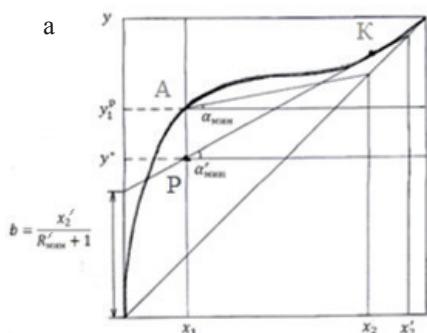
тангенциального пинча, а также при использовании неадиабатических колонн.

Задача расчета минимального флегмового числа при ректификации бинарных смесей существенно проще.

Известно [1], что минимальное флегмовое число $R_{\min}$ для большинства реальных смесей при их подаче в колонну при температуре кипения зависит лишь от состава исходной смеси и получаемого дистиллята x_2 и рассчитывается по формуле:

$$R_{\min} = \frac{x_2 - y_1^p}{y_1^p - x_1}, \quad (2)$$

где y_1^p – состав пара, равновесный жидкости состава x_1 (рис. 1а). При других энергетических уровнях исходной смеси точка А, определяющая тангенс угла наклона рабочей линии укрепляющей колонны, смещается по линии равновесия вправо – при подаче в колонну недогретой до кипения исходной смеси и влево – в случаях парожидкостной смеси, насыщенного пара и перегретого пара. Это приводит к снижению $R_{\min}$ при питании колонны недогретой до насыщения исходной смесью и, наоборот, к увеличению $R_{\min}$ – при увеличении доли пара $\Psi = 1 - E$ в исходной смеси. Координаты точек А для идеальных смесей найдены аналитически [10] путем совместного решения уравнений фазового равновесия и тарелки питания. Уравнение тарелки питания – это прямая линия, на которой лежат сопряженные (рабочие) составы фаз на тарелке питания. Она проходит через точку на диагонали, имеющую абсциссу x_1 , и пересекает ось абсцисс в точке x_1/E .



Однако для некоторых бинарных смесей известные методы расчета минимальной флегмы не подходят.

В работе [9] подробно рассмотрены особые случаи расчета минимального флегмового числа при ректификации бинарных смесей с возможностью возникновения пинч-режимов, когда рабочие линии укрепляющей или отгонной колонн касаются линии фазового равновесия (рис. 1). Для расчета минимального флегмового числа в этих случаях предложены два выражения, которые базируются на координатах точек К и Р [9].

Следует отметить, что возможен и третий вариант расчета $R_{\min}$, а именно – по отрезку b , отсекаемому рабочей линией укрепляющей колонны на оси ординат: $b = x_2 / (R_{\min} + 1)$, откуда следует:

$$R_{\min} = x_2 / b - 1. \quad (3)$$

Вопрос о влиянии энергетического уровня исходной смеси на величину минимального флегмового числа для реальных бинарных смесей с возможным возникновением пинч-режимов не рассматривался. Поэтому целью настоящей работы является разработка метода расчета минимального флегмового числа для реальных бинарных смесей с возможным возникновением пинч-режимов при различном агрегатном состоянии исходной смеси.

При заданных составах исходной смеси x_1 и верхнего продукта x_2 тангенс угла $\alpha_{\min}$ рабочей линии (рис. 1а) определяется выражением:

$$\operatorname{tg} \alpha_{\min} = \frac{R_{\min}}{R_{\min} + 1} = \frac{x_2 - y_1^p}{x_2 - x_1}. \quad (4)$$

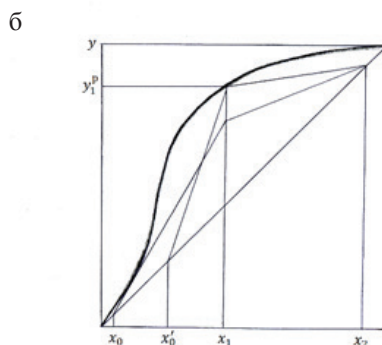


Рис. 1. Кривые равновесия реальных бинарных смесей с возможными пинч-режимам: а – в укрепляющей колонне, б – в отгонной колонне.

Однако для этой же реальной бинарной смеси при составе дистиллята x_2' возникает так называемый пинч-режим, когда минимальное флегмовое число должно быть существенно большим для получения заданного состава верхнего продукта. В этом случае значение $R'_{\min}$ можно найти по значению y^* (рис. 1а). Аналогично выражению (4) можно записать:

$$\operatorname{tg} \alpha'_{\min} = \frac{x_2' - y^*}{x_2' - x_1} = \frac{R'_{\min}}{R'_{\min} + 1}. \quad (5)$$

Откуда следует

$$R'_{\min} = \frac{x_2' - y^*}{y^* - x_1}. \quad (6)$$

Формула (6) идентична приведенной в [9] и используется нами для дальнейшего анализа влияния агрегатного состояния исходной смеси на величину минимального флегмового числа.

При подаче в ректификационную колонну исходной смеси с долей пара Ψ ($0 < \Psi < 1$), в виде перегретого пара ($\Psi > 1$) или недогретой до температуры кипения («холодной») смеси ($\Psi < 0$) точки пересечения рабочих линий укрепляющей и отгонной частей колонны определяются с учетом теплового баланса тарелки питания и величины $E = 1 - \Psi$ [1, 11].

На рис. 2 показана точка М ($x_{пж}^*$, $y_{пж}^*$) пересечения рабочих линий укрепляющей и отгонной части колонны для случая $0 < E < 1$ (парожидкостная смесь) при возникновении пинч-режима.

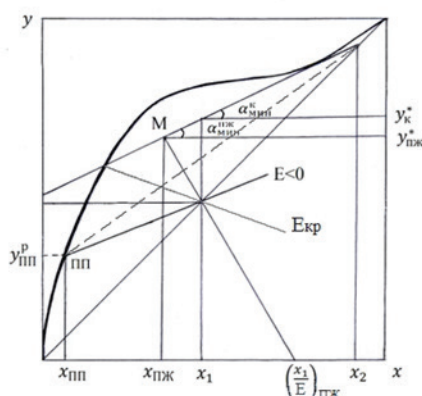


Рис. 2. К расчету минимального флегмового числа при наличии пинч-режима в укрепляющей колонне.

Видно, что тангенс угла наклона $\alpha_{мин}^{пж}$ в этом случае такой же, как и при подаче кипящей жидкости ($\alpha_{мин}^к$). А это значит, что и минимальные флегмовые числа одинаковые:

$$R_{мин}^{пж} = R_{мин}^к = R_{мин}^x = R_{мин}^{пж} \quad (7)$$

Равенства (7) показывают, что минимальное флегмовое число не зависит от агрегатного состояния исходной смеси до тех пор, пока точка пересечения линии тарелки питания с касательной лежит ниже линии равновесия. Но при подаче в колонну парожидкостной смеси с таким большим паросодержанием Ψ , что $E < E_{кр}$, пинч-режим исчезает. Так, например, при подаче перегретого пара ($E < 0$) пинч-режим отсутствует (рабочая линия укрепляющей колонны показана штриховой линией) и минимальное флегмовое число $R_{мин}^{пж}$ будет определяться по точке ПП ($x_{пп}$, $y_{пп}^p$) на рис. 2 с помощью формулы (2).

Пинч-режим может возникнуть и в отгонной части колонны (рис. 1б). Это имеет место, например, при составах исходной смеси x_1 , дистиллята x_2 и кубового продукта x_0 . При x'_0 пинч-режим пропадает, и расчет $R_{мин}$ выполняется по формуле (2).

Следует отметить возможность получения

пинч-режимов в обеих частях колонны. Такого вида равновесные зависимости приведены в [9].

Теперь подробно рассмотрим случай с возможностью возникновения пинч-режима в отгонной части колонны. Точка пересечения рабочих линий укрепляющей и отгонной частей колонны при минимальном флегмовом числе для различных агрегатных состояний исходной смеси находится как точка пересечения касательной из точки с абсциссой x_0 к кривой равновесия и линии тарелки питания, характеризуемой величиной E .

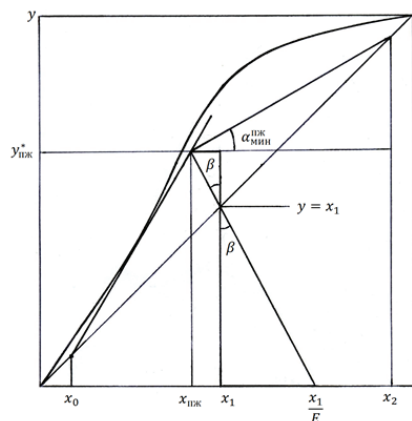


Рис. 3. К выводу формулы (10).

На рис. 3 показано нахождение точки пересечения для случая $0 < E < 1$. Координаты этой точки $x_{пж}^*$, $y_{пж}^*$. Как и ранее, согласно (4):

$$\operatorname{tg} \alpha_{мин}^{пж} = \frac{R_{мин}^{пж}}{R_{мин}^{пж} + 1} = \frac{x_2 - y_{пж}^*}{x_2 - x_{пж}^*} \quad (8)$$

Для нахождения связи $y_{пж}^*$ с $x_{пж}^*$ при различных значениях E запишем выражение для тангенса угла β в нижнем и верхнем прямоугольных треугольниках:

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{x_1 - x_{пж}^*}{y_{пж}^* - x_1} = \frac{1}{E} - 1 = \frac{1 - E}{E};$$

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{x_1 - x_{пж}^*}{y_{пж}^* - x_1}.$$

Следовательно

$$\frac{1 - E}{E} = \frac{x_1 - x_{пж}^*}{y_{пж}^* - x_1}.$$

После преобразований

$$(1 - E)(y_{пж}^* - x_1) = E(x_1 - x_{пж}^*)$$

$$y_{пж}^* - E y_{пж}^* - x_1 + E x_1 = E x_1 - E x_{пж}^*$$

получаем

$$x_{пж}^* = \frac{x_1 + y_{пж}^*(E - 1)}{E} \quad (9)$$

Согласно формуле (2) имеем:

$$R_{\min}^{\text{пж}} = \frac{x_2 - y_{\text{пж}}^*}{y_{\text{пж}}^* - x_{\text{пж}}^*} = \frac{x_2 - y_{\text{пж}}^*}{y_{\text{пж}}^* - \frac{y_{\text{пж}}^* (E-1) + x_1}{E}} = E \frac{x_2 - y_{\text{пж}}^*}{y_{\text{пж}}^* - x_1} \quad (10)$$

Для любого энергетического уровня исходной смеси формула (10) запишется в виде:

$$R_{\min}^i = E \frac{x_2 - y_i^*}{y_i^* - x_1} \quad (11)$$

где под индексом i : x , k , пж , n , пп подразумеваются, соответственно, холодная смесь, кипящая жидкость, парожидкостная смесь, пар, перегретый пар.

Таким образом, для расчета минимального флегмового числа $R_{\min}^i$ необходимо:

- провести касательную к линии равновесия из точки на диагонали с абсциссой x_0 ;
- при известном составе исходной смеси x_i и значении E , характеризующем её энергетический уровень, провести линию тарелки питания;
- найти ординату y_i^* точки пересечения этих линий;
- рассчитать $R_{\min}^i$ по формуле (11).

С целью выявления зависимости $R_{\min}^i$ от энергетического уровня исходной смеси E и проверки корректности формулы (11) были проведены проверочные расчеты $R_{\min}^i$ через отрезок $b = \frac{x_2}{R_{\min}^i + 1}$, отсекаемый на оси ординат (рис. 4).

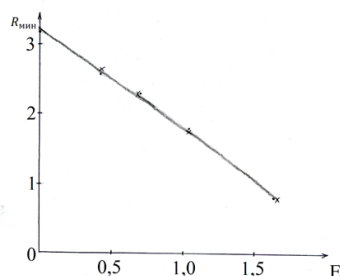


Рис. 4. Зависимость минимального флегмового числа $R_{\min}$ от энергетического уровня исходной смеси при возможности пинч-режима в отгонной части колонны: $\times$ – расчет по формуле (11); $\bullet$ – расчет по отрезку b .

На рис. 4 видно практически полное совпадение значений минимального флегмового числа по двум способам расчета, что доказывает корректность введенной формулы.

Для бинарных смесей с возможностью пинч-режимов в обеих частях колонны (рис. 5) необходимо ориентироваться на ту касательную, точка пересечения с которой дает большее значение минимального флегмового числа. Так, на рис. 5 видно, что при подаче в колонну кипящей жидкости ($E=1$) большее значение $R_{\min}$ определяется верхней касательной.

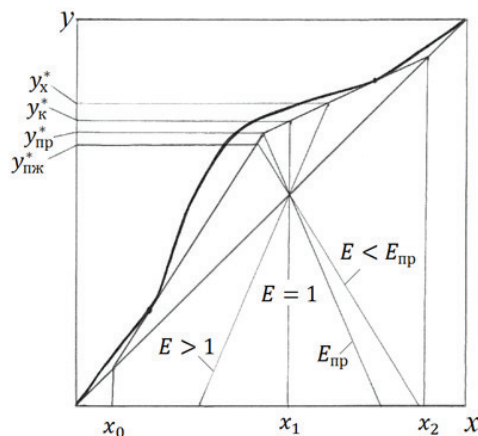


Рис. 5. К расчету минимального флегмового числа при наличии двух пинч-режимов.

Это справедливо для случаев недогретой до кипения исходной смеси и при небольшой доле пара Ψ . При некотором предельном значении $\Psi_{\text{пр}}$ и соответствующем $E_{\text{пр}} = 1 - \Psi_{\text{пр}}$ (при прохождении линии тарелки питания через точку пересечения касательных) правомерны оба расчета. При $E < E_{\text{пр}}$ для расчета $R_{\min}$ необходимо использовать формулу (11).

Список литературы:

1. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А. [и др.] Процессы и аппараты химической технологии. Общий курс: Учебник в 2-х книгах. Под ред. В.Г. Айнштейна, 6-е изд. М.: Теревинф, 2015. С. 1760.
2. Данилов Р.Ю., Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. // ТОХТ. 2007. Т. 41. № 4. С. 394–406.
3. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Мавлеткулова П.О. // ТОХТ. 2013. Т. 47. № 4. С. 370–378.
4. Koehler J., Poellmann P., Blass E. // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 14. P. 1003–1020.
5. Петлюк Ф.Б., Данилов Р.Ю. // ТОХТ. 1998. Т. 32. № 6. С. 604–616.
6. Fidkowski Z.T., Malone M.F. & Doherty M.F. // AIChE J. 1991. V. 37. № 2. P. 1761–1779.
7. Stichlmair J.G., Offers H. // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. V. 32. P. 2438–2445.
8. Petlyuk F.B. Distillation Theory and Its Application to Optimal Design of Separation Units. New York: CUP, 2004. 329 p.
9. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Мавлеткулова П.О. // ТОХТ. 2013. Т. 47. № 3. С. 286–293.
10. Захаров М.К., Аббаси М. // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 1. С. 41–45.
11. Скобло А.Н., Молоканов Ю.К., Владимиров А.Н., Щелкунов В.А. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии: учебник. М.: Изд. Центр РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2012. 726 с.

References:

1. Ajnshtejn V.G., Zaharov M.K., Nosov G.A., Zaharenko V.V., Taran A.L., Zinovkina T.V., Kostanyan A.E. *Processy i apparaty himicheskoy tekhnologii. Obshchij kurs: v 2-h kn. (The processes and apparatuses of chemical technology. General course: in 2 books)* / Red. by V.G. Ajnshtejna. Ed. 6-e. M.: Terevinf, 2015. 1784 p.
2. Danilov R.Yu., Petlyuk F.B., Serafimov L.A. // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2007. V. 41. № 4. P. 394–406.
3. Serafimov L.A., Chelyuskina T.V., Mavletkulova P.O. // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2013. V. 47. № 4. P. 370–378.
4. Koehler J., Poellmann P., Blass E. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. V. 34. P. 1003–1020.
5. Petlyuk F.B., Danilov R.Yu. // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 1998. V. 32. № 6. P. 604–616.
6. Fidkowski Z.T., Malone M.F. & Doherty M.F. // *AIChE J.* 1991. V. 37. P. 1761.
7. Stichlmair J.G., Offers H. & Potthoff R.W. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. V. 32. P. 2438–2445.
8. Petlyuk F.B. *Distillation Theory and its Application to Optimal Design of Separation Units*. New York: CUP. 2004. 329 p.
9. Serafimov L.A., Chelyuskina T.V., Mavletkulova P.O. // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2013. V. 47. № 3. P. 286–293.
10. Zaharov M.K., Abbasi M. // *Fine Chem. Tech. (Vestnik MITHT)*. 2012. V. 7. № 1. P. 41–45.
11. Skoblo A.N., Molokanov Yu.K., Vladimirov A.N., Shchelkunov V.A. *Processy i apparaty neftegazopererabotki i neftekhimii (Processes and devices of oil & gas and petrochemistry)*. Textbook. M.: Izd. Centr RGU nefti i gaza im. I.M. Gubkina. 2012. 726 p.

МЕХАНИЗМ СПЕКТРАЛЬНЫХ СДВИГОВ В МАТЕРИАЛАХ ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

А.А. Козлов^{1,@}, доцент, С.Д. Абдуллаев¹, аспирант, И.А. Грицкова¹, профессор, А.В. Иванов², доцент, В.Р. Флид¹, зав. кафедрой, А.Н. Корешкова², студент

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571 Россия

Кафедра физики

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева

Кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: anar42@yandex.ru

Проведены эксперименты по формированию фотонных кристаллов (ФК) на двух видах подложек. Проанализирован спектральный сдвиг отраженного излучения от структуры ФК, с нанесенным на него покрытием. Даны предварительные оценки оптических параметров, характеризующих структуру ФК.

Ключевые слова: фотонный кристалл, полистирольные микросферы, спектральный сдвиг, брэгговское отражение.

SPECTRAL SHIFT FORMATION MECHANISMS IN CHEMICAL SENSOR MATERIALS BASED ON PHOTONIC CRYSTALS

A.A. Kozlov^{1,@}, S.D. Abdullaev¹, I.A. Gritskova¹, A.V. Ivanov², V.R. Flid¹, A.N. Koreshkova²

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

²M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991 Russia

@ Corresponding author e-mail: anar42@yandex.ru

Photonic crystals are fabricated on two different substrates. The first structure consists of a PDMS-covered photonic crystal which is deposited on a PTFE film. The other one consists of a PDMS-covered photonic crystal which is deposited on a glass surface. Diffuse reflective spectra of both structures were analyzed. It was found that spectral shift induced by adding of the organic compound on a PDMS layer occurs only in the first structure. Estimations indicate the connection of diffuse spectral shifts with the effective refractive index and lattice parameter changing.

Keywords: photonic crystal, polystyrene microsphere, spectral shift, Bragg reflection.

1. Введение

Датчики селективного определения веществ в сложных смесях имеют большое значение в химической промышленности, экологии, медицине и других областях. В последнее время интенсивно развивается направление, связанное с разработкой химических сенсоров. Одним из таких сенсоров являются структуры, так называемые «фотонные кристаллы» (ФК),

представляющие собой упорядоченные системы, меняющие свои оптические свойства при отражении «белого света» от их поверхности [1-4]. Одним из способов формирования таких ФК является самоорганизация из коллоидных частиц, в частности, полимерных микросфер [5]. В этом случае кристалл получается в результате испарения жидкой фазы при нанесении капли суспензии из полимерных микросфер на поверхность подложки.

Оптические спектры проходящего и отраженного излучения в ФК имеют ряд максимумов, образующихся в результате дифракции и интерференции света на микросферах, составляющих упаковку ФК. В качестве источника выбирают белый свет солнечного излучения или свет схожего спектрального состава от специальных ламп. В этом случае длина волны таких резонансов определяется из условия дифракции Брэгга и может быть записана как [6]

$$\lambda_B = 2d\sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2 \theta} \quad (1)$$

где λ_B – длина волны дифракции резонансного излучения, d – период решетки структуры ФК, n_{eff} – эффективный показатель преломления, θ – угол падения. Квадрат эффективного показателя преломления n_{eff}^2 в сложной среде определяется через параметры, характеризующие степень заполнения среды различными веществами f_p и показателями преломления соответствующих веществ:

$$n_{eff}^2 = f_1 n_1^2 + f_2 n_2^2 + \dots + f_m n_m^2 \quad (2)$$

Для получения отраженного света в видимой области выбираются микросферы с размерами в сотни нанометров и узким распределением частиц по диаметру. В капле полимерной суспензии, из-за малой массы, частицы совершают непрерывное броуновское движение. При этом, если скорость испарения жидкости превышает скорость седиментации полимерных частиц [7], то на границе испаряющегося слоя жидкость – воздух начинает формироваться упорядоченная структура из этих частиц. После испарения жидкости на подложке образуется самоорганизованная структура из микросфер, представляющая собой многослойную упаковку. В большинстве случаев это гранецентрированная кубическая структура [8]. Вид этой структуры представлен на рис. 1 в виде фотографии со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) [9].

При этом сами микросферы, а также способы нанесения их на подложку, выбор типа подложки чрезвычайно сильно влияют на формирование конечной структуры ФК, а, значит, и на его оптические свойства. В ряде работ [10–13] было показано, что частицы, формирующие отраженный свет в видимом излучении, не обязательно должны быть прозрачны для этого излучения. Так, например, в работе [14] элементами ФК, отражающего свет в зеленой области спектра, являлись частицы кремния с размерами несколько сотен нанометров.

Для формирования химического сенсора ФК закрывается полимерным материалом, который способен к набуханию в определенных растворителях. Например, для анализа органических, неполярных

растворителей, таких как толуол, бензол, *n*-гексан, в качестве полимерного материала может использоваться сшитая эластомерная пленка, полученная из полидиметилсилоксана (ПДМС). Если неполярный растворитель, такой как толуол, в виде капли или паров проникает через поверхность в полидиметилсилоксан, то, последний, набухая, пропускает толуол к упаковке ФК. При этом в упаковке могут происходить ряд процессов. Во-первых, происходит набухание самих полимерных микросфер. Во-вторых, в зависимости от материала, может происходить адгезия ПМ к подложке, что нежелательно для последующего смещения спектральных характеристик отраженного излучения. С этой точки зрения, необходимо выбирать подложку, позволяющую ПМ при набухании самого ФК свободно перемещаться по ней. В этом случае спектр отраженного излучения, образованного вследствие интерференции дифрагированного излучения в слоях ФК, смещается в более длинноволновую, «красную» область.

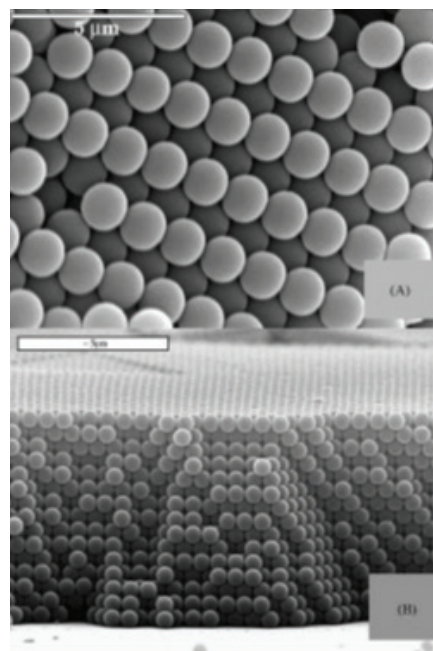


Рис. 1. (А) СЭМ-изображение плоскости (110) среза коллоидного кристалла из кремниевых микросфер с размерами частиц 1260 нм. (В) Тонкая пленка опала из латексных микросфер размером 620 нм. Структура представляет собой гранецентрированную кубическую упаковку [9].

Для разработки датчиков, работающих на подобных принципах, необходимо понять процессы, приводящие как образованию структур фотонных кристаллов, так и механизмы, формирующие спектральный сдвиг отраженного и проходящего излучения при воздействии на датчик веществ, вызывающих набухание ФК.

Целью настоящей работы является проведение экспериментов, позволяющих сделать предположе-

ние о механизмах, вызывающих спектральный сдвиг отраженного излучения ФК, окруженного органическим носителем при прохождении паров толуола через него.

2. Приборы и материалы

2.1. Предметное стекло (Menzel glaser);

2.2. Водная 10% суспензия из полистирольных микросфер, стабилизированных α,ω -бис[гидрокси-9-этоксипропил]-олигодиметилсилоксаном (ПДМС – ПЭО), диаметром 232–236 нм;

2.3. Полидиметилсилоксан (ПДМС) – марка (Sylgard184 silicone elastomer kit; Dow corning). Состоит из двух компонентов: Sylgard184 base и Sylgard184 curing agent в соотношении 10:1. После смешивания компонентов и вакуумирования для удаления пузырьков воздуха, смесь наносится на поверхность. Твердая пленка из ПДМС образуется после отверждения смеси;

2.4. Текстура представляет собой фторопластовую макропористую пленку толщиной ~0.1 мм;

2.5. Оптический микроскоп: Микроскоп МИКРОМЕД 1 вар. 3-20 предназначен для наблюдения объектов в проходящем свете с линейным увеличением $\beta = 64^{\times}, 160^{\times}, 640^{\times}, 1600^{\times}$ по методу светлого поля с видеокамерой DCM-130, позволяющей наблюдать за изображением на экране компьютерного монитора. Входящее в комплект со стандартным программным обеспечением «Scopetek» включает в себя стандартные инструменты обработки изображений.

2.6. Сканирующий денситометр CS-9001PC («Shimadzu», Япония) позволяет проводить двумер-

ное сканирование образцов с использованием метода «летающего пятна».

Регистрация интенсивности поглощения осуществляется в режимах пропускания и отражения. Возможно измерение при двух значениях длин волн.

2.7. Malvern Nano ZS: Основан на динамическом рассеянии света, позволяет определять размер, зета-потенциал и молекулярный вес частиц или молекул, помещенных в жидкую среду. Кроме того, позволяет исследовать распределение частиц по размерам.

3. Экспериментальная часть

Система ПДМС – Фотонный кристалл – Фторопластовая пленка – ПДМС – Стекло

Каплю полимерной суспензии равномерно наносят на фторопластовую подложку. После высыхания при комнатной температуре на подложке образуется фотонный кристалл. Структура на рис. 2а была приготовлена следующим образом: сначала на стекло наносится тонким слоем ~2 мм жидкий ПДМС, далее на полимерную подложку наносится пленка с фотонным кристаллом, а после этого на фотонный кристалл наносится покровный слой жидкого ПДМС. Общая толщина получившейся системы составляет менее 3 мм. Полученная структура ставится в нагревательную печь на 30 мин при температуре 80°C.

После остывания образца, на его поверхность наносится капля толуола. При этом в течение минуты происходит видимый сдвиг спектра диффузного отражения излучения из зеленой области в красную, как это показано на рис. 2б.

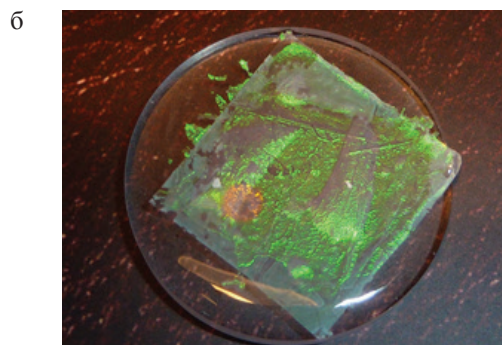
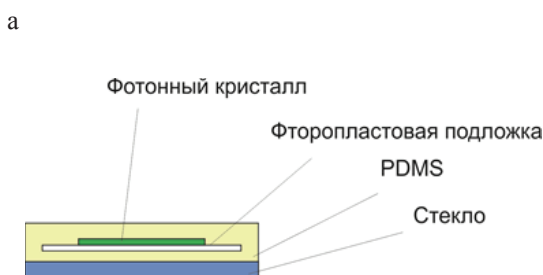


Рис. 2. а) Фотонный кристалл из ПМ, нанесенный на подложку из фторопласта, прикрепленную к покровному стеклу и закрытый сверху ПДМС. Сверху ПДМС нанесена капля толуола. б) Фотография образца: видимый сдвиг спектра диффузного отражения излучения из зеленой области в красную.

Результаты изменения спектра при нанесении толуола на поверхность ПДМС приведены на рис. 3а,б. Эксперименты проводились на сканирующем денситометре CS-9001PC («Shimadzu», Япония).

На рис. 3а представлен спектр диффузного отражения непосредственно после нанесения толуола на поверхность слоя: ПДМС – ФК – текстура – стеклянная подложка. На рис. 3б представлен спектр диффузного отражения через 15 мин после диффузного проник-

новения толуола внутрь слоя ПДМС – ФК – текстура – стеклянная подложка. На рис. 3б заметно образование пика с длиной волны 620 нм, характеризующего смещение диффузного спектра в «красную» область.

Структура, представленная на рис. 4, изготовлена аналогичным образом, как показано на рис. 2а, за исключением того, что структура фотонного кристалла сформирована на стекле, без фторопластовой текстуры, а также нижнего слоя ПДМС.

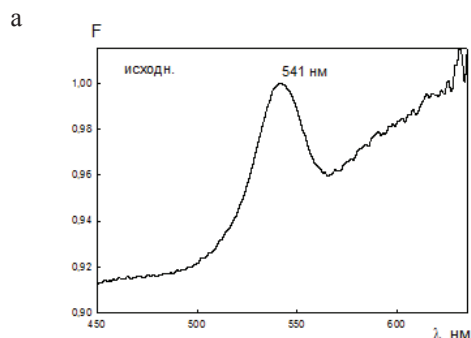


Рис. 3а. Спектр диффузного отражения непосредственно после нанесения толуола на поверхность слоя: ПДМС – ФК – текстура – стеклянная подложка.

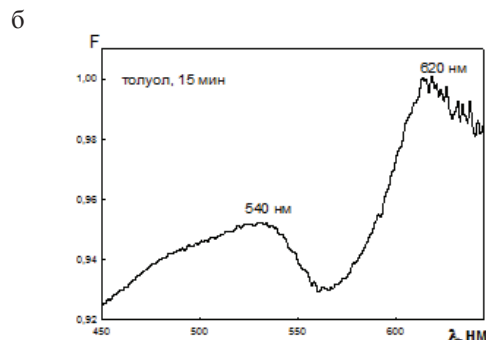


Рис. 3б. Спектр диффузного отражения через 15 мин после диффузного проникновения толуола внутрь слоя: ПДМС – ФК – текстура – стеклянная подложка.

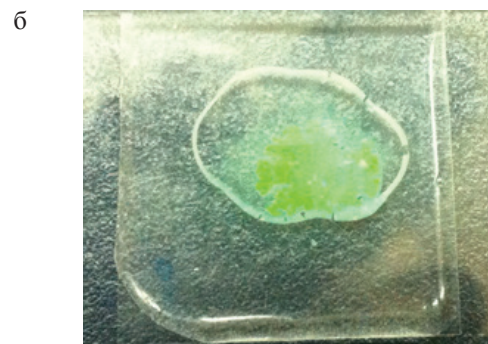


Рис. 4. а) Фотонный кристалл из ПМ, нанесенный на покрывное стекло и закрытый сверху ПДМС. Конструкция помещена на предметное стекло с каплей толуола. б) Фотография образца: отсутствует видимый сдвиг спектра диффузного отражения излучения, сохраняя зеленый цвет.

Предварительные эксперименты показывают, что спектр диффузного отражения света от поверхности фотонного кристалла не меняется и остается в зеленой области, как и до нанесения толуола на поверхность ПДМС.

4. Результаты и их обсуждение

Полученные результаты экспериментов дают основание полагать, что материал ПДМС в обоих случаях является органическим носителем, позволяющим парам толуола диффундировать в фотонный кристалл. Далее, толуол проникает в ФК. Поскольку материал полистирольных микросфер является проницаемым для толуола, то в его порах ПС микросферы набухают [15]. В первом эксперименте толуол, проникая через ПДМС, проходит через отверстия между микросферами в структуре фотонного кристалла. Однако из-за отсутствия смачивания взаимодействия поверхности полистирольных микросфер с фторопластовой подложкой не происходит. Во втором эксперименте, набухая, ПС-микросферы, вследствие адгезии, прикрепляются к поверхности стекла, что препятствует перемещению фотонного кристалла в

целом по плоской поверхности стекла. Напротив, в первом эксперименте пары толуола, доходя до ГЦК-упаковки фотонного кристалла, осуществляют как набухание самих микросфер, так и расширение самой конструкции фотонного кристалла в целом. При этом происходит увеличение расстояния между центрами микросфер, составляющих период дифракционной решетки. Кроме того, проникновение толуола в поры между микросферами приводит к изменению эффективного показателя преломления ФК. Все это ведет к изменению длины волны резонансного брэгговского отражения. Это проявляется в спектральном сдвиге диффузного отражения света от внешних и внутренних слоев фотонного кристалла.

Можно сделать попытку оценить расстояние между центрами полистирольных микросфер, образующих ФК, вследствие влияния толуола на структуру ФК, изображенную на рис. 1. Выделяя из нее один элемент периодической структуры, можно сделать оценку величины эффективного показателя преломления по формуле (2). Сам элемент структуры ФК может быть представлен в виде, изображенном на рис. 5.

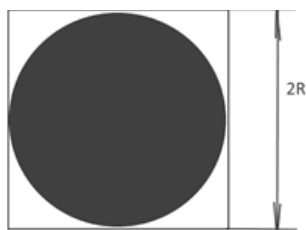


Рис. 5. Элемент кубической структуры, представленной на рис. 1.

Для этой структуры отношение площади микросферы к площади элемента периода кубической упаковки можно определить как:

$$f_1 = \frac{\pi R^2}{4R^2} = \frac{\pi}{4}.$$

Показатель преломления поверхности полистирольных микросфер, образующих ФК, с нанесенной структурой из ПДМС – ПЭО [16] для видимой области спектра можно принять в виде оценки как $n_1 \cong 1.4$. Остальная часть площади

$$f_2 = 1 - \frac{\pi}{4}$$

имеет показатель преломления $n_2 = 1.0$. Тогда, квадрат эффективного показателя преломления

$$n_{eff}^2 = f_1 n_1^2 + f_2 n_2^2 = \frac{\pi}{4} (1.4)^2 + \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) (1.0)^2 = 1.754$$

При угле падения $\theta = 45^\circ$, длина волны резонансного рассеяния Брэгга определяется как

$$\lambda_B = 2 \cdot 230 \sqrt{1.754 - 0.5} \cong 515 \text{ нм}.$$

При попадании толуола с показателем преломления в видимой области $n_1 \cong 1.50$ [17] в поры между соседними микросферами показатель преломления

$$n_{eff}^2 = f_1 n_1^2 + f_2 n_2^2 = \frac{\pi}{4} (1.4)^2 + (1.5)^2 = 2.022.$$

При одинаковом угле падения получается свет с длиной волны $\lambda_B = 567$ нм, что соответствует спектру в желтой области, и не согласуется с экспериментальными данными (рис. 3б). В этом случае остается предположить, что спектральный сдвиг в области $\lambda_B = 620$ нм обусловлен изменением периода d фотонного кристалла. Можно подсчитать, что при заполнении толуолом пор в гранцентрированной кубической структуре ФК период решетки будет равным $620 = 2 \cdot d \sqrt{2.022 - 0.5}$. Его величина составит 251.3 нм. Значит, расстояния между центрами соседних микросфер увеличиваются на 20 нм. Однако остается вопрос о процессах, приводящих к изменению этих расстояний. Они могут быть вызваны, например, набуханием микросфер при взаимодействии с толуолом, и (или) возможной пере-

стройкой структуры ФК, приводящей к изменению расстояний между микросферами.

5. Заключение

Проведены эксперименты с образованием структуры ФК из полистирольных микросфер диаметром $d = 232\text{--}236$ нм на различных типах подложек. В качестве подложки использовалась поверхность покровного стекла, а также текстура из фторопласта. Показано, что спектральный сдвиг из зеленой области спектра ($\lambda = 530\text{--}540$ нм) в красную ($\lambda = 620\text{--}640$ нм) возникает только при отсутствии взаимодействия поверхности полистирольных микросфер с поверхностью подложки (фторопласта) и не возникает при образовании ФК на поверхности стекла. Исследованы спектры диффузного отражения в матрицах, образованных из фотонных кристаллов, с нанесенными на них покрытиями из материалов, проницаемых для исследуемого вещества. В наших экспериментах матрица состояла из ПДМС – ФК – подложки, а наносимое вещество – толуол.

Проведены оценки изменения эффективного показателя преломления n_{eff} и периода решетки d фотонного кристалла, приводящие к спектральному сдвигу брэгговского отраженного излучения. При этом остаются вопросы о механизмах отражения света от ФК и изменения периода его решетки.

Данные эксперименты подтверждают возможность получения химических сенсоров на основе ФК для детектирования веществ по спектральному сдвигу отраженного излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта УМНИК № 0014967.

Список литературы:

1. Fenzl C., Hirsch T., Wolfbeis O.S. // Sensors 2012. V. 12. P. 16954–16963.
2. Ben-Moshe M., Alexeev V.L., Asher S.A. // Anal. Chem. 2006. V. 78. P. 5149–5157.
3. Cui Q., Wang W., Gu B., Liang L. // Macromolecules. 2012. V. 45. P. 8382–8386.
4. Asher S.A., Peteu S.F., Chad E., Reese Ch. E., Lin M. X., Finegold D. // Anal. Bioanal. Chem. 2002. V. 373. P. 632–638.
5. Zhang J.-T., Wang L., Lamont D.N., Velankar S.S., Asher A.A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 6117–6120.
6. Maka T., Chigrin D.N., Romanov S.G., C.M. Sotomayor Torres // Progress In Electromagnetics Research. 2003. V. 41. P. 307–335.
7. Brewer D.D., Allen J., Miller M.R., de Santos J.M., Kumar S., Norris D.J., Tsapatsis M., Scriven L.E. // Langmuir. 2008. V. 24. P. 13683–13693.
8. Kesavamoorthy R., Rajalakshmi M., Babu R.C.

// J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V. 1. P. 7149–7161.
 9. Meseguer F. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2005. V. 270-271. P. 1–7.
 10. Mi'guez H., Lo'pez C., Meseguer F., Blanco A., Va'zquez L., Mayoral R., Ocan'a M. Forne's V., Mifsud A. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71 (9). P. 1148–1150.
 11. Luo J., Qu D., Tikhonov A., Bohn J., Asher S.A. // J. Colloid and Interface Science. 2010. V. 345. P. 131–137.
 12. Cipelletti L., Ramos L. // J. Phys. Condens. Matter. 2005. V. 17. P. R253–R285.
 13. Sciortino F., Tartaglia P. // Adv. Phys. 2005. V. 54. P. 471–524.
 14. Wang L., Asher S.A. // Chem Mater. 2009. V. 21(19). P. 4608–4613.
 15. Боголицина А.К., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. Т. 47. № 5. С. 339–341.
 16. http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3696473.htm
 17. <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/toluene-center.html>

References:

1. Fenzl C., Hirsch T., Wolfbeis O.S. // Sensors 2012. V. 12. P. 16954–16963.
 2. Ben-Moshe M., Alexeev V.L., Asher S.A. // Anal. Chem. 2006. V. 78. P. 5149–5157.
 3. Cui Q., Wang W., Gu B., Liang L. // Macromolecules. 2012. V. 45. P. 8382–8386.
 4. Asher S.A., Petcu S.F., Chad E., Reese Ch. E., Lin M. X., Finegold D. // Anal. Bioanal. Chem. 2002.

V. 373. P. 632–638.
 5. Zhang J.-T., Wang L., Lamont D.N., Velankar S.S., Asher A.A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 6117–6120.
 6. Maka T., Chigrin D.N., Romanov S.G., C.M. Sotomayor Torres // Progress In Electromagnetics Research. 2003. V. 41. P. 307–335.
 7. Brewer D.D., Allen J., Miller M.R., de Santos J.M., Kumar S., Norris D.J., Tsapatsis M., Scriven L.E. // Langmuir. 2008. V. 24. P. 13683–13693.
 8. Kesavamoorthy R., Rajalakshmi M., Babu R.C. // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V. 1. P. 7149–7161.
 9. Meseguer F. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2005. V. 270-271. P. 1–7.
 10. Mi'guez H., Lo'pez C., Meseguer F., Blanco A., Va'zquez L., Mayoral R., Ocan'a M. Forne's V., Mifsud A. // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71 (9). P. 1148–1150.
 11. Luo J., Qu D., Tikhonov A., Bohn J., Asher S.A. // J. Colloid and Interface Science. 2010. V. 345. P. 131–137.
 12. Cipelletti L., Ramos L. // J. Phys. Condens. Matter. 2005. V. 17. P. R253–R285.
 13. Sciortino F., Tartaglia P. // Adv. Phys. 2005. V. 54. P. 471–524.
 14. Wang L., Asher S.A. // Chem Mater. 2009. V. 21(19). P. 4608–4613.
 15. Bogolicina A.K., Pirogov A.V., Shpigun O.A. // Moscow university chemistry bulletin. 2006. V. 47. № 5. P. 339–341.
 16. http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3696473.htm
 17. <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/toluene-center.html>

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ВАКУУМ-ВЫПАРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

**Г.А. Носов, профессор, Д.А. Попов, старший преподаватель,
В.И. Бельская, ассистент, В.С. Жильцов, аспирант,
Д.С. Яковлев, аспирант, Т.Г. Кайралиева, студентка**

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина,
Москва, 119571 Россия*

@ Автор для переписки, e-mail: nosovga@mail.ru

Проанализирована возможность использования тепловых насосов открытого и закрытого типа при проведении вакуум-выпарной кристаллизации. При этом установлены области изменения технологических параметров, в которых выгодно применять такие тепловые насосы. Показано, что при проведении рассматриваемого процесса кристаллизации энергетическая эффективность использования закрытых тепловых насосов выше, чем тепловых насосов открытого типа.

Ключевые слова: вакуум-выпарная кристаллизация, эффективность процесса, тепловые насосы.

THE ANALYSIS OF OPPORTUNITIES OF USE OF HEAT PUMPS WHEN CARRYING OUT VACUUM-EVAPORATING CRYSTALLIZATION

**G.A. Nosov, D.A. Popov, V.S. Belskaya, V.S. Zhiltsov, D.S. Yakovlev,
T.G. Kayralieva**

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia*

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

The possibility of using heat pumps of the open and closed type when carrying out vacuum-evaporating (adiabatic) crystallization is analysed. The influence of technological parameters on the efficiency of the use of thermal pumps is considered. Thus, areas of change of technological parameters in which it is profitable to use such heat pumps are established. It is shown that the power efficiency of using closed-type heat pumps is higher than that of open-type heat pumps when carrying out adiabatic crystallization.

Keywords: vacuum-evaporating crystallization, process efficiency, heat pumps.

Для выделения веществ из водных растворов довольно часто используется процесс вакуум-выпарной кристаллизации, при реализации которого затрачивается значительное количество тепловой энергии, что отражается на экономических показателях рассматриваемого процесса. Известно, что существенно снизить энергетические затраты при проведении различных технологических процессов можно при использовании различных тепловых насосов [1–5].

Здесь уместно отметить, что наиболее часто тепловые насосы применяются в энергетических установках [2, 3]. Они также находят применение при проведении процессов выпаривания растворов, разделения смесей методами дистилляции, ректи-

фикации, кристаллизации и фракционного плавления, а также при сушке влажных материалов [1, 2, 4, 6, 7]. В литературе [2, 8, 9] описан целый ряд разновидностей тепловых насосов, из которых в настоящее время в технологических установках наиболее широко используются парокомпрессионные тепловые насосы. Их принцип действия основан на сочетании процессов испарения и конденсации рабочего тела при его сжатии в компрессоре или инжекторе [10–13]. Парокомпрессионные тепловые насосы можно разделить на открытые и закрытые. В открытых тепловых насосах в качестве рабочего тела используется один из технологических потоков, который может находиться в парообразном состоянии. Несомненно, достоин-

ством такого варианта организации процесса является отсутствие промежуточного рабочего тела [14]. В тепловых насосах закрытого типа используется промежуточный теплоноситель, который циркулирует в замкнутом контуре.

В рамках данной работы нами была проанализирована возможность применения тепловых насосов

при проведении вакуум-выпарной кристаллизации. При этом были рассмотрены две технологические схемы данного процесса с использованием тепловых насосов открытого и закрытого типов.

Дано их теоретическое описание, а также проанализировано влияние различных технологических параметров на эффективность использования тепло-

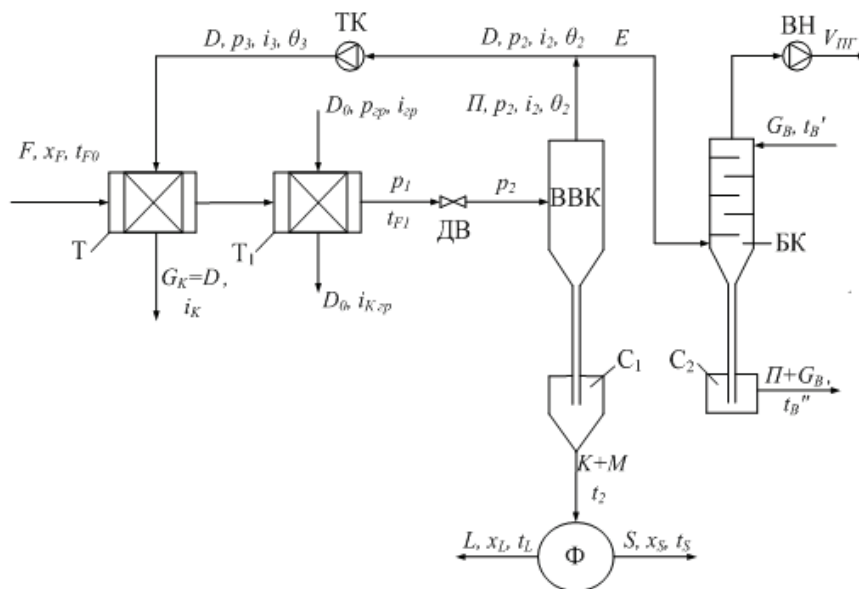


Рис. 1. Принципиальная схема вакуум-выпарной кристаллизации с использованием теплового насоса с открытым циклом по рабочему телу.

Принципиальная схема установки вакуум-выпарной кристаллизации с использованием теплового насоса открытого типа для предварительного подогрева исходного раствора F показана на рис. 1. При осуществлении такого процесса в качестве рабочего тела теплового насоса используются вторичные пары растворителя, отводимые со стадии кристаллизации. При этом процесс разделения осуществляется следующим образом. Исходный раствор F с температурой t_F так же, как и в обычной адиабатической кристаллизации, первоначально подается в теплообменник T , где он при давлении p_1 нагревается за счет конденсации сжатых вторичных паров Π . Далее нагретый раствор при температуре t_{F1} дросселируется до давления p_2 и подается в вакуум-выпарной кристаллизатор ВВК, где за счет самоиспарения части растворителя происходит пересыщение раствора, сопровождающееся выделением кристаллической фазы. Образующая суспензия $K+M$ поступает в сборник C_1 , а затем направляется на стадию сепарации Φ .

Отводимые из кристаллизатора вторичные пары Π растворителя разделяются на две части, часть паров D , необходимая для подогрева исходного раствора, сжимается турбокомпрессором ТК от давления p_2 до давления p_3 . При этом происходит повышение темпе-

ратурного потенциала вторичных паров на величину, необходимую для проведения процесса теплообмена в теплообменнике T . Оставшаяся часть вторичных паров E (экстра-пар) подается в барометрический конденсатор БК, где они конденсируются при непосредственном контакте с охлаждающей водой G_B . Образующийся конденсат вторичных паров вместе с охлаждающей водой отводится из барометрического конденсатора в сборник C_2 , откуда они отправляются на очистку сточных вод. Неконденсирующиеся газы V_{III} , с некоторым содержанием водяных паров, удаляются из барометрического конденсатора с помощью вакуум-насоса ВН.

В случае, если теплота сжатых вторичных паров недостаточна для нагрева исходного раствора до заданной температуры t_{F1} , то перед дросселированием раствор F может быть дополнительно подогрет. Это можно осуществить с использованием теплообменника T_1 , подавая в него свежий пар D_0 при давлении p_{zp} .

Для расчета материальных и тепловых потоков рассматриваемого процесса можно использовать зависимости, полученные при расчете процесса вакуум-выпарной кристаллизации [15]. Расход сжатых вторичных паров D , необходимых для нагрева исход-

ного раствора в теплообменнике, составляет

$$D = \frac{Q_H}{i_3 - i_K}, \quad (1)$$

где i_3 – энтальпия (теплосодержание) сжатых паров; i_K – теплосодержание конденсата при давлении p_3 , отводимого из теплообменника Т.

Заметим, что величины i_3 и i_K , а также температура вторичного пара Π после его сжатия θ_3 зависят от давления p_3 . В свою очередь, давление паров после их сжатия p_3 должно быть таким, чтобы обеспечивалась разность температур Δt между потоками D и F :

$$\theta_3 = t_{F1} + \Delta t. \quad (2)$$

Если поток вторичных паров Π , отводимых из кристаллизатора, будет больше потока сжимаемых паров D , то выход экстра-пара E составит

$$\theta_3 = t_{F1} + \Delta t. \quad (3)$$

В случае, если $\Pi < D$, то дополнительный расход свежего греющего пара D_0 , подаваемого в теплообменник T_1 , будет равен

$$D_0 = D - \Pi. \quad (4)$$

Затраты энергии на сжатие вторичных паров D в турбокомпрессоре равны:

$$N = \frac{D(i_3 - i_2)}{\eta_{ad}\eta_{мех}}, \quad (5)$$

где i_2 и i_3 – энтальпия вторичного пара до сжатия и после сжатия в компрессоре; η_{ad} и $\eta_{мех}$ – адиабатический и механический КПД компрессора.

Для оценки эффективности использования тепловых насосов часто используется коэффициент преобразования энергии [2]

$$\varepsilon = \frac{Q_H}{N}, \quad (6)$$

где Q_H – количество тепла, подводимое в теплообменник Т при нагреве исходного раствора от температуры t_{F0} до температуры t_{F1} ; N – мощность компрессора.

С учетом зависимостей (1) и (5) выражение для расчета ε имеет вид

$$\varepsilon = \frac{(i_3 - i_K)\eta_{ad}\eta_{мех}}{(i_3 - i_2)}. \quad (7)$$

При сравнении энергетических затрат процессов однокорпусной вакуум-выпарной кристаллизации без теплового насоса и с тепловым насосом нами была использована также методика оценки эффективности, базирующаяся на анализе удельных расхо-

дов условного топлива на проведение процесса разделения [2]. Согласно этой методике, сопоставление рассматриваемых вариантов процесса проводится с использованием коэффициента n_b , представляющего собой относительный расход условного топлива и рассчитывающегося по формуле:

$$n_b = \frac{B_{\Sigma}}{B_T}, \quad (8)$$

где B_{Σ} и B_T – расход условного топлива на проведения вакуум-выпарной кристаллизации с использованием теплового насоса и без теплового насоса.

Расход условного топлива без теплового насоса может быть определен по выражению:

$$B_T = b_T Q_H, \quad (9)$$

где b_T – удельный расход топлива на производство единицы тепловой энергии.

Для процесса адиабатной кристаллизации с использованием турбокомпрессора при $D \leq \Pi$ расход условного топлива составляет:

$$B_{\Sigma} = b_E N, \quad (10)$$

где b_E – удельный расход топлива на производство единицы электрической энергии.

При использовании дополнительного теплообменника T_1 , когда $D > \Pi$, расход условного топлива можно оценить, используя зависимость

$$B_{\Sigma} = b_E N + Q_D, \quad (11)$$

где Q_D – количество теплоты, подводимой в теплообменник T_1 .

Тепловые затраты Q_D равны

$$Q_D = D_0 r_0, \quad (12)$$

где D_0 и r_0 – дополнительный расход греющего пара и теплота его конденсации.

Ранее в работе [15] нами было проанализировано влияние различных параметров (температуры, давления и состава исходных растворов) на ход вакуум-выпарной кристаллизации. Этот анализ был выполнен применительно к выделению ряда веществ (KNO_3 , $NaNO_3$, $NaCl$ и сахарозы) из их водных растворов. Полученные при этом данные по выходу вторичных паров и тепловым затратам мы использовали при анализе вакуум-выпарной кристаллизации с применением тепловых насосов. Используя эти данные, были установлены следующие параметры рассматриваемого процесса с применением тепловых насосов: расход энергии на сжатие вторичных паров в компрессоре N , дополнительные затраты тепла Q_D , коэффициенты преобразования энергии ε , относи-

тельный расход условного топлива n_b .

При расчете тепловых затрат, мощности компрессора и коэффициента преобразования энергии ε нами были использованы теплофизические свойства паров воды при соответствующих давлениях. При расчете же относительного расхода условного топлива n_b был принят удельный расход условного топлива на производство единицы электрической энергии $b_E = 97.2$ кг/ГДж, а на производство тепловой энергии – $b_T = 41.8$ кг/ГДж [2]. Кроме того, при расчете рассматриваемого процесса была выбрана разность температур в теплообменниках, равная $\Delta t = 10^\circ\text{C}$.

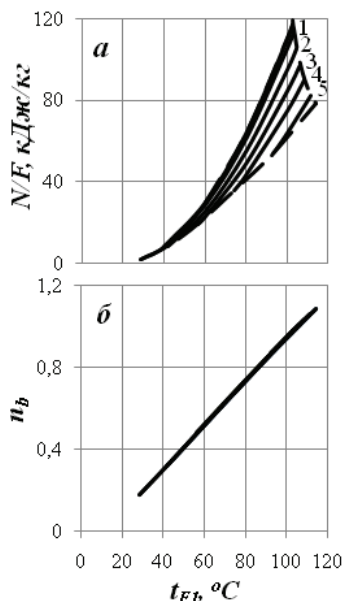


Рис. 2. Зависимости удельной мощности компрессора (а) и относительного расхода условного топлива (б) от температуры t_{FI} (система KNO_3 – вода, $t_{F0} = 20^\circ\text{C}$, $p_1 = 1$ ат, $p_2 = 0.025$ ат): 1 – $x_F = 30\%$; 2 – $x_F = 40\%$; 3 – $x_F = 50\%$; 4 – $x_F = 60\%$; 5 – $x_F = 70\%$.

Проведенные расчеты показали, что для всех используемых систем с повышением температуры t_{FI} , до которой необходимо нагреть раствор F в теплообменнике Т перед его подачей в кристаллизатор, увеличивается мощность компрессора теплового насоса (рис. 2а). Это связано с тем, что при увеличении температуры t_{FI} необходимо повышать степень сжатия вторичных паров $n_c = p_3/p_2$, для того, чтобы обеспечить требуемую разность температур между потоками нагреваемого раствора и конденсирующимися вторичными парами Δt в теплообменнике Т. Увеличение мощности компрессора с ростом температуры t_{FI} приводит к закономерному снижению коэффициента преобразования энергии ε и повышению расхода условного топлива n_b (рис. 2б).

В результате проведенных исследований было установлено, что диапазоны изменения температуры t_{FI} , при которых выгодно использовать тепловые насосы открытого типа, зависят от теплофизических

свойств растворенных веществ и выбранных параметров разделения. Из данных, представленных на рис. 2б, видно, что при принятых параметрах разделения тепловой насос открытого типа для системы KNO_3 – вода выгодно использовать в диапазоне изменения температуры t_{FI} от 30°C до 105°C . При $t_{FI} > 105^\circ\text{C}$ использовать тепловой насос невыгодно, так как коэффициент n_b становится больше 1, а при $t_{FI} < 30^\circ\text{C}$ на стадии кристаллизации образуется недостаточное количество вторичных паров Π для осуществления рассматриваемого процесса. В этом случае для нагрева исходного раствора нужно использовать дополнительный теплообменник T_1 , подавая в него свежий пар D_0 , что усложняет аппаратное оформление рассматриваемого процесса.

Для системы NaCl – вода диапазон температур t_{FI} , при которых выгодно использовать тепловые насосы, изменяется примерно от 35°C до 90°C . Еще меньшие диапазоны изменения t_{FI} наблюдаются при адиабатической кристаллизации NaNO_3 и сахарозы.

Для рассматриваемых систем с увеличением концентрации исходного раствора x_F наблюдается снижение мощности компрессора, что связано с уменьшением количества теплоты Q_H , необходимой для нагрева исходного раствора до выбранной температуры t_{FI} . При этом коэффициент преобразования энергии ε и относительный расход условного топлива n_b практически не зависят от концентрации x_F .

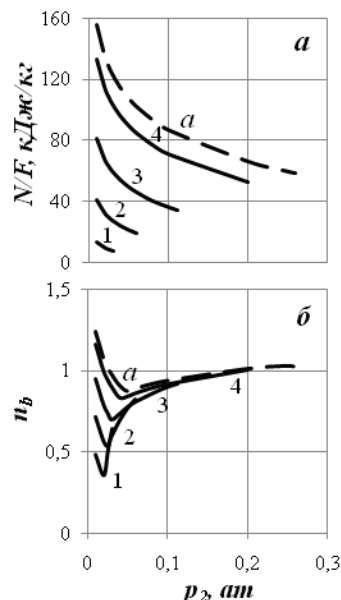


Рис. 3. Зависимости удельной мощности компрессора (а) и относительного расхода условного топлива (б) от давления p_2 (система NaCl – вода, $t_{F0} = 20^\circ\text{C}$, $p_1 = 1$ ат, $x_F = 26\%$): 1 – $t_{FI} = 40^\circ\text{C}$; 2 – $t_{FI} = 60^\circ\text{C}$; 3 – $t_{FI} = 80^\circ\text{C}$; 4 – $t_{FI} = 100^\circ\text{C}$.

Довольно сильное влияние на эффективность использования тепловых насосов открытого типа оказывает давление в кристаллизаторе p_2 . С его по-

вышением, при постоянном значении p_3 снижается мощность компрессора N (рис. 3а), что связано с уменьшением степени сжатия n_c вторичного пара. Снижение мощности компрессора, в свою очередь, приводит к увеличению коэффициента преобразования энергии ϵ и уменьшению относительного расхода условного топлива n_b (рис. 3б). Однако здесь следует указать, что повышение давления в кристаллизаторе p_2 приводит к снижению выхода кристаллической фазы φ_k [15]. Кроме этого, с увеличением давления p_2

увеличивается количество вторичных паров, необходимое для подогрева исходного раствора до выбранной температуры t_{F1} и при определенных давлениях p_2 получаемых вторичных паров Π будет недостаточно для нагрева, и тогда может возникнуть необходимость в подводе дополнительной теплоты греющим паром D_0 в теплообменнике T_1 . Дополнительный подвод теплоты приводит к уменьшению коэффициента преобразования энергии ϵ и увеличению относительного расхода условного топлива n_k , что показано на рис. 3б.

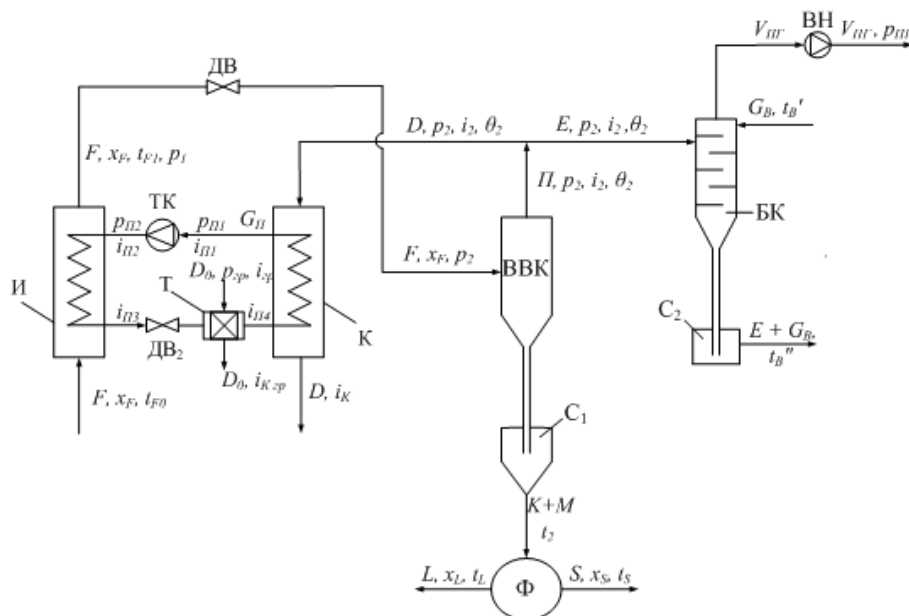


Рис. 4. Принципиальная схема вакуум-выпарной кристаллизации с использованием теплового насоса с замкнутым контуром циркуляции промежуточного теплоносителя.

Рассмотрим теперь процесс вакуум-выпарной кристаллизации с использованием теплового насоса закрытого типа, в контуре которого циркулирует промежуточный теплоноситель. Принципиальная схема установки для проведения такого процесса приведена на рис. 4. В данном случае часть образовавшихся в процессе вакуум-выпарной кристаллизации вторичных паров P направляется в конденсатор теплового насоса К, где конденсируясь при давлении p_{III} , испаряет промежуточный теплоноситель. Образующиеся пары промежуточного теплоносителя сжимаются в компрессоре ТК от давления p_{III} до p_{II} , при этом теплосодержание паров увеличивается от i_{III} до i_{II} . В испарителе И сжатые пары теплоносителя конденсируются, за счет чего происходит нагрев исходного раствора F от температуры t_{F0} до t_{F1} . После испарителя промежуточный теплоноситель дросселируется до давления p_{II} (проходя дроссельный вентиль ДВ) и снова подается в конденсатор К. Для компенсации тепловых потоков в контуре циркуляции промежуточного теплоносителя может быть установлен дополнительный теплообменник с подводом свежего греющего пара D_{ρ} .

При анализе процесса вакуум-выпарной кристаллизации с применением теплового насоса закрытого типа выход продуктов разделения и затраты тепла на нагрев исходного раствора рассчитывали так же, как и при использовании теплового насоса открытого типа. Расчет же расхода промежуточного теплоносителя и затраты энергии на его сжатие осуществляется с использованием зависимостей:

$$G_{II} = \frac{Q_H}{i_{II2} - i_{II3}}; \quad (12)$$

$$N = \frac{G_{\Pi}(i_{\Pi 2} - i_{\Pi 3})}{\eta_{a0} \eta_{\text{Mex}}}, \quad (13)$$

где $i_{п1}$ – энтальпии насыщенных паров промежуточного теплоносителя $G_{п}$ при давлении $p_{п1}$; $i_{п2}$ – энтальпии сжатых паров промежуточного теплоносителя $G_{п}$ при давлении $p_{п2}$; $i_{п3}$ – энтальпия конденсата промежуточного теплоносителя при давлении $p_{п3}$.

Количество тепла, которое передается от конденсирующихся вторичных паров D к испаряющемуся рабочему телу в конденсаторе теплового насоса

K , составляет

$$Q_K = D(i_2 - i_K), \quad (14)$$

где i_2 и i_K – энтальпия вторичных паров и конденсата при давлении p_2 .

Количество тепла Q , необходимого для испарения рабочего тела G_{IP} , составляет:

$$Q = G_{IP}(i_{II} - i_{II4}). \quad (15)$$

Если величина $Q_H > Q$, то для испарения промежуточного теплоносителя потребуется дополнительное количество тепла Q_D , которое может быть подведено в теплообменнике Т. При этом величина Q_D равна

$$Q_D = Q_H - Q. \quad (16)$$

Давление паров промежуточного теплоносителя p_{II} и p_{II2} зависит от температуры t_{FI} нагреваемого раствора F , температуры вторичного пара θ_2 и разности температур Δt_K и Δt_H в конденсаторе и испарителе теплового насоса.

Температура промежуточного теплоносителя t_{III} при давлении p_{III} составляет

$$t_{III} = \theta_2 - \Delta t_H, \quad (17)$$

а температура t_{IIK} при давлении p_{II2} равна

$$t_{IIK} = t_{FI} + \Delta t_K. \quad (18)$$

Зная величины температур t_{III} и t_{IIK} , можно установить значения давления p_{III} и p_{II2} для выбранного промежуточного теплоносителя теплового насоса. Значения энтальпий i_{III} , i_{II2} , i_{II3} и i_{II4} можно установить, используя диаграммы состояния выбранного промежуточного теплоносителя при давлениях p_{III} и p_{II2} .

Для оценки эффективности применения теплового насоса закрытого типа мы также использовали коэффициент преобразования энергии ε и относительный расход условного топлива n_b , подставляя в уравнения (6) и (8) соответствующие значения Q_H и N .

При анализе процесса вакуум-выпарной кристаллизации с применением теплового насоса закрытого типа нами также было рассмотрено влияние различных параметров на энергетическую эффективность такого процесса. При этом в качестве рабочего тела закрытого теплового насоса нами был выбран аммиак, потому что аммиак превосходит многие хладагенты по термодинамическим показателям и хорошо подходит для наших температурных интервалов.

Влияние температуры t_{FI} на процесс кристаллизации KNO_3 с использованием теплового насоса закрытого типа показано на рис. 5 и 6. С повышением

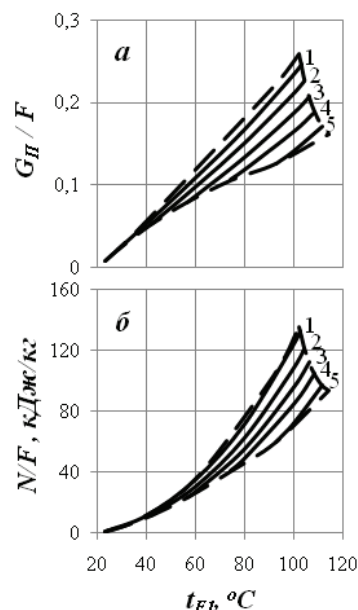


Рис. 5. Зависимости удельного расхода промежуточного теплоносителя (а) и удельной мощности компрессора (б) от температуры t_{FI} (система KNO_3 – вода, $t_{F0} = 20^\circ C$, $p_1 = 1 \text{ ат}$, $p_2 = 0,025 \text{ ат}$): 1 – $x_F = 30\%$; 2 – $x_F = 40\%$; 3 – $x_F = 50\%$; 4 – $x_F = 60\%$; 5 – $x_F = 70\%$.

температуры t_{FI} увеличивается количество промежуточного теплоносителя теплового насоса G_{IP} и затраты энергии на его сжатие N . При этом уменьшается коэффициент преобразования энергии ε и возрастает расход условного топлива n_b . Примерно такие же зависимости G_{IP} , N , ε и n_b от температуры наблюдаются

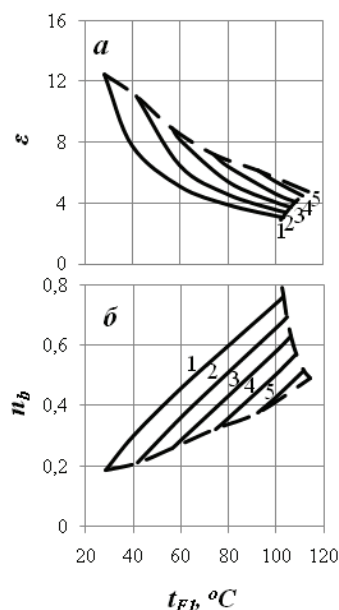


Рис. 6. Зависимости коэффициента преобразования энергии (а) и относительного расхода условного топлива (б) от температуры t_{FI} (параметры процесса см. рис. 5).

С повышением концентрации исходных растворов x_F при прочих равных условиях расход промежуточного теплоносителя и мощность компрессора снижаются. При этом значения коэффициентов преобразования энергии возрастают, а расходы условного топлива снижаются. При увеличении давления в кристаллизаторе расход промежуточного теплоносителя для всех систем возрастает, а мощность компрессора падает. Последнее связано с уменьшением требуемой степени сжатия паров промежуточного теплоносителя. Повышение давления p_2 приводит также к уменьшению коэффициента преобразования энергии и росту расхода условного топлива.

Проведенные исследования показали, что применение закрытого теплового насоса при вакуум-выпарной кристаллизации более эффективно, чем использование теплового насоса открытого типа. При этом закрытый тепловой насос можно применять в более широких диапазонах изменения параметров процесса разделения.

Список литературы:

1. Turchi E. // Water conditioning & Purification. 2004. June. P. 14–16.
2. Рей Д.А., Макмайл Д. Тепловые насосы. М.: Энергоиздат, 1982. 220 с.
3. Янтовский Е.И., Левин Л.А. Промышленные тепловые насосы. М.: Энергоиздат, 1989. 128 с.
4. Носов Г.А., Кесоян Г.А., Мясоуеденков В.М., Наби Лай Бангура. // Хим. технология. 2002. № 5. С. 32–35.
5. Носов Г.А., Уваров М.Е., Мясоуеденков В.М. // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 1. С. 64–68.
6. Мясоуеденков В.М., Носов Г.А., Хайбулина Е.М. Уваров М.Е. // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 6. С. 75–83.
7. Захаров М.К., Носов Г.А., Айнштейн В.Г. // Хим. технология. 2001. № 10. С. 38–47.
8. Орехов И.И., Тимофеевский Л.С., Караван С.К. Абсорбционные преобразователи теплоты. Л.: Химия, 1989. 208 с.
9. Морозюк Т.В. Теория холодильных машин и тепловых насосов. Одесса: Студия «Негоциант», 2006. 712 с.
10. Носов Г.А., Попов Д.А., Яковлев Д.С., Кайралиева Т.Г., Жильцов В.С. // Тонкие химические технологии (Вестник МИТХТ). 2015. Т. 10. № 5. С. 27–32.

References:

1. Turchi E. // Water conditioning & Purification. 2004. June. P. 14–16.
2. Ray D.A., McMichael D. Teplovye nasosy (Heat pumps). M.: Energoizdat, 1982. 220 p. (in Russ.).
3. Yantovsky E.I., Levin L.A. Promyshlennye

teplovye nasosy (Industrial heat pumps). M.: Energoizdat, 1989. 128 p.

4. Nosov G.A., Kesoyan G.A., Myasoyedenkov V.M., Nabi Lai Bangura. // Khimicheskaya tehnologiya. 2002. № 5. P. 32–35.

5. Nosov G.A., Uvarov M.E., Myasoyedenkov V.M. // Vestnik MITHT (Fine chem. tech.). 2009. V. 4. № 1. P. 64–68.

6. Myasoyedenkov V. M., Nosov G. A., Haybulina E.M. Uvarov M. E. // Vestnik MITHT (Fine chem. tech.). 2007. V. 2. № 6. P. 75–83.

7. Zakharov M.K., Nosov G.A., Aynstein V.G. // Khimicheskaya tehnologiya. 2001. № 10. P. 38–47.

8. Orekhov I.I., Timofeevsky L.S., Caravan S.K. Absorbzionnye preobrasovateli teploty (Absorbing converters of heat). Leningrad: Khimiya, 1989. 208 p.

9. Morozyuk T.V. Teoriya holodil'nyh mashin i teplovyh nasosov (Theory of refrigerators and heat pumps). Odessa: Studiia Negotsiant, 2006. 712 p.

10. Nosov G.A., Popov D.A., Yakovlev D.S., Kayralieva T.G., Zhilytsov V.S. Fine Chem. Tech. (Vestnik MITHT). 2015. V. 10. № 5. P. 27–32.

ЭФФЕКТИВНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ И ВНУТРЕННЯЯ ПОВЕРХНОСТЬ ПЕРЕНОСА ПОРИСТЫХ И ВОЛОКНИСТЫХ СТРУКТУР (НА ПРИМЕРЕ ПИЩЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ)

Ю.В. Светлов, профессор, Ю.Б. Никифоров[@], аспирант

Московский государственный университет технологий и управления
имени К.Г. Разумовского, Москва, 109004 Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: nickel-nc@inbox.ru

Кратко изложены физические основы макроквантового термодинамического метода анализа, показаны его основные особенности и преимущества. Приведено расчётное уравнение для эффективной теплопроводности и эффективной поверхности переноса. В результате расчётного анализа получены и приведены графические зависимости эффективных значений теплопроводности и поверхности от плотности, влагосодержания и температуры.

Ключевые слова: эффективная теплопроводность, капиллярно-пористые материалы, волокнистые материалы, инженерный расчет, макроквантование.

EFFECTIVE THERMAL CONDUCTIVITY AND INNER TRANSFER SURFACE OF POROUS AND FIBROUS MATERIALS ON THE EXAMPLE OF FOODSTUFFS

Yu.V. Svetlov, Yu.B. Nikiforov[@]

Moscow State University of Technologies and Management
named after K.G. Razumovskiy, Moscow, 109004 Russia

[@] Corresponding author e-mail: nickel-nc@inbox.ru

Analytical evaluation the effective thermal conductivity of porous and fibrous materials is difficult due to the complexity of the structures, which leads to idealization and simplification of its parameters. Macro-quantum thermodynamic calculation method (MQTM) uses well known fundamental constants and requires no approximate factors. This ensures accuracy of calculations. MQTM also makes it possible to determine the internal (effective) specific surface for heat or mass transfer, which could not be evaluated experimentally. The results of the analysis calculation are given in graphical form. The calculation results confirm the efficiency of the method and demonstrate the basic relationship between physical constants and macroscopic quantum parameters. The presented information opens up a new approach for the evaluation and modeling of heat and mass transfer processes for various purposes.

Keywords: effective thermal conductivity, capillary-porous materials, fibrous materials, engineering calculation method, macro-quantization.

Введение

В современных пищевых технологиях оптимизация режимов хранения и тепловой обработки – задача, решение которой зачастую ведется методом проб и ошибок. Теплофизические характеристики класса пищевых материалов в температурно-временных режимах, соответствующих условиям хранения и тепловым процессам обработки, могут значительно отличаться от стандартизованных условий. Как правило, в такой си-

туации используют аналитические расчетные методы, однако их большое разнообразие [1–6] свидетельствует о сложности и неопределенности в оценке внутренней структуры образцов, форм связи влаги в них и других факторов.

Многие из существующих аналитических методов ориентированы на конкретный специфический продукт, в иных случаях области применения вовсе не указаны. Известные стохастические модели капилляров пор и межпорового пространства зависят

от корректности постановки задачи, основаны на разноречивых допущениях и реализуются при помощи сложных математических моделей.

Таким образом, проблема описания и нахождения удобных и наиболее точных способов прогнозирования теплофизических характеристик (ТФХ) материалов, в частности, пищевых продуктов и полуфабрикатов, в настоящее время остается актуальной.

Для решения указанной задачи появился, по нашему мнению, другой – более результативный подход: описание термодинамических закономерностей с позиции макроквантовой физики – относительно нового и уверенно развивающегося в настоящее время направления в теплофизике. Современные ученые рассматривают это направление даже как альтернативу классической физике сплошной среды, а именно – феноменологической термодинамике [4]. В основе направления лежит принцип субстанциональности энергии [6–9] и законы квантовой физики, в которых все макроскопические явления переноса представляются как флуктуационное взаимодействие системы элементарных объемов условно шарообразной формы – макроячеек, функционирующих под воздействием движущей силы тепло- и (или) влагопереноса.

Применительно к теплофизическим процессам теплопереноса такой подход позволил разработать

макроквантовый метод для качественного анализа и расчёта процессов теплопереноса в материалах капиллярно-пористой и волокнистой структуры [10].

Экспериментальная часть

Было получено расчётное уравнение для нахождения эффективной теплопроводности:

$$\lambda_{\text{эф}} = \frac{2kTr^2}{\hbar} \left(\rho c_p K_r + \frac{2kT}{Fr k_v k_T \cdot \Delta T} \right); \quad (1)$$

где $k = 1.381 \cdot 10^{-23}$ – постоянная Больцмана, Дж/К; T – температура, К; $\hbar = 1.055 \cdot 10^{-34}$, Дж·с – постоянная Планка, характеризующая разрешенный импульс (деленная на 2π); $c \approx 3 \cdot 10^8$ м/с – скорость света; ρ – плотность, кг/м³; c_p – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К); $K_r = 1/3 \cdot (w_r/c)$ – коэффициент релаксации, выражающий степень динамической активности макроячейки; $w_r = (kT/m)^{0.5}$ – ассоциированная скорость частиц макроячейки; $m = \rho \cdot V$ – масса макроячейки; $F = \pi r^2$ – площадь поперечного сечения макроячейки; $\Delta T = 1$ К – единичная движущая сила макроячейки; $k_v k_T$ – комплекс произведения геометрического формфактора и температурного коэффициента макроячейки, $k_T = T/T_0$ – температурный коэффициент, $T_0 = 273$ К. Произведение $k_v k_T$ определяется с помощью специальной номограммы (рис. 1) [10].

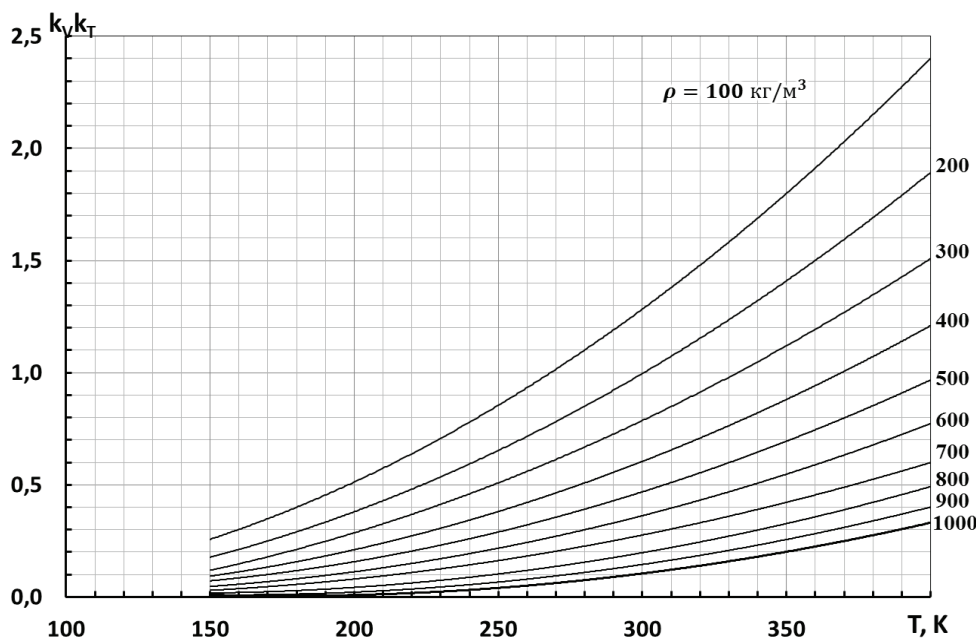


Рис. 1. Зависимость комплекса $k_v k_T$ от температуры и объемной плотности материалов капиллярно-пористой и волокнистой структуры.

Уравнение (1) берет начало от формулы энергетического баланса с источниковым членом [1], которая с учетом физической модели МКТМ записана для условий генерирования теплового потока элементарным объемом (макроячейкой):

$$\rho c_p K_r \frac{\partial T}{\partial \tau} + \text{div} E = Q,$$

где $\text{div} E$ – плотность потока тепловой энергии единицы элементарного объема, Дж/(м³·К).

Выделяемое элементарное количество теплоты $\Delta Q = 2kT$, которое в условиях равновесия интерпретируется как теплота Томпсона. В целом же количество тепловой энергии

$$Q = -\frac{2kT}{V \cdot \Delta \tau},$$

генерируемое макроячейкой, представляет собой производство теплоты Томпсона в единице объема; $\Delta \tau = \hbar/(2kT)$ – дискрет времени, с.

В реальных расчетных условиях происходит суммарное воздействие макроячеек и, как следствие, интегральная аккумуляция и перенос теплоты.

Данная модель с высокой точностью описывает явление теплопереноса в пористых телах любой структуры без привлечения приблизительных коэф-

фициентов пропорциональности. Ряд полученных научных результатов показал целесообразность и высокую продуктивность метода на примере теплоизоляционных и текстильных материалов [10, 11].

Применительно к пищевым материалам пористой структуры (которую имеют большинство пищевых продуктов и полуфабрикатов) уравнение (1) также показало хорошую работоспособность. При проверочных расчетах теплопроводности по экспериментальным данным для более 250 образцов пищевых материалов [2, 3, 12, 13] разница между экспериментальной (табличной) $\lambda_{\text{эксп}}$ и расчетной $\lambda_{\text{эф}}$ теплопроводностью составила, в среднем, $\pm 10...12\%$. Весь массив экспериментальных данных собран в 11 групп продуктов с подобной структурой и близкими физико-техническими свойствами (таблица 1).

Таблица 1. Физико-технические характеристики исследуемых групп пищевых материалов

№, п.п	Наименование группы, источник	Структурно-механические параметры	T, К	W, %	ρ , кг/м ³	c_p , Дж/(кг·К)
1	Высушенные продукты: [2,3] (включает сублимированный картофель, сухое молоко, высушенный хлеб)	Твердая, сухая, хрупкая	273-323	2-5	103-510	1472-2093
2	Фрукты, [3,12,13]	Твёрдая, влажная, однородная, зернистая	293	73-91	790-1048	3270-3840
3	Овощи, [3,13]	Твёрдая, влажная, однородная, зернистая	281-301	68-95	700-1100	3140-4052
4	Ягоды, [3,12,13]	Плотная мягкая, влажная	293	74-90	900-1060	1800-3840
5	Мука, [2,3]	Твёрдая, сухая, рассыпчатая	293	15	506-660	1035-1355
6	Тесто, [3,13]	Плотная, пластичная	298-303	17-33	478-1362	2073-2311
7	Выпечка песочная и галетная, [2,3]	Твёрдая, зернистая, рассыпчатая	288	8-13	478-700	1721-2181
8	Кисломолочная продукция, [2] (сыворотка, творог, нежирный сыр)	Жидкая, сгустившаяся, псевдопластичная	288-326	58-94	982-1080	2428-4082
9	Рыба, [3,13]	Плотная, эластичная, волокнистая	274-293	73-83	980-1070	3226-3864
10	Мясо, [3,13]	Плотная, эластичная, волокнистая	273-303	69-78	1030-1158	3307-3770
11	Колбасные изделия, [2]	Плотная, упругая, однородная, с вкраплением мышечной ткани, жира	293-323	65-71	1000-1074	2371-5443

Результаты и их обсуждение

Зависимость полученных эффективных значений теплопроводности $\lambda_{\text{эф}}$ от объемной плотности приведена на рис. 2. Для наглядности показана сравнительная зависимость (кривая б), полученная для теплоизоляционных и текстильных материалов. Можно видеть практически полное наложение точек на кривую в диапазоне плотностей $\rho = 100...600$ кг/м³, с повышением которой следует значительное расслоение экспериментальных точек. В отличие от текстильных материалов, которые можно охарактеризовать, как

технически сухие, большинство пищевых продуктов, вследствие своей природы, обладает более высоким влагосодержанием и специфическими структурно-механическими свойствами.

Влагосодержание вещества оказывает большое влияние на $\lambda_{\text{эф}}$. Опыты показывают, что с ее увеличением коэффициент теплопроводности значительно возрастает, что логично, т.к. большая часть объема капиллярно-пористых продуктов заполнена жидкостью. Так, при стремлении массовой доли влаги к 100% теплофизические параметры продукта приближаются к характеристикам воды. Аналогичные

результаты получают при аддитивном подходе в исследованиях, когда пористый материал рассматривается как сочетание скелета и порового пространства с отдельным математическим описанием того и другого. Таким образом, чем выше объемная плотность материала, тем меньше он имеет газонаполненных пор и тем выше его коэффициент теплопроводности.

Макроквантовое уравнение (1) показывает комплексное воздействие объемной плотности и удельной теплоемкости на эффективный коэффициент теплопроводности. Экспериментальное определение теплоемкости, особенно при наличии фазовых

переходов в материале – процесс сложный, обычно наблюдается значительный разброс экспериментальных данных (таблица 1), что является следствием влияния не только влагосодержания, но и других компонентов веществ, присутствующих в пищевом изделии. Тем не менее их совместное влияние показывает определенную закономерность (рис. 3). Здесь обобщающая прямая может быть выражена простым уравнением:

$$\lambda_{эф} = 1,2 \cdot 10^{-4} \rho c_p + 0,02833$$

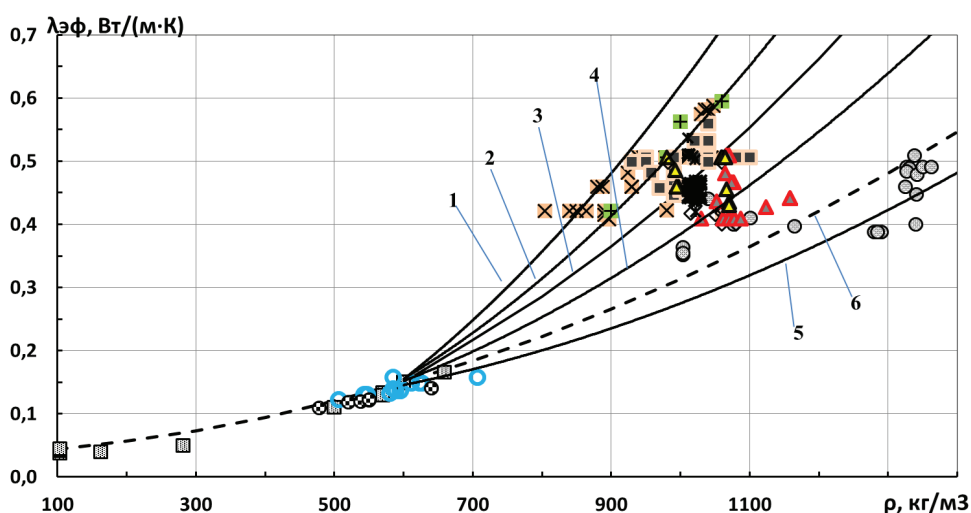


Рис. 2. Зависимость расчетных значений эффективной теплопроводности $\lambda_{эф}$ от объемной плотности ρ для исследованных групп пищевых материалов и их обобщение по массовому влагосодержанию W : 1 – $W \approx 90 \pm 5 \%$; 2 – $W \approx 80 \pm 5 \%$; 3 – $W \approx 70 \pm 5 \%$; 4 – $W \approx 60 \pm 5 \%$; 5 – $W \approx 40 \pm 10 \%$; 6 – обобщенная кривая по текстильным материалам [10].

Условные обозначения

- | | | |
|-------------------------|----------------------------|-----------|
| ■ - Высушенные продукты | ✕ - Фрукты | ⊕ - Ягоды |
| ■ - Овощи | ○ - Мука | ⊙ - Тесто |
| ⊙ - Выпечка | ◇ - Кисломолочные продукты | ▲ - Мясо |
| ▲ - Рыба | ✕ - Колбасные изделия | |

Приводим полученные полиномиальные зависимости 2-го порядка, соответствующие номерам кривых на рис.2, которые можно использовать в оптимизационных инженерных расчетах:

$$1 - W \approx 90 \pm 5 \%: \lambda_{эф} = 1 \cdot 10^{-6} \rho^2 - 5 \cdot 10^{-4} \rho + 0,117; \quad (2)$$

$$2 - W \approx 80 \pm 5 \%: \lambda_{эф} = 7,4 \cdot 10^{-7} \rho^2 - 3 \cdot 10^{-4} \rho + 0,0831; \quad (3)$$

$$3 - W \approx 70 \pm 5 \%: \lambda_{эф} = 5 \cdot 10^{-7} \rho^2 - 6 \cdot 10^{-5} \rho + 0,0139; \quad (4)$$

$$4 - W \approx 60 \pm 5 \%: \lambda_{эф} = 4 \cdot 10^{-7} \rho^2 - 7 \cdot 10^{-5} \rho + 0,0541; \quad (5)$$

$$5 - W \approx 40 \pm 5 \%: \lambda_{эф} = 2 \cdot 10^{-7} \rho^2 + 3 \cdot 10^{-5} \rho + 0,0464; \quad (6)$$

6 – обобщенная кривая по текстильным материалам [10]:

$$\lambda_{эф} = 2,18 \cdot 10^{-7} \rho^2 + 5,9 \cdot 10^{-5} \rho + 0,036. \quad (7)$$

Основной массив экспериментальных точек укладывается в поле $\pm 5 \dots 7 \%$ относительно обобщающей прямой. В отдельных случаях отклонения достигают 25 %, что вследствие сложности эксперимента и разнообразия структур материалов является вполне удовлетворительным результатом. При этом следует отметить, что приведенные точки являются в ряде случаев усредненными значениями. Например, в группе однотипных варено-копченых колбасных изделий (колбаса московская, любительская, докторская, чайная,

сосиски молочные и пр.) – 59 наименований; фруктов – 24; высушенных продуктов – 10 групп, состоящих из подгрупп (яблоки, картофель, молоко, говядина и др.).

Таким образом, проявляется общая взаимосвязь теплофизических параметров.

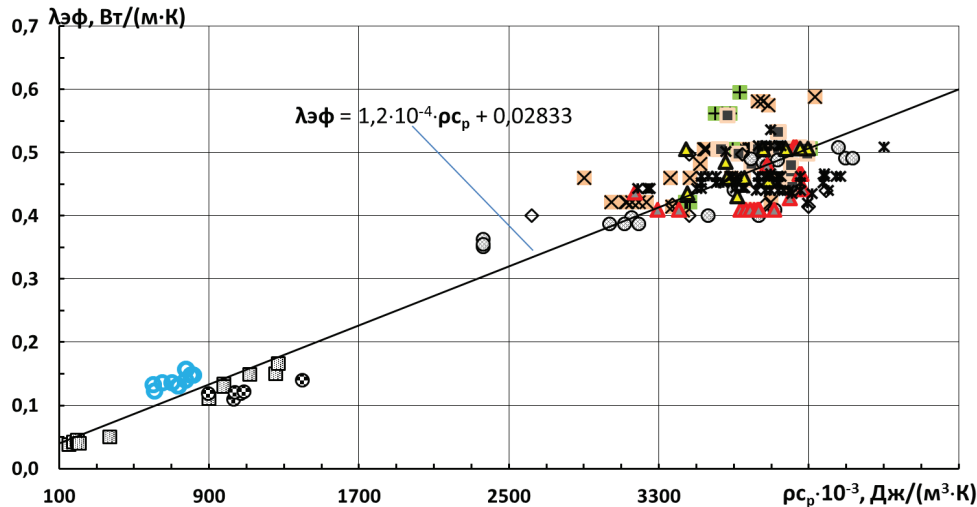


Рис. 3. Зависимость эффективной теплопроводности $\lambda_{эф}$ от параметрического комплекса ρc_p для исследованных групп пищевых изделий и полуфабрикатов.

Реальное распространение теплоты через структуру в двумерной постановке можно представить в виде поверхности переноса с различной скоростью по фронту (вследствие различной теплопроводности компонентов фронта). В нашей физической модели при реализации механизма макроквантования все особенности этого процесса учитывает произведение Fk_vk_T , являющееся одной из важнейших величин в уравнении (1). Оно, по сути, является эффективной (смачиваемой) поверхностью – $F_{эф}$: именно той поверхностью, с которой вступает в контакт конгломерат элементарных ячеек, формирующий элементарные участки переноса (ЭУП) в процессе реализации макроквантового механизма передачи энергетических импульсов. Поэтому должна существовать объективно определенная параметрическая связь $F_{эф} = f(\lambda_{эф})$. Данную величину вряд ли возможно определить в ходе эксперимента, однако ее можно вывести из уравнения (1). Запишем его относительно $F_{эф}$:

$$F_{эф} = \frac{4k^2T^2r}{\Delta T(\lambda_{эф}\hbar - 2kTr^2\rho c_p K_r)} = Fk_vk_T, \quad (8)$$

На рис. 4а представлена графическая зависимость $F_{эф} = f(\lambda_{эф})$. Можно видеть, что величина $F_{эф}$ играет определяющую роль в явлении теплопроводности, интенсифицируясь с увеличением температуры (рис. 4б).

В свою очередь, на $F_{эф}$ влияет комплекс k_vk_T . В процессе развития метода и обработки всего массива экспериментальных данных по текстильным, теплоизоляционным и пищевым материалам установлено, что зависимость $k_vk_T = f(T)$ (рис. 1) имеет универсальный характер, т.е. все исследованные материалы

хорошо обобщаются, показывая расслоение лишь по группам плотности.

Результаты исследования говорят о хорошем согласовании экспериментальных и расчетных значений для достаточно широкого массива данных и диапазона физических свойств, что подтверждает целесообразность использования уравнения (1) в расчетном анализе.

Отметим, что отдельные выбросы точек, выпадающие из общей зависимости, числом менее 10% были исключены из анализа, т.к. вероятнее всего – это результат погрешностей при проведении эксперимента.

Таким образом, появляется возможность определения расчетным путем величин $\lambda_{эф}$ и $F_{эф}$ для новых продуктов подобной структуры на основе знания лишь температуры, плотности и теплоемкости искомого материала. Для поисковых практических расчетов также можно использовать зависимости (2)–(7).

Приводим расчет $\lambda_{эф}$ по формуле (1) на примере продукта «филе куриное» [2].

Исходные данные: $T = 273 \text{ K}$; $c_p = 3307 \text{ Дж/(кг·K)}$; $\lambda_{эксп} = 0.44 \text{ Дж/(м·с·K)}$; $\rho = 1030 \text{ кг/м}^3$; $\Delta T = 1 \text{ K}$.

Радиус макроячейки:

$$r = c \cdot \Delta \tau = \frac{c\hbar}{2kT} = \frac{3 \cdot 10^8 \cdot 1.055 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 273} = 4.20 \cdot 10^{-6} \text{ м}$$

Объем макроячейки:

$$V = \frac{\pi}{6} \left(\frac{c\hbar}{kT} \right)^3 = \frac{3.14}{6} \left(\frac{3 \cdot 10^8 \cdot 1.055 \cdot 10^{-34}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 273} \right)^3 = 3.09 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3$$

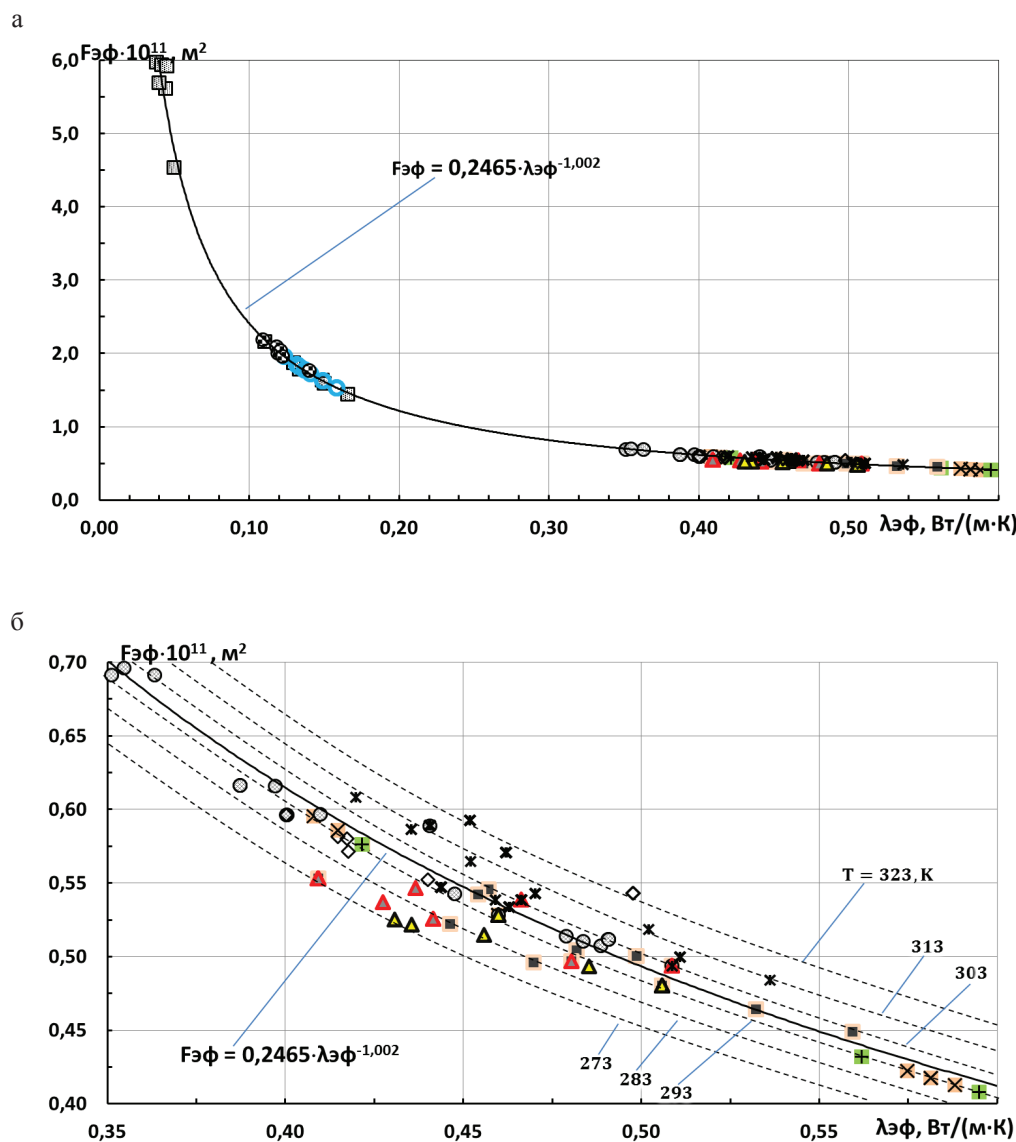


Рис. 4. Зависимость расчетных значений эффективной поверхности $F_{эф}$ от эффективной теплопроводности $\lambda_{эф}$ исследованного массива образцов: а) обобщение всего диапазона данных; б) для диапазона $\lambda_{эф} = 0.35 \dots 0.6$.

Масса макроячейки

$$m = \rho \cdot V = 1030 \cdot 3.09 \cdot 10^{-16} = 31.85 \cdot 10^{-14} \text{ кг}$$

Ассоциированная скорость частиц макроячейки:

$$w_r = \left(\frac{kT}{m} \right)^{0.5} = \left(\frac{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 273}{31.85 \cdot 10^{-14}} \right)^{0.5} = 1.09 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$$

Коэффициент релаксации:

$$K_r = \frac{1}{3} \cdot \frac{w_r}{c} = \frac{1}{3} \cdot \frac{1.09 \cdot 10^{-4}}{3 \cdot 10^8} = 1.21 \cdot 10^{-13}$$

По упрощенному выражению формулы (2) определим внутреннюю эффективную поверхность материала:

$$F_{эф} = Fk_V k_T = \pi^2 k_V k_T = 3.14 \cdot (4.20 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 0.1 = 0.55 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2.$$

Произведение объемного формфактора и температурного коэффициента находим по номограмме (рис. 1): $k_V k_T = 0.1$.

Расчетное значение коэффициента теплопроводности определяем по формуле (1); имея в виду, что $\lambda_{расч} = \lambda_{эф}$:

$$\lambda_{расч} = \frac{2kTr^2}{h} \left(\rho c_p K_r + \frac{2kT}{Fk_V k_T \cdot \Delta T} \right) = \frac{2 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 273 \cdot (4.20 \cdot 10^{-6})^2}{1.055 \cdot 10^{-34}} \cdot \left(1030 \cdot 3307 \cdot 1.21 \cdot 10^{-13} + \frac{2 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 273}{5.53 \cdot 10^{-11} \cdot 4.20 \cdot 10^{-6} \cdot 0.1 \cdot 1} \right) = 0.41 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$$

Сравним полученное расчетное значение с экспериментальным:

$$\Delta = \frac{\lambda_o - \lambda_m}{\lambda_o} \cdot 100\% = \frac{0.44 - 0.41}{0.44} \cdot 100 = 6.8\%$$

Корреспондирование результата по $\lambda_{эф}$ вполне удовлетворительное.

Список литературы:

1. Лыков А.В. Теплообмен: справочник. М.: Энергия, 1972. 560 с.
2. Гинзбург А.С. Теплофизические характеристики пищевых продуктов: справочник. М.: Пищевая промышленность, 1980. 288 с.
3. Чубик И.А., Маслов А.М. Справочник по теплофизическим характеристикам пищевых продуктов и полуфабрикатов. М.: Пищевая промышленность, 1970. 184 с.
4. Майков В.П. Расширенная версия классической термодинамики – физика дискретного пространства-времени. М.: МГУИЭ, 1997. 160 с.
5. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 320 с.
6. Умов Н.А. Уравнения движения энергии в телах // Избранные сочинения. М.: Гостехтеориздат, 1950. С. 151–200.
7. Schrödinger E. // Naturwiss. 1926. Bd. 14. S. 664–668.
8. Оствальд В. Энергия и ее превращения: пер. с нем. Н.С. Дрентельна. СПб.: Издание К.Л. Риккера, 1890. 26 с.
9. Планк М. Принцип сохранения энергии: пер. с нем. М.-Л.: Гостехтеориздат, 1938. 235 с.
10. Светлов Ю.В. Макроквантовый термодинамический метод расчётного анализа термовлажностных процессов в пористых материалах. М.: Инфра-М, 2015. 313 с.
11. Светлов Д.О., Исаев В.В., Светлов Ю.В. Эффективная теплопроводность материалов капиллярно-пористой и волокнистой структуры на основе макроквантового термодинамического метода // Технологии XXI века в пищевой, перерабатывающей и легкой промышленности. 2012. ЭНИ. № 6. Ч. 1. Раздел 2. 11 с.
12. Цубанов А.Г. Теплопередача: метод. указания. Минск: БГАТУ, 2007. 160 с.
13. Shafiur M., Rahman M.S. Food Properties Handbook: 2nd ed. Florida, USA: CRC Press/ T&F: Boca Raton, 2009. 867 p.
14. Спроул Р.Л. Теплопроводность твёрдых тел // Квантовая макрофизика. М.: Изд. «Наука», 1967, С. 104–116.
15. Никифоров Ю. Б., Светлов Ю. Применение макроквантового термодинамического метода при расчете параметров теплопроводности капиллярно-пористых пищевых материалов // Современное состояние естественных и технических наук. М.:

Изд. «Спутник+», 2014. С. 109–115.

References:

1. Lykov A.V. Teplomassoobmen. Spravochnik (Heat and Mass Transfer. Handbook). – Moscow: Energiya, 1972. 560 p.
2. Ginzburg A.S. Teplofizicheskie karakteristiki pischevyykh productov. Spravochnik (Thermo-physical properties of foodstuffs. Handbook). – Moscow: Pyshevaya promyshlennost, 1980. 288 p.
3. Chubik I.A., Maslov A.M. Spravochnik po teplofizicheskim karakteristikam pyshchevyykh productov i polufabricatov. (Handbook of thermophysical characteristics of foodstuffs and half-stuffs). – Moscow: Pyshevaya promyshlennost, 1970. 184 p.
4. Maikov V.P. Rashyrennaya versiya klassicheskoy termodinamiki – fizika diskretnogo prostranstva-vremeni. (An extended version of classical thermodynamics. Physics of discret space-time). – Moscow: MGUIE, 1997. 160 p.
5. Heyfets L.I., Neimark A.B. Mnogofaznye processy v poristyyh sredax. (Multiphase processes in porous substances). – Moscow: Khimiya, 1982. 320 p.
6. Umov N.A. Uravneniya dvizheniya energii v telakh // Izbrannye sochineniya (Equations of energy motion in solids. Selected works) – Moscow: Gostehizdat, 1950. P. 151-200.
7. Schrödinger E. // Naturwiss. 1926. Bd. 14. S. 664–668.
8. Ostvald V. Energiya i ee prevrasheniya / Perevod s nemetskogo (Energy and its transformation. Translated from German). Sankt-Peretburg, 1890. 26 p.
9. Plank M. Printsyp sokhraneniya energii / Perevod s nemetskogo (Principal of energy conservation. Translated from German). M.L.: Gostekhteorizdat, 1938. 235 p.
10. Svetlov Yu.V. Makrokvantovyi termodinamicheskiy metod raschetnogo analiza termovlajnostnykh processov v poristyyh materialah. (Macroquantum thermo dynamical calculation method of hydrothermal processes in porous materials). Moscow.: Infa-M, 2015. 313 p.
11. Svetlov D.O., Isaev V.V., Svetlov Yu.V. // Tehnologii XXI veka v pishchevoi, pererabatyvaushchei i legkoi promyshlennosti. 2012. № 6. Part 1. Razdel 2. 11 p.
12. Tsubanov A.G. Teploperedacha. Metod. ukazaniya. (Heat transfer. Guidelines). Minsk: BGATU, 2007. 160 p.
13. Shafiur M., Rahman M.S. Food Properties Handbook: 2nd ed. Florida, USA: CRC Press/ T&F: Boca Raton, 2009. 867 p.
14. Sprouel R.L. Teploprovodnost tverdykh tel / Sbornik «Kvantovaya makrofizika» (Thermal conductivity of solids. Quantum macrophysics collection). Moscow: Nauka, 1967. P. 104–116.

15. Nikiforov Yu.B., Svetlov Yu.V. Primeneniye makrokvantovogo termodinamicheskogo metoda pri raschete parametrov teploprovodnosti kapillyarno-poristyykh pyschevyykh materialov // Sbornik. «Sovremennoe sostoyanie estestvennykh i tekhnicheskikh

nauk» (Practical application of macroquantum thermodynamic method for thermal conductivity calculation of capillary-porous food materials. Collection: Modern state of natural and engineering sciences) – Moscow: Sputnik+, 2014. P. 109–115.

ИНДЕКСЫ УДЕРЖИВАНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ЛИНЕЙНЫХ СПИРТОВ C1–C4

А.Ю. Александров, аспирант, С.П. Сафронов, ассистент, Е.А. Красных[@], доцент, С.В. Леванова, заведующий кафедрой

Самарский государственный технический университет
443100, Самара, Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: ikinterm@samgtu.ru

Экспериментально определены индексы удерживания 18 метиловых, этиловых, пропиловых и бутиловых эфиров жирных кислот C16–C22, в температурном интервале 240–280°C. Показана линейная зависимость индексов удерживания от температуры для всех эфиров. Предложены уравнения для предсказания индексов удерживания эфиров жирных кислот в зависимости от спиртового и кислотного остатков.

Ключевые слова: индексы удерживания, газо-жидкостная хроматография, идентификация, метиловые эфиры жирных кислот, регуляторы вязкости.

RETENTION INDICES OF ESTERS OF FATTY ACIDS AND ALCOHOLS C1–C4

A.Y. Aleksandrov, S.P. Safronov, E.L. Krasnykh[@], S.V. Levanova

Samara State Technical University, Samara, 443100 Russia

[@]Corresponding author e-mail: kinterm@samgtu.ru

During the production of PVC articles a composition was prepared with different additives that give the required exploitation properties. Among these additives there are viscosity regulators which are capable of changing PVC pastes viscosity over a broad range. There is quite a large variety of viscosity regulators, though in recent times a growing interest is generated by viscosity regulators made of renewable plant-based raw materials that feature high environmental indicators. Mostly, these are fatty acid methyl esters obtained through transesterification of vegetable oils with methanol. However, it is possible to use ethyl, propyl and butyl esters of fatty acids as viscosity regulators. In this connection it leads to a problem of chemical compounds identification. The most simple and effective method to identify such compounds is to use retention indexes based on gas-liquid chromatography. Experimental identification of retention indexes of 18 methyl, ethyl, propyl and butyl esters of fatty acids C16–C22 within a temperature range of 240–280°C was carried out. It shows the linear dependence of retention indexes on temperature for all esters. Equations to predict retention indexes of fatty acids esters were found.

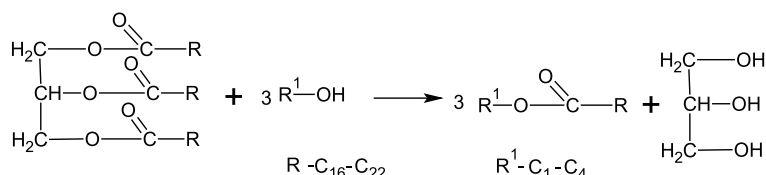
Keywords: retention indices, gas-liquid chromatography, identification, methyl esters of fatty acids, viscosity adjusters.

При производстве изделий из ПВХ важную роль играют полимерные композиции, добавляемые в ПВХ и придающие ему необходимые эксплуатационные свойства. В состав этих композиций входят регуляторы вязкости, позволяющие изменять физико-механические свойства ПВХ-паст в широких пределах. Спектр используемых регуляторов вязкости достаточно широк, однако в последнее время все больший интерес представляют регуляторы вязкости, полученные из возобновляемого растительного сырья, которые имеют высокие экологические показатели.

Это в основном метиловые эфиры жирных кислот, получаемые переэтерификацией растительных масел с метанолом. Такие регуляторы вязкости являются экологически чистыми, что и обуславливает широту их использования. Однако возможно использование в качестве регуляторов вязкости и этиловых, пропиловых и бутиловых эфиров жирных кислот; они имеют более высокие температуры кипения, по сравнению с метиловыми, и соответственно, более низкую эмиссию из готовых изделий, что делает их привлекательными для производства ПВХ-изделий.

При синтезе новых соединений и их смесей возникает проблема идентификации составов. Наиболее простой и эффективный способ идентификации подобных соединений – это использование индексов удерживания на основе ГЖХ. В литературе имеется информация для ряда метиловых эфиров жирных кислот, полученных на фазах OV-101 и SE-30 [1–5], но отсутствуют значения индексов удерживания для эфиров с более тяжелым спиртовым остатком.

Цель настоящей работы – определить индексы



В случае метилового спирта реакционная масса разделялась на глицериновый и эфирный слой, эфирный слой промывался водой. При использовании более тяжелых спиртов отделения глицеринового слоя не происходило, поэтому вся реакционная масса направлялась на отмывку от глицерина. После отмывки водой эфиры сушили над слоем CaCl_2 и разгоняли под вакуумом при остаточном давлении 10–15 мм рт. ст. Идентификация эфиров и определение их строения было выполнено в работе [7]. Полученные эфиры использовали для определения индексов удерживания.

Определение времен удерживания проводили на хроматографическом программно-аппаратном комплексе Хроматек-Аналитика на базе хроматографа «Кристалл-2000М» на капиллярной колонке 50 м × 0.25 мм с привитой фазой OV-101 в изотермическом режиме, температура испарителя – 350°C, температура детектора – 300°C. Газ-носитель – гелий, деление потока 1/40. Пробы 1 мкл смесей исследуемых эфиров и 1 мкл *n*-алканов растворяли в 1 мл метанола [8, 9] и вводили 1 мкл раствора микрошприцем в испаритель. Все измерения проводили в изотермическом режиме по методикам, представленным в работах [8, 9].

Расчет индексов удерживания производили по формуле Ковача [9]:

$$I_x = \frac{\lg(t'_x) - \lg(t'_z)}{\lg(t'_{z+1}) - \lg(t'_z)} \cdot 100 + 100 \cdot Z$$

где t'_x , t'_z , t'_{z+1} – исправленное время удерживание эфира и *n*-алканов с количеством углеродных атомов *Z* и *Z*+1, соответственно.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные величины индексов удерживания определялись из 5–7 измерений (табл. 1). Доверительный интервал величин индексов не более ±1.0 единицы индекса (е.и.). На рисунке, в качестве

удерживания метиловых, этиловых, *n*-пропиловых и *n*-бутиловых эфиров жирных кислот, полученных переэтерификацией растительных масел с соответствующими спиртами.

Экспериментальная часть

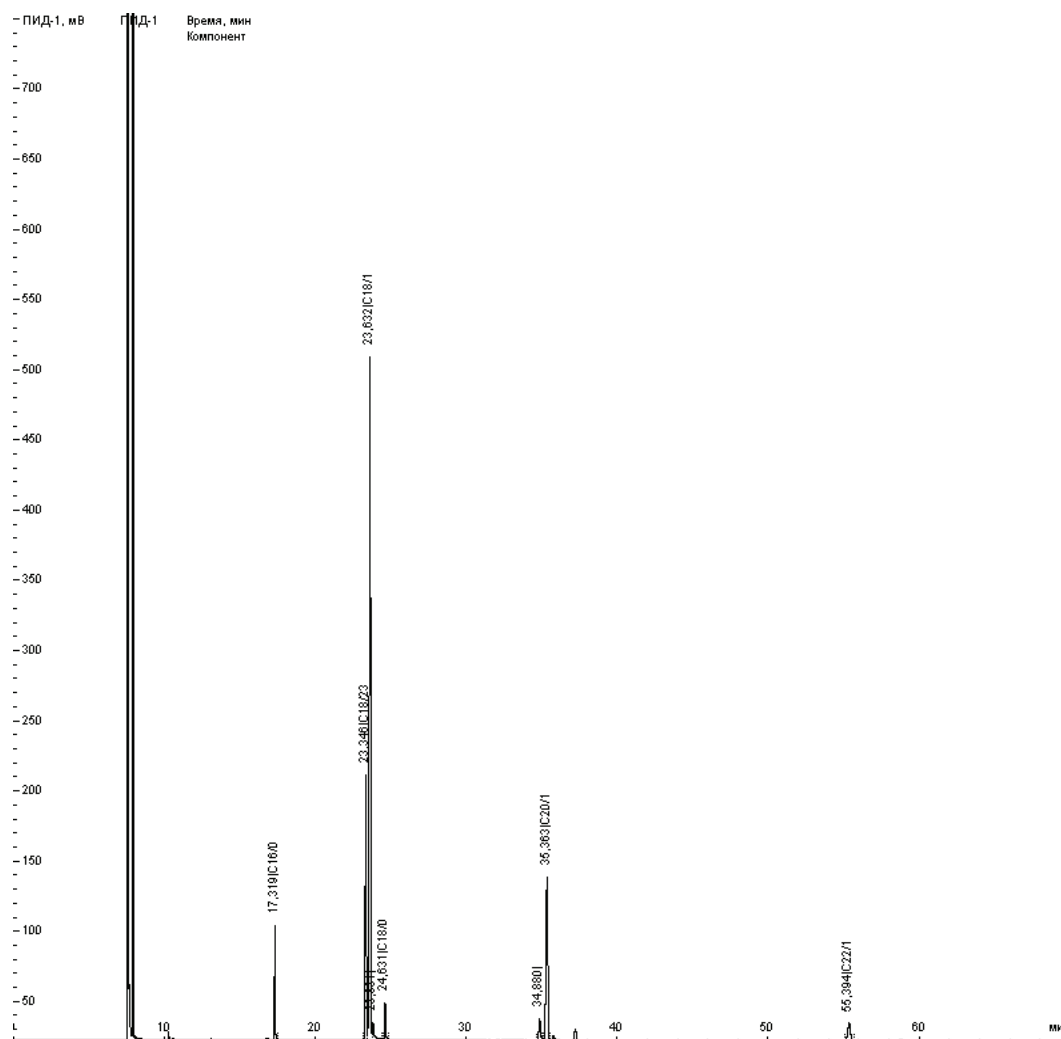
Метиловые, этиловые, *n*-пропиловые, *n*-бутиловые эфиры жирных кислот синтезировали переэтерификацией подсолнечного и рыжикового масел с соответствующими спиртами по методике, описанной в работе [6]:

образца, представлена хроматограмма метиловых эфиров жирных кислот полученных на основе рыжикового масла.

В табл. 1 для сравнения приведены имеющиеся литературные данные по индексам удерживания для метиловых эфиров жирных кислот на неполярных фазах SE-30 и OV-101 при аналогичных температурах. Сопоставление индексов удерживания, полученных на этих фазах, возможно, поскольку константы Роршайндера и Мак-Рейнольдса для них одинаковы [8].

Анализ результатов, представленных в табл. 1, показывает, что для эфиров насыщенных кислот изменение индекса от температуры ($\Delta I/\Delta T$) для всех эфиров практически равно нулю, то есть в условиях неполярной фазы они подобны алканам. В случае непредельных эфиров $\Delta I/\Delta T$ составляет от 1 до 3 е.и. на 10 градусов, причем с увеличением длины спиртового остатка $\Delta I/\Delta T$ увеличивается. Также увеличивается $\Delta I/\Delta T$ и при переходе от эфиров олеиновой кислоты (одна двойная связь) к эфирам линолевой и линоленовой кислот (две и три двойных связи). Вероятнее всего, это связано с более высоким коэффициентом сорбции непредельных эфиров за счет двойной связи. Для всех исследованных эфиров характер зависимости индексов удерживания от температуры является линейным, с коэффициентом детерминированности более 0.99. Коэффициенты уравнения также приведены в табл. 1.

Нами был проведен анализ эфиров с фиксированным кислотным остатком и изменяющимися спиртовым. Для этого были рассчитаны по данным табл. 1 индексы эфиров при 250°C. После этого для каждой группы эфиров были построены зависимости индекса от числа углеродных атомов в спиртовом остатке. Для всех групп эфиров зависимость является линейной. Коэффициенты уравнений представлены в табл. 2. Полученные уравнения можно использовать для прогнозирования индексов удерживания эфиров указанных кислот с различными спиртовыми остатками.



Хромограмма метиловых эфиров жирных кислот, полученных из рыжикового масла.

C16/0 – метиловый эфир пальмитиновой кислоты; C18/2/3 – метиловые эфиры линолевой и линоленовой кислот; C18/1 – метиловый эфир олеиновой кислоты;

C18/0 – метиловый эфир стеариновой кислоты;

C20/1 – метиловый эфир гондоиновой кислоты; C22/1 – метиловый эфир эруковой кислоты.

Анализ изменения индексов от длины кислотного остатка можно выполнить, оценивая изменение индекса удерживания при переходе от эфиров пальмитиновой кислоты (C16/0) к эфирам стеариновой кислоты (C18/0). Для всех эфиров этот переход в среднем составляет 201 е.и., что совершенно логично, и составляет 100 е.и. на одну CH_2 -группу.

Для оценки возможности использования полученных зависимостей для расчета индексов удерживания эфиров других кислот была проведена проверка на метиловых эфирах гондоиновой (C20/1) и эруковой (C22/1) кислот. Расчетные значения индексов удерживания при 250°C составили 2289 е.и. и 2489 е.и., а полученные экспериментально – 2290 е.и. и 2488 е.и. соответственно, что свидетельствует о неплохих прогностических возможностях предлагаемого метода.

Список литературы:

1. Hanai T., Hong C. // J. High. Res. Chromatogr. 1989. V.12. N5. P.327-332.
2. Kittiratanapiboon K., Jeyashoke N., Krisnangkura K. // J. Chromatogr. Sci. 1998. V. 36. № 7. P. 361-364.
3. Golovnya R.V., Kuzmenko T.E. // Chromatographia. 1977. V. 10. № 9. P. 545-548.
4. Haken J.K., Korhonen I.O. // J. Chromatogr. 1984. V. 298. P. 89-100.
5. Golovnya R.V., Uralets V.P., Kuzmenko T.E. // J. Chromatogr. 1976. V. 121. № 1. P. 118-121.
6. Сафронов С.П., Красных Е.Л., Леванова С.В., Жабина А.А., Тыщенко М.О. // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 9. С. 4-7.
7. Сафронов С.П., Красных Е.Л., Маслакова А.С., Леванова С.В. // Известия ВУЗов. Химия и хим. техн. 2012. Т. 55. № 5. С. 55-59.

Таблица 1. Индексы удерживания эфиров жирных кислот и коэффициенты для определения индексов в зависимости от температуры ($I = a \cdot t + b$, t – температура, °C)

Соединение	Температура, °C				$I_{расч.}$ (250°C)	a	b
	240	250	260	270			
Метиловый эфир пальмитиновой кислоты	1915 [1] 1911	1911	1911	1911.3	1911	-0.0025	1911.8
Метиловый эфир линолевой и линоленовой кислот	2092 [1] 2082	2084	2086	2089	2084	0.2468	2022.3
Метиловый эфир олеиновой кислоты	2085 [1] 2088	2090	2091	2093	2090	0.1601	2049.8
Метиловый эфир стеариновой кислоты	2113 [1] 2112	2112	2112	2112	2112	-0.0082	2114.1
Соединение	Температура, °C				$I_{расч.}$ (250°C)	a	b
	250	260	270	280			
Этиловый эфир пальмитиновой кислоты	1976	1977	1977	1977	1976	0.0096	1974.1
Этиловый эфир линолевой и линоленовой кислот	2154	2155	2158	2160,0	2154	0.1964	2104.8
Этиловый эфир олеиновой кислоты	2159	2160	2161	2163	2159	0.1457	2122.4
Этиловый эфир стеариновой кислоты	2178	2178	2178	2178	2178	0.0083	2175.4
Пропиловый эфир пальмитиновой кислоты	2074	2075	2075	2075	2074	0.017	2070.6

Таблица 2. Коэффициенты для расчета индексов удерживания сложных эфиров жирных кислот и спиртов линейного строения ($I = c \cdot n + d$, n – число атомов углерода в молекуле спирта, $t = 250^\circ\text{C}$)

Эфир	c	d	R^2
гексадекановой кислоты	89.455	1812.8	0.9918
линолевой кислоты	89.305	1986.0	0.9935
олеиновой кислоты	89.110	1991.7	0.9930
стеариновой кислоты	88.132	2014.2	0.9920

8. Леолько А.С., Красных Е.Л., Леванова С.В. // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 11. С. 1154-1158.
9. Жабина А.А., Красных Е.Л., Леванова С.В. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 9. С. 1423-1426.

References:

- Hanai T., Hong C. // J. Hi. Res. Chromatogr. 1989. V. 12. № 5. P. 327-332.
- Kittiratanapiboon K., Jeyashoke N., Krisnangkura K. // J. Chromatogr. Sci. 1998. V. 36. № 7. P. 361-364.
- Golovnya R.V., Kuzmenko T.E. // Chromatographia. 1977. V. 10. № 9. P. 545-548.
- Haken J.K., Korhonen I.O. // J. Chromatogr. 1984. V. 298. P. 89-100.
- Golovnya R.V., Uralets V.P., Kuzmenko T.E. // J. Chromatogr. 1976. V. 121. № 1. P. 118-121.
- Safronov S.P., Krasnykh E.L., Levanova S.V., Zhabina A.A., Thishcenko M.O. // Khimicheskaja promishlennost segodnia (Chemical industry today). 2013. № 9. С. 4-7.
- Safronov S.P., Krasnykh E.L., Maslakova A.S., Levanova S.V. // Izvestia VUZov. Chimia i khimicheskaja tehnologia (Proceedings of the higher educational institutions. Chemistry and chemical technology). 2012. V. 55. № 5. P. 55-59.
- Leol'ko A.S., Krasnykh E.L., Levanova S.V. // J. of Anal. Chem. 2009. V. 64. № 11. P. 1126-1130.
- Zhabina A.A., Krasnykh E.L., Levanova S.V. // J. of Phys. Chem. 2014. V. 88. № 9. P. 1590-1593.

АНАЛИЗ ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВОЙ ЖИДКОСТИ ПФМС-5 МЕТОДОМ ВЭЖХ

**Г.Н. Туркельтауб[@], доцент, Е.А. Смирнова, студент,
Е.А. Чернышев*, чл.-корр. РАН**

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра аналитической химии им. И.П. Алимарина*

**Кафедра химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова,
Москва, 119571 Россия*

[@]Автор для переписки, e-mail: turkeltaub_gn@mail.ru

Полиметилфенилсилоксановая жидкость ПФМС-5 применяется как высокотемпературный теплоноситель, рабочая жидкость в высоковакуумных насосах и является одной из самых высокотемпературных стационарных фаз в газовой хроматографии. Однако некоторые образцы имеют верхний температурный предел от 280 до 350°С.

Состав этой жидкости был изучен методом ВЭЖХ. Для идентификации был получен набор веществ, выделенных препаративной газовой хроматографией. Был использован ранее синтезированный продукт, состоящий из линейных полиметилфенилсилоксанов с числом атомов кремния от 3 до 120. С помощью детектора с диодной матрицей были получены Уф-спектры всех компонентов, представленных на хроматограмме. На основании полученных данных можно заключить, что жидкость состоит из полимергомологов с числом атомов кремния от 3 до 13. Помимо линейных олигосилоксанов в жидкости присутствуют метилфенилсилоксаны другого строения. Линейные метилфенилолигосилоксаны были идентифицированы.

Ключевые слова: ВЭЖХ, кремнийорганические соединения.

ANALYSIS OF POLYSILOXANE FLUID PFMS-5 BY HPLC

G.N. Turkeltaub[@], E.A. Smirnova, E.A. Chernyshev*

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: turkeltaub_gn@mail.ru

Polymethylphenylsiloxane liquid PFMS-5 is used as a high temperature heat transfer fluid and a working fluid in the high-vacuum pumps. It is one of the most high-temperature stationary phases in gas chromatography. However, some samples have an upper temperature limit of 280 to 350°C. The composition of this fluid was studied by HPLC. For identification a set of compounds isolated by preparative gas chromatography was obtained. A previously synthesized product consisting of linear polymethylphenylsiloxanes with the number of silicon atoms from 3 to 120 was used. By using a diode array detector the UV-spectra of all the components in the obtained chromatogram were recorded. On the basis of these data it can be concluded that the liquid PFMS-5 consists of polymer homologues with the number of silicon atoms from 3 to 13. In addition to linear methylphenyloligosiloxanes methylphenylsiloxanes of other structure are present in the liquid. Linear methylphenyloligosiloxanes were identified

Keywords: HPLC, organosilicons.

Введение

Кремнийорганическая жидкость ПФМС-5 применяется как высокотемпературный теплоноситель, рабочая жидкость в высоковакуумных насосах и

высокотемпературная неподвижная фаза в газо-жидкостной хроматографии [1, 2]. Однако некоторые образцы ПФМС-5 дают невоспроизводимые результаты. Это связано с физическими и химическими процессами, которые происходят с полимером при

нагревании его до высокой температуры (300–400°C) – такими, например, как испарение легких фракций и продуктов деструкции, а также образование сшитых полимеров [3]. Поэтому особенно важно контролировать состав жидкости, однако, согласно требованиям ГОСТа, оценка подобных продуктов проводится лишь на основе косвенных методов [4]. В связи с этим разработка методики анализа жидкости ПФМС-5 методом ВЭЖХ приобретает особенно большое значение.

Экспериментальная часть

Анализ проводился на высокоэффективном жидкостном хроматографе фирмы «Gilson», снабженном УФ-спектрометром модели «Gilson 118 UV/Vis», детекция при длине волны 254 нм. Длина оптического пути ячейки 5 мм. Петлевой дозатор с объемом петли 20 мкл. Кроме того, был использован жидкостной хроматограф «Agilent 1100» фирмы «Agilent Technologies» с диодно-матричным детектором [5]. Анализируемые соединения растворялись в ацетонитриле. Концентрация образца в ацетонитриле составляла 0.2% вес.

В работе использовались колонки 250×4 мм, заполненные сорбентами для жидкостной хроматографии: Spherisorb ODS 2, Separon SGX ODS, Hypersil ODS, LiChrospher RP select B и Zorbax ODS, размер частиц 5 мкм. В качестве подвижной фазы использовали 1,4-диоксан, ацетонитрил, метанол. Предварительный под-

бор условий осуществляли с применением метанола, 1,4-диоксан давал несколько худшее разделение. Лучшие результаты были получены с использованием ацетонитрила. Скорость потока 1.0 мл/мин.

В качестве стандартов был синтезирован ряд соединений, среди них – продукт каталитической перегруппировки (катализатор KOH) $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO})_3$ и $(\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si})_2\text{O}$ (соотношение $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}:\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{0.5} = 50:2$) в присутствии ДМФА. Полученный продукт был фракционирован осаждением водой из 10% раствора в ацетоне на ряд фракций [6, 7].

Для идентификации были синтезированы и выделены методом препаративной газовой хроматографии индивидуальные линейные олигометилфенилсилоксаны $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{Si}[\text{O}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}]_n\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, где $n=1-3$, и метилфенилтетрасилоксан $[\text{O}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}]_4$; соответствие этих индивидуальных соединений данным формулам было подтверждено методами масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии.

Результаты и их обсуждение

Полное элюирование всех компонентов жидкости ПФМС-5 было достигнуто на колонке с сорбентом LiChrospher RP select B (рис. 1). Надежность полученных результатов обеспечивалась использованием стандартов, представляющих собой набор фракций линейных полиметилфенилсилоксанов с числом атомов кремния от 3 до 120 [6, 7].

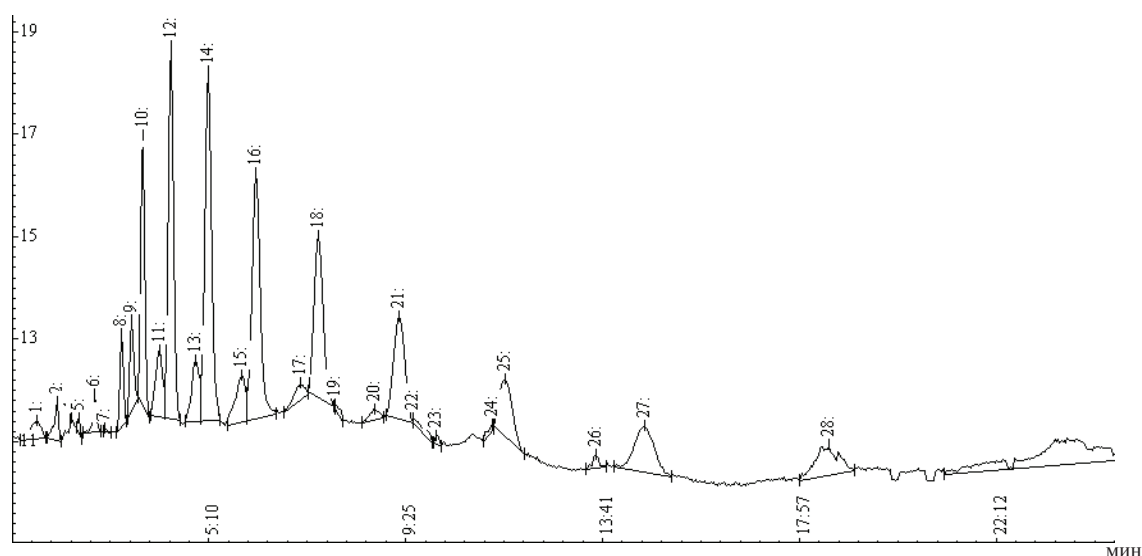


Рис. 1. Хроматограмма полиметилфенилсилоксановой жидкости ПФМС-5.

Колонка 250×4 мм, заполненная сорбентом LiChrospher RP select B. Пики под номерами 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 21, 25, 27, 28 соответствуют линейным полиметилфенилсилоксанам, отвечающим формуле $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}[\text{O}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}]_n\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)$, где n увеличивается от 1 до 11.

Согласно литературным данным [1], полиметилфенилсилоксановые жидкости содержат значительное количество циклических соединений. Было необходимо убедиться, что предложенные условия обеспечивают разделение линейных и циклических метилфе-

нилсилоксанов. Однако на колонке с LiChrospher RP select B линейные олигометилфенилсилоксаны и метилфенилтетрасилоксан $[\text{O}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}]_4$ разделить не удалось. Такое разделение было достигнуто на колонке, заполненной Spherisorb ODS 2 (рис. 2).

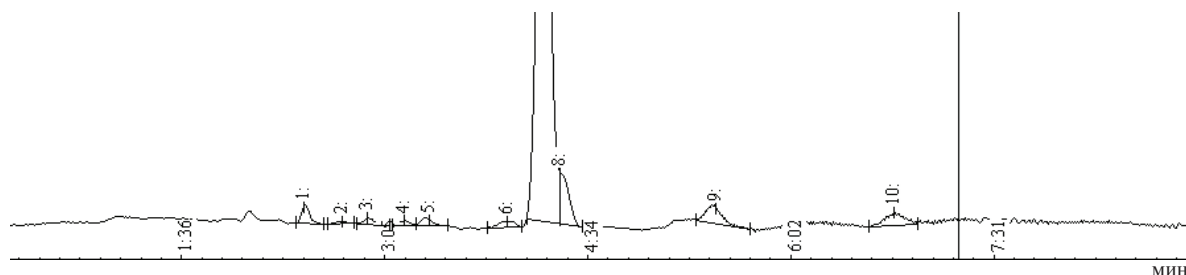


Рис. 2. Хроматограмма циклического метилфенилтетрасилоксана $[O(CH_3)(C_6H_5)Si]_4$. Колонка 250×4 мм, заполненная сорбентом Spherisorb ODS 2. Подвижная фаза – ацетонитрил.

Время удерживания циклического метилфенилтетрасилоксана $[O(CH_3)(C_6H_5)Si]_4$ составляет 4 мин 20 с (пик 7). Из хроматограммы (рис. 2) видно, что в образце этого соединения присутствует небольшое количество линейного олигометилфенилтрисилоксана, который элюируется со временем 3 мин 59 с (пик 6). Время удерживания следующего (пик 9) линейного олигометилфенилтетрасилоксана составляет 5 мин 07 с.

Изучение селективности колонок 250×4 мм, заполненных сорбентами Spherisorb ODS 2, Separon SGX ODS, Hypersil ODS, LiChrospher RP select B и Zorbax ODS, показало, что наибольшее число пиков на хроматограмме, располагающихся между пиками линейных олигосилоксанов, получено при использовании колонки, заполненной сорбентом Spherisorb ODS 2 (рис. 3, 4).

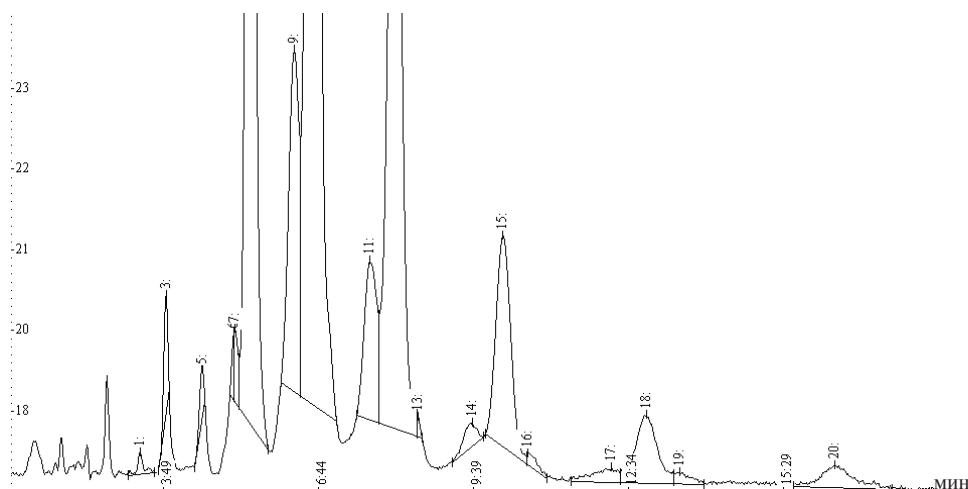


Рис. 3. Хроматограмма полиметилфенилсилоксановой жидкости ПФМС-5. Колонка 250×4 мм, заполненная сорбентом Spherisorb ODS 2. Подвижная фаза – метанол. Пики под номерами 3, 5, 8, 10, 12, 15, 18, 20 соответствуют линейным полиметилфенилсилоксанам, отвечающим формуле $(CH_3)(C_6H_5)_2Si[O(CH_3)(C_6H_5)Si]_nOSi(C_6H_5)_2(CH_3)$.

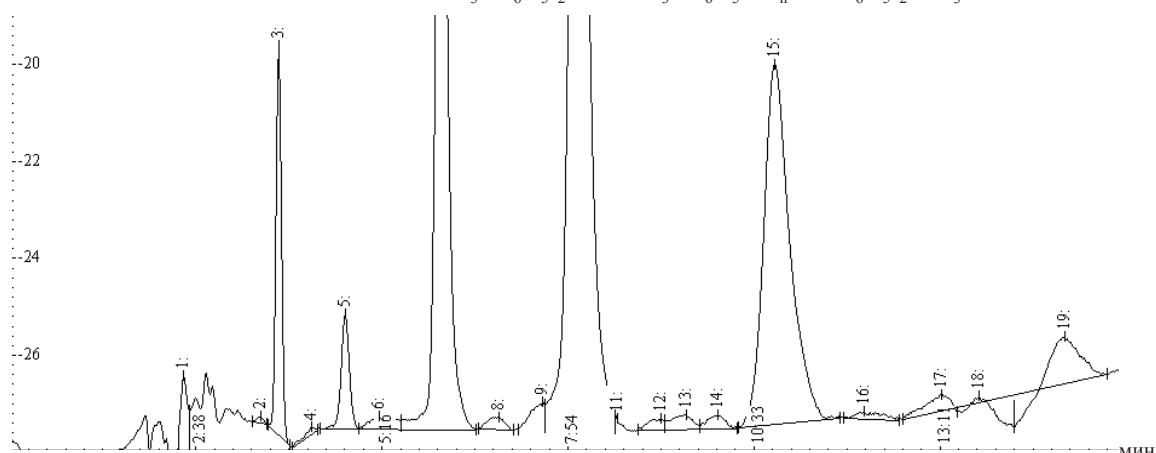


Рис. 4. Хроматограмма полиметилфенилсилоксановой жидкости ПФМС-5. Колонка 250×4 мм, заполненная сорбентом Spherisorb ODS 2. Подвижная фаза – ацетонитрил. Пики под номерами 3, 5, 7, 10, 15, 19 соответствуют линейным полиметилфенилсилоксанам, отвечающим формуле $(CH_3)(C_6H_5)_2Si[O(CH_3)(C_6H_5)Si]_nOSi(C_6H_5)_2(CH_3)$.

При анализе жидкости ПФМС-5 с использованием колонки, заполненной сорбентом Spherisorb ODS 2, между соседними пиками линейных олигометилфенилсилоксанов, помимо циклических, были найдены пики олигометилфенилсилоксанов другого строения. Из хроматограмм видно, что между пиками, которые соответствуют линейным олигосилоксанам,

выходят еще два пика при элюировании метанолом (рис. 3) и три пика при элюировании ацетонитрилом (рис. 4). Это показывает, что высокая эффективность и селективность колонки позволяет разделить олигометилфенилсилоксаны на отдельные изомеры. Стандартная смесь метилфенилолигосилоксанов представлена на рис. 5.

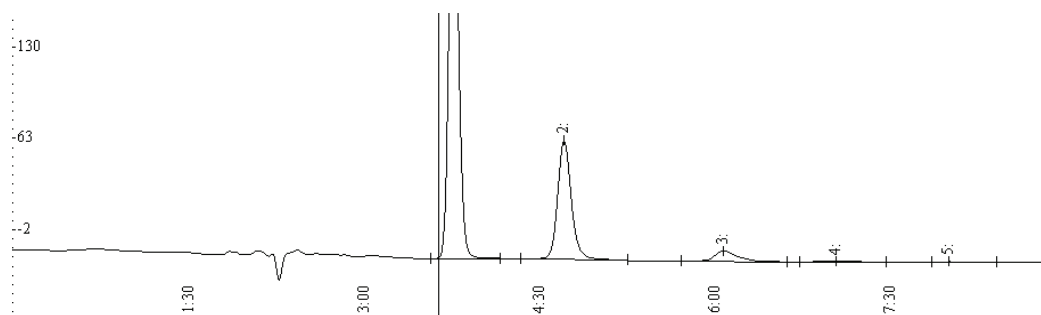


Рис. 5. Хроматограмма стандартной смеси олигометилфенилсилоксанов, отвечающих формуле $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}[\text{O}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}]_n\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)$, где соединение с $n = 1$ соответствует пику 1, $n = 2$ — пику 2, $n = 3$ — пику 3. Объем пробы 0.6 мкл. Колонка 250×4 мм, заполненная сорбентом Spherisorb ODS 2. Подвижная фаза — ацетонитрил.

Используя детектор с диодной матрицей, нам удалось показать, что все компоненты представляют собой олигометилфенилсилоксаны (см. рис. 6а, б), которые можно отнести к нескольким рядам полимергомологов. УФ-спектры линейных олигометилфенилсилоксанов отличаются от остальных и могут

быть надежно идентифицированы. Результаты анализа позволили подтвердить, что пики соединений, концентрация которых значительно превосходила концентрацию всех остальных (см. рис. 5), действительно относятся к пикам линейных олигометилфенилсилоксанов гомологического ряда.

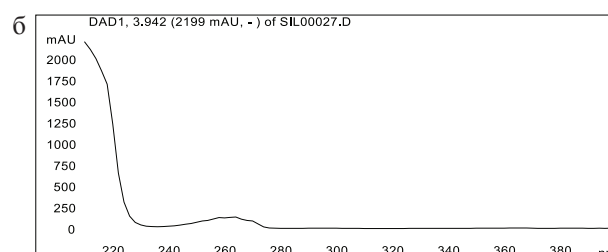
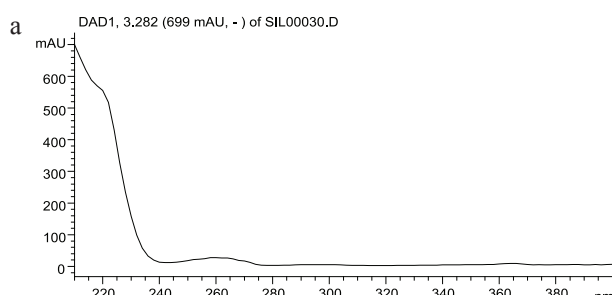


Рис. 6. УФ-спектры (а) линейных метилфенилсилоксанов $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}[\text{O}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}]_n\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)$, где $n = 1, 2, 3$ (см. рис. 5); (б) метилфенилциклотетрасилоксана $[\text{O}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_4$.

На основе полученных результатов были построены графики зависимости логарифма фактора емкости от числа атомов кремния (номера члена гомологического ряда) в соединениях, принадлежащих четырем гомологическим рядам, один из которых представляют линейные олигометилфенилсилоксаны (рис. 7).

Для идентификации компонентов жидкости ПФМС-5 мы располагали компонентами, соответствующими первым членам гомологического ряда, которые удалось выделить методом препаративной газовой хроматографии, поскольку сделать вывод о строении метилфенилсилоксанов на основании УФ-спектра невозможно.

На основании полученных данных можно заключить, что жидкость ПФМС-5 состоит из полимергомологов с числом атомов кремния от 3 до 13. Помимо линейных олигосилоксанов, в жидкости присутствуют метилфенилсилоксаны другого строения.

Список литературы:

1. Соболевский М.В., Скороходов И.И., Гриневич К.П. [и др.] Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение. М.: Химия, 1985. 264 с.
2. Туркельтауб Г.Н., Чернышев Е.А. // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 1. С. 46–49.
3. Харитонов Н.П., Островский В.В. Термиче-

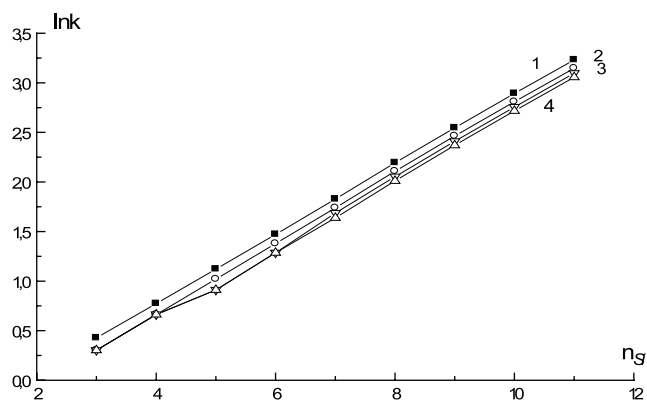


Рис. 7. Зависимость логарифма коэффициента емкости k от номера члена гомологического ряда n_{Si} для жидкости ПФМС-5. Колонка 250×4 мм, заполненная Spherisorb ODS 2. Подвижная фаза – ацетонитрил. 1 – линейные олигометилфенилсилоксаны; 2–4 – олигометилфенилсилоксаны, строение которых неизвестно.

ская и термоокислительная деструкция полиорганосилоксанов. Л.: Наука, 1987. 207 с.

4. ГОСТ 15866-70. Жидкость кремнийорганическая ПФМС-4. М.: Издательство стандартов, 1989. 9 с.

5. Хубер Л. Применение диодно-матричного детектирования в ВЭЖХ. М.: Мир, 1993. 96 с.

6. Туркельтауб Г.Н., Иванов П.В., Кузнецова А.Г., Попова Н.А., Чернышев Е.А. // Высокомолекул. соединения. 1998. Т. 60. № 5. С. 891–896.

7. Туркельтауб Г.Н., Чернышев Е.А. // Сорбционные и хроматограф. процессы. 2005. Т. 5. Вып. 3. С. 305–312.

References:

1. Sobolevskij M.V., Skorokhodov I.I., Grinevich K.P. [etc.] Oligoorganosiloksany. Svoystva, poluchenie, primeneniye (Oligoorganosiloxanes. Properties, production, application). М.: Khimiya, 1985. 264 p.

2. Turkel'taub G.N., Chernyshev E.A. // Vestnik MITKHT (Fine Chem. Tech.). 2008. V. 3. № 1. P. 46–49.

3. Kharitonov N.P., Ostrovskij V.V. Termicheskaya i termookislitel'naya destrukciya poliorganosiloksanov (Thermal and thermo-oxidative degradation of polyorganosiloxanes). L.: Nauka, 1987. 207 p.

4. GOST 15866-70. Zhidkost' kremnijorganicheskaya PFMS-4 (Liquid silicone PFMS-4). М.: Izdatel'stvo standartov, 1989. 9 p.

5. Khuber L. Primeneniye diodno-matrichnogo detektirovaniya v VEHzhKh (The use of diode array detection in HPLC). М.: Mir, 1993. 96 p.

6. Turkel'taub G.N., Ivanov P.V., Kuznecova A.G., Popova N.A., Chernyshev E.A. // Vysokomolekul. soedineniya (Polymer Science). 1998. V. 60. № 5. P. 891–896.

7. Turkel'taub G.N., Chernyshev E.A. // Sorption and chromatographic processes. 2005. V. 5. Ed. 3. P. 305–312.

АНАЛИЗ ДИФЕНАКУМА В РОДЕНТИЦИДНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ, СОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫЕ КУМАТЕТРАЛИЛА

Л.А. Носикова¹, доцент, А.Н. Кочетов^{2,@}, химик-аналитик

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра химии и технологии редких и рассеянных элементов,
наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова,
Москва, 119571 Россия

²Испытательная аналитическая лаборатория ЗАО «МЕТТЭМ-Технологии»,
Балашиха, 143900 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: kochchem@mail.ru

Рассмотрены возможности одновременного определения в родентицидных средствах титульного соединения и производных куматетралина (куматетралил, флокумафен и бродифакум). Адаптированы условия проведения непосредственно аналитического определения и стадии пробоподготовки, обеспечивающие определение изомерного состава дифенакума в родентицидных композициях. Использование менее полярных подвижных фаз на основе ацетонитрила предпочтительнее смесей на основе метанола. Подобраны условия, при которых достигается разделение энантиомеров при пределе чувствительности метода для дифенакума на уровне 0.0002%, что позволяет осуществлять мониторинг содержания более активных транс-изомеров для титульного соединения как в исходных родентицидных субстанциях, так и в конечных отравленных приманках. Реализация аналитической стадии определения изомерного состава дифенакума сопряжена с использованием аппаратно более простого оборудования оборудования за счет реализации изократического режима элюирования

Ключевые слова: дифенакум, родентициды, куматетралил, ОФ ВЭЖХ.

ANALYSIS OF DIFENACOU M IN RODENTICIDE COMPOSITIONS CONTAINING DERIVATIVES COUMATETRALYL

L.A. Nosikova¹, A.N. Kochetov^{2,@}

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

²«METTEM-Technology», 3, Parkovaya str., Balashikha, 43900 Russia

@ Corresponding author e-mail: vorfolomeeva.e.v@yandex.ru

The possibility of simultaneous determination of the title compounds and coumatetralyl derivatives (coumatetralyl, flocumaphen and brodifacoum) in rodenticide means was considered. The conditions of direct analytical determination and stages of preparation were adapted, which will provide determination of the isomeric composition of difenacoum in rodenticide compositions. Using less polar mobile phases on the basis of acetonitrile is preferable as compared to mixtures on the basis of methanol. Conditions allowing the separation of enantiomers with the limit of sensitivity of the method for difenacoum level 0.0002% were found, which allows to monitor the content of more active trans isomers of the title compound both in the original rodenticide substances and in the end poisoned baits. Implementation of the analytical stage of the determination of the isomeric composition of difenacoum involves the use of simpler equipment due to the implementation of the isocratic mode afterwards.

Keywords: difenacoum, rodenticide, coumatetralyl, flocoumafen, brodifacoum, RF-HPLC.

Дифенакум (I) наряду с другими синтетическими представителями 4-гидроксикумаринов обладает мощным антикоагулянтным действием [1]. Синтетические органические соединения, обладающие антикоагулянтными свойствами, активно используются с конца 40-х годов прошлого века в качестве родентицидов [2]. Их широкомасштабное использование в различных препаративных формах для нужд сельского хозяйства и в практике медицинской дератизации в первое время вселило уверенность в полном контроле за численностью грызунов, однако массовое применение родентицидных композиций на основе антикоагулянтов первого поколения привело к быстрому развитию резистентности (устойчивости) популяций грызунов к таким производным как варфарин (II) и куматетралил (III) спустя всего 10-15 лет.

Повышение резистентности заставило увеличивать используемые концентрации действующих веществ (ДВ) в приманках и активно искать более токсичные производные. С момента синтеза, на дифенакум I [3–5] как на субстанцию, являющуюся развитием производного III, возлагались большие надежды по преодолению барьера резистентности. Однако, ни титульное производное, ни более токсичные соединения, которые принято относить ко второму поколению родентицидов с антикоагулянтным механизмом действия (бродифакум (IV) [5, 6] и флюкумафен (V) [7, 8]), не смогли переломить ситуацию. Уже через 5-7 лет отмечались высокие уровни устойчивости к этим производным в Европе [9]. По-видимому, волна резистентности к большинству родентицидных препаратов докатилась до России. Ввиду сложности установления устойчивости популяции к тому или иному ДВ, мониторинг уровней резистентности в России не осуществляется, что не означает отсутствие резистентности. Последнее обстоятельство наиболее актуально для крупных городов, где в силу ряда причин обработки часто носят стихийный характер [10] при одинаковом с европейским рынком ассортименте средств дератизации [11].

Феномен быстрого генетического развития резистентности грызунов к антикоагулянтным препаратам до сих пор не нашел общепринятого объяснения [12]. Авторы работы [13] предполагают, что за отбор

резистентных к антикоагулянтам особей отвечает один из факторов свертываемости крови, наследование которого обеспечивает устойчивость к родентицидным препаратам с антикоагулянтным механизмом действия.

Одним из направлений увеличения эффективности существующих производных [14] является получение максимально активных изомерных форм производных подгруппы III. Поскольку изначально использовались схемы синтезов, не обеспечивающие региоселективность, то одновременно решались задачи уменьшения количества стадий, увеличения конечного выхода продуктов, разделения геометрических изомеров на стадии прекурсоров [15–17] и конечных производных [18] с переходом к стереоспецифичному синтезу этих соединений [19, 20] или же поиску новых родентицидных субстанций третьей генерации.

Производное III выступает как стартовый темплат при генерировании новых структур. Моделирование осуществляется исходя из ряда четких критериев при построении гипотетической модели: сродство к витамин K(1)-2,3-эпоксидредуктазе, способность разрывать витамин K(1)-эпоксидный цикл более чем в одной точке, склонность к кумуляции (накапливанию) в организме за счет повышенной липофильности (жирорастворимости) [21–24].

Наличие двух хиральных центров в структурах производных III (рис. 1) обеспечивает существование четырех диастереомеров (S,S; R,R; S,R; R,S), которые можно сгруппировать по конфигурации объемных заместителей на *цис* (S,S; R,R) и *транс* (S,R; R,S). Токсичность (биологическая активность) изомерных форм отличается (таблица). Разница в токсикологических характеристиках энантиомеров титульного соединения накладывает на выполнение анализа по установлению его содержания в различных объектах дополнительное условие определения изомерного состава. Ввиду близких токсикологических характеристик подобные сведения не столь значимы при анализе других производных (бродифакума и флюкумафена), хотя принято считать более активными энантиомеры, обладающие *транс*-конфигурацией [18].

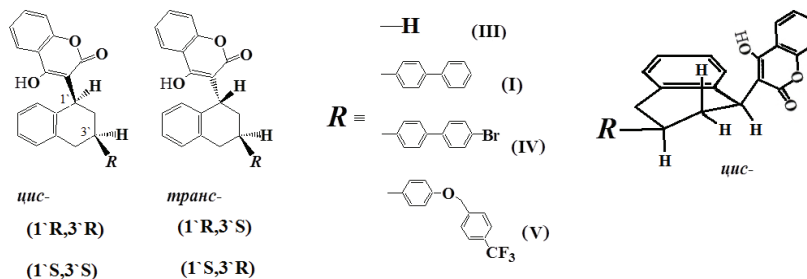


Рис. 1. Оптическая изомерия для производных подгруппы куматетралила (III).

Токсичность производных I–V 4-гидроксикумарина для крыс

Соединение	Энантиомерный состав	LD ₅₀ (мг/кг)	Литература
I	<i>цис</i> -(1'R,3'R)	2.5–5.0	[19]
	<i>цис</i> -(1'S,3'S)	0.8–1.5	
	<i>транс</i> -(1'S,3'R)	2.5–5.0	
	<i>транс</i> -(1'R,3'S)	0.3–0.9	[5]
	Рацемат	0.3–1.8/0.9–0.7*	
II	Рацемат	1.8	[7]
	Рацемат	37.5	[41]
III	Рацемат	15	[41]
IV	<i>цис</i> -(1'R,3'R)	0.5–0.8	[19]
	<i>цис</i> -(1'S,3'S)	0.4–0.9	
	<i>транс</i> -(1'S,3'R)	0.4–0.9	
	<i>транс</i> -(1'R,3'S)	0.5–0.8	[5]
	Рацемат	0.20–0.37/0.30–0.63*	
V	Рацемат	0.27	[7]
	Рацемат	0.47–0.53	[41]
	Рацемат	0.46	[7]

* для крыс/мышей

Установление полного энантиомерного состава производных **III** нельзя отнести к тривиальной задаче. Подобное разделение возможно с привлечением специального оборудования и хиральных неподвижных стационарных фаз и подходит скорее для выполнения исследовательских задач, чем для рутинных измерений. Разделение энантиомеров другой подгруппы производных 4-гидроксикумарина, родоначальником которой является соединение **II**, с разной степенью успешности было реализовано [25–32], однако исследовательский интерес к этим объектам объясняется существенно большей разницей в активности энантиомеров производных **II** по сравнению с установленными токсикологическими характеристиками для **I** [4, 33].

Определение содержания **I** в различных объектах успешно реализуется методом ВЭЖХ с различными вариантами детектирования [34–38]. Однако только в ряде случаев достигается разрешение энантиомеров с использованием градиентного элюирования и флуориметрического [39] и УФ-детектирования [40].

В последнее время для преодоления резистентности грызунов к антикоагулянтным родентицидам стали одновременно использовать несколько ДВ в готовых приманках. Примерами таких средств для титульного соединения являются препараты «Дерей Ультра» (композиция **I** + **VI**) и «Тридэвэ, МБ» (композиция **I** + **IV**) производства ООО «Валбрента Кемикалс», Россия, а также средство «СуперМОР – тестобрикет» (ООО «Ваше хозяйство», Россия), содержащее производные **I** и **III**. Анализ подобных смесевых форм представляет сложность ввиду относительно близких времен удерживания в условиях аналитического определения из-за наложения сигналов изомеров производных **I**, **IV** и **VI**.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали следующие аналитические стандарты: «Дифенакум» 99.2% (Fluka, Англия), «Варфарин» 97.5% (СОП 64-06, НПК «Блок-1», Россия), «Бродифакум» 97.8% (СОП 68-06, НПК «Блок-1», Россия), «Бромадиолон» 98.2% (СОП 65-06, НПК «Блок-1», Россия), «Куматететралил» 99.9% (Bayer AG, Германия), «Флокумафен» 98.0% (Waycome Pharmaceutical Co., Ltd, Китай).

Изопропанол (х. ч., ГОСТ 18300-87), метанол (для ВЭЖХ, «Lab-Scan analytical sciences», Польша), уксусная кислота (х. ч., ГОСТ 61-75), вода дистиллированная (ГОСТ 6709-72) и ацетонитрил (для ВЭЖХ, «Panreac», Испания) использовались без предварительной очистки. Для приготовления модельной тестовозобразной приманки использовали «Дифенакум» (Hangzhou Yuhao Chemical Technology Co., Ltd, Китай) с содержанием основного компонента 98%.

Проведение ВЭЖХ в сочетании с УФ-детекцией проводили на хроматографе «Waters 490» (Waters Ltd., Watford, UK), оснащённом насосом Altex модели 110A, инжектором «Rheodyne» с объемом петли 20 мкл, УФ-детектором модели 490 с переменной длиной волны. Использовали колонки из нержавеющей стали: 4.0×150 мм, заполненную Сепарон SGX C18 Супер (RP-S), зернение 5 мкм («Элсико», Россия), и 4.6×250 мм, заполненную Zorbax ODS, зернение 5 мкм («Agilent Technologies Inc.», США). Подвижная фаза ацетонитрил – вода (60 : 40, 80 : 20) и метанол – вода – уксусная кислота (80 : 20 : 0.5), скорость потока 0.5 мл/мин (предварительно дегазировали при помощи ультразвуковой установки). Детекцию осуществляли на УФ-детекторе при 280 и 310 нм (температура комнатная). Запись хроматограмм проводили с помощью программы

«Мультихром» (Ampersand Ltd. версия 1,52i, Россия). Калибровку осуществляли, используя растворы аналитического стандарта (**I**) в изопропанол с концентрацией 0.72 мг/мл (см. рис. 2Б), разбавленным в 4, 8 и 20 раз соответственно. Исследовали модельный раствор смеси (**I**)-(**VI**) с концентрациями компонентов: (**I**) 0.0012 мг/мл (2.70 мкМ); (**II**) 0.0012 мг/мл (3.89 мкМ); (**III**) 0.0018 мг/мл (6.16 мкМ); (**IV**) 0.0040 мг/мл (7.58 мкМ); (**V**) 0.0015 мг/мл (27.6 мкМ) и (**VI**) 0.0017 мг/мл (32.5 мкМ), хроматограмма которого приведена на рис. 3.

В процессе исследования подвергались проверке на содержание ДВ оригинальная тестовая композиция на основе пшеничной муки [42], содержащая 0.005% титульного соединения, из которой было проведено извлечение **I**.

Определение **I** осуществляли, используя экстракционную систему и условия, ранее подобранные нами для одновременного извлечения **II**, **IV** и **VI**, для чего средство массой 5-6 г последовательно

взвешивали на аналитических весах, помещали в коническую колбу (100 см³), прибавляли 10 см³ дистиллированной воды и перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре до полного распада образца (15 мин), затем прибавляли 40 см³ изопропанола и 0.2 см³ ледяной уксусной кислоты и экстрагировали при перемешивании (4 ч), экстракт фильтровали через бумажный фильтр (белая лента) и хроматографировали (см. рис. 2А).

Результаты и их обсуждение

Выполнение анализа содержания **I** в отсутствие других производных (рис. 2) позволяет дополнительно определить изомерный состав сырья в готовой композиции/стандарте, однако условия проведения подобного определения не подходят для установления состава при совместном присутствии других производных подгруппы **III**.

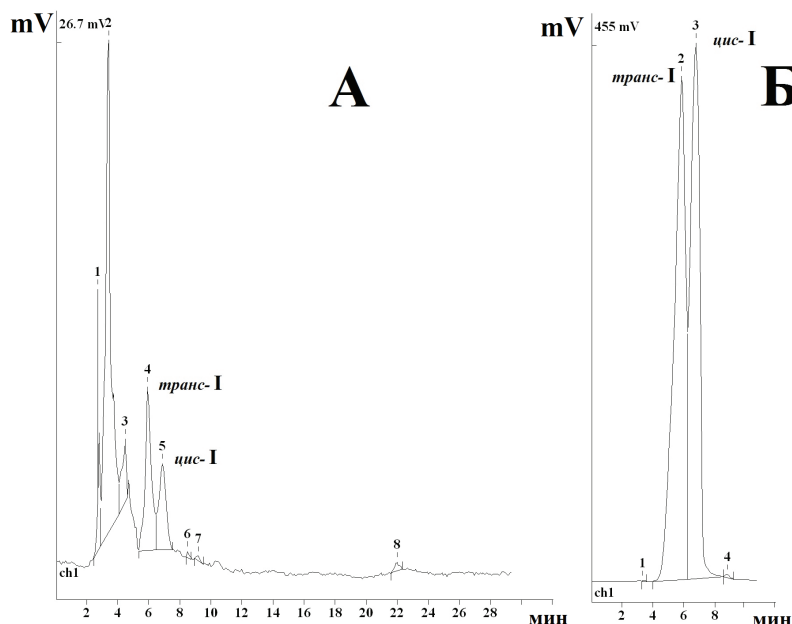


Рис. 2. Хроматограмма образца препарата, содержащего **I** (пробоподготовка осуществлена по методу [42]), (А) и стандартного раствора соединения (**I**) в изопропанол с концентрацией 0.72 мг/мл (1.62 мМ) (Б). Колонка 4.6×250 мм Zorbax ODS, 5 мкм. Система CH₃CN – H₂O, 80 : 20; 0.5 мл/мин; λ = 310 нм.

Ранее нами были подробно описаны [42] условия одновременного извлечения из модельных композиций на основе пшеничного теста с последующим определением методом ОФ ВЭЖХ трех производных данного класса: **II**, **IV** и **VI**. При совместном присутствии в составе таких модельных систем титульного соединения корректное определение в подобранных условиях [42] невозможно.

Использование более полярных элюирующих систем на основе ацетонитрила в изократическом режиме обеспечивает удовлетворительное разделение соединений изомерного состава (рис. 3) одновре-

менно с достаточной чувствительностью (на уровне 0.0002%) при проведении пробоподготовки по ранее описанной схеме [42]. Использование в качестве подвижных фаз систем на основе метанола не позволяет достигнуть низкой чувствительности и высокой селективности (рис. 4) компонентов **I**–**VI** модельного раствора. При этом для смещения таутомерного равновесия в сторону гемикетального производного в случае соединения **II** [43] необходимо подкислять элюирующую систему, что одновременно должно приводить к значительному упрощению хроматограмм [42], однако в нашем случае этого не происходит.

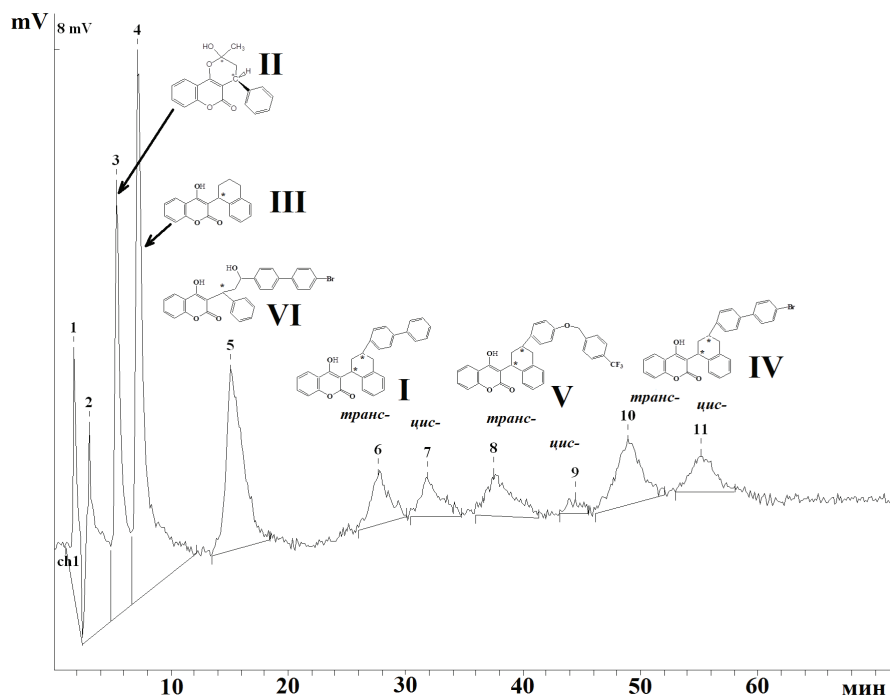


Рис. 3. Хроматограмма модельной смеси соединений I–VI (концентрации компонентов – см. Эксперимент. часть). Колонка 4.0×150 мм Сепарон SGX C18 Супер(RP-S), 5 мкм. Система $\text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O}$, 60 : 40; 0.5 мл/мин; $\lambda = 280$ нм.

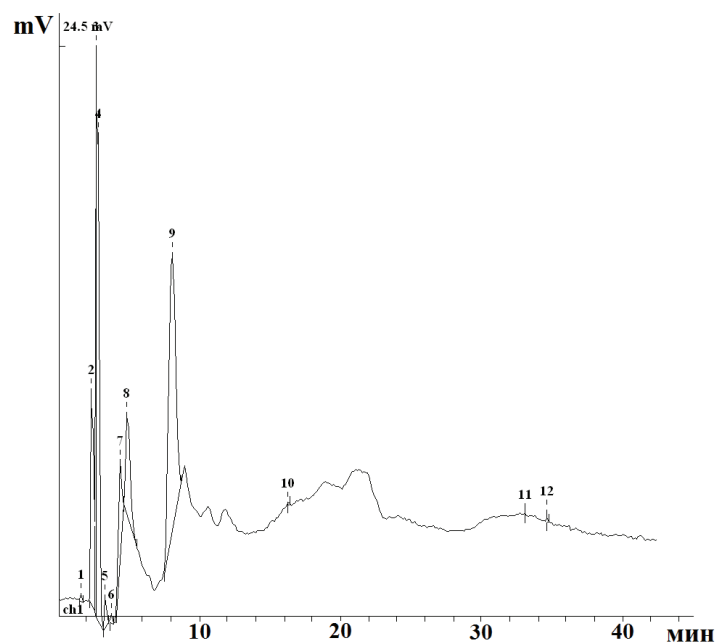


Рис. 4. Хроматограмма модельной смеси соединений I–VI (концентрации компонентов – см. Эксперимент. часть). Колонка 4.0×150 мм Сепарон SGX C18 Супер(RP-S), 5 мкм. Система $\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{AcOH}$, 80 : 20 : 0.5; 0,5 мл/мин; $\lambda = 310$ нм.

Для рутинного определения содержания I в готовых родентицидных композициях оптимально использование высокоэффективных колонок (в нашем случае Zorbax ODS 4.6×250 мм) с менее полярными элюентами на основе ацетонитрила (ацетонитрил – вода, 80 : 20), при этом извлекаемые из пищевой

матрицы компоненты не мешают идентификации изомеров титульного соединения, а полярность подвижной фазы оказывается достаточной для определения изомерного состава и вместе с тем обеспечивает большую робастность определения за счет сокращения времени для проведения стадии хрома-

тографического разделения и детектирования экстрактов проб средств. Соотношение *транс*-/*цис*-изомеров, найденное для субстанции **I** и аналитического стандарта, различно (60/40 и 54/46 соответственно), что позволяет судить об относительно более высокой токсичности (см. таблицу) приманок, приготовленных на основе технической субстанции по сравнению с гипотетической композицией, приготовленной с использованием аналитического стандарта.

Для одновременного определения всех производных подгруппы **III**, включая титульное соединение, необходимо использовать более полярную подвижную фазу, при одновременном сохранении селективности, чувствительности и относительно небольшом времени анализа. Оптимальные условия были получены при использовании меньшей колонки (Сепарон SGX C18 Супер (RP-S) 4.0×150 мм) и подвижной фазы на основе ацетонитрила (ацетонитрил – вода, 60 : 40), при этом возможно определение содержания **I** (включая установление изомерного состава) в модельном растворе на уровне менее 0.0002% в присутствии родственных производных **II–VI** (рис. 3).

Наличие информации об изомерном составе, помимо общего содержания ДВ, при входном контроле сырья в процессе производства или мониторинге готовой продукции на любых стадиях пути к конечному потребителю является своеобразным маркером, позволяющим оценить производителя исходной субстанции/готовых средств и служить дополнительной степенью защиты в случае фальсификации продукции или использовании более дешевого сырья с меньшим содержанием активного *транс*-изомера **I**. Следующим шагом может служить создание библиотек данных изомерного состава субстанций, что позволило бы осуществлять дополнительный контроль за родентицидными субстанциями, являющимися веществами первого класса опасности [41, 44]. Подобные сведения при размещении в открытом доступе на информационных ресурсах контролирующих (исследовательских) организаций стимулировали бы поставщиков субстанций использовать инновационные схемы синтеза (очистки), а производителей готовых средств на выходе получать более эффективные родентицидные композиции.

Список литературы:

1. Jung J.-C., Park O.-S. // *Molecules*. 2009. V. 14. P. 4790–4803.
2. O'Connor J.A. // *Research*. (London). 1948. № 1. P. 334–336.
3. Hadler M.R., Shadbolt R.S. // *Nature*. 1975. V. 253. P. 275–277.
4. Hadler M.R., Redfern R., Rowe F.P. // *J. Hygiene*. 1975. V. 74. P. 441–448.

5. Redfern R., Gill J.E., Hadler M.R. // *J. Hygiene*. 1976. V. 77. P. 419–426.
6. Shadbolt R.S., Woodward D.R., Birchwood P.J. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*. 1976. P. 1190–1195.
7. Eutwistle I.D., Boehm P. Anti-coagulants of the 4-hydroxycoumarin type and rodenticidal compositions (baits) comprising such anti-coagulants: pat. 4520007 U.S. № 504348; filed 14.06.1983; publ. 28.05.1985, 15 p.
8. Parshad V.R., Chopra G. // *J. Hygiene*. 1986. V. 96. P. 475–478.
9. Myllymaki A. // *Pesticide Sci*. 1995. V. 43. P. 69–72.
10. Рыльников В.А. // *Дезинфекционное дело*. 2006. № 3. С. 53–63.
11. Назаров В.Ю., Дацкевич А.М., Кабай Л.И. // *Дезинфекционное дело*. 2011. № 3. С. 26–35.
12. Pelz H.J., Rost S., Hünerberg M. [et al.] // *Genetics*. 2005. V. 170. № 4. P. 1839–1847.
13. Kerins G.M. // *Compar. Hematol. Int*. 1999. V. 9. № 2. P. 70–82.
14. Кочетов А.Н., Кузьмина Л.Г., Шестаков К.А. // *Дезинфекционное дело*. 2009. № 2. С. 68–77.
15. Park O.S., Jang B.S. // *Arch. Pharm. Res*. 1995. V. 18. № 4. P. 277–281.
16. van Heerden P.S., Bezuidenhout B.C.B., Ferreira D. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. 1997. P. 1141–1146.
17. Jung J.-C., Jang S., Oh S., Park O.-S. // *J. Chem. Sci*. 2010. V. 122. № 6. P. 833–838.
18. Whittle A.J. Separation of isomers: pat. 4788297 U.S. № 769492; filed 26.08.1985; publ. 29.11.1988, 3 p.
19. van Heerden P.S., Bezuidenhout B.C.B., Ferreira D. // *Tetrahedron*. 1997. V. 53. № 17. P. 6045–6056.
20. Jung J.-C., Lim E., Lee Y., Min D., Ricci J., Park O.-S., Jung M. // *Molecules*. 2012. V. 17. P. 2091–2102.
21. Dolmella A., Gatto S., Girardi E., Bandoli G. // *J. Mol. Struct*. 1999. V. 513. P. 177–199.
22. Chen D.-U., Kuo P.-Yu, Yang D.-Y. // *Bioorg. & Med. Chem. Lett*. 2005. V. 15. P. 2665–2668.
23. Gebauer M. // *Bioorg. & Med. Chem*. 2007. V. 15. P. 2414–2420.
24. Wang M., Chen F., Guan J., Zhao J., Zhang J., Zhao R. // *Appl. Biochem. Biotechnol*. 2010. DOI 10.1007/s12010-009-8619-7.
25. Jeyaray G.L., Porter W.R. // *J. Chromatogr*. 1984. V. 315. P. 378–383.
26. Okamoto Y., Aburatani R., Hatano K., Hatada K. // *J. Liq. Chromatogr*. 1988. V. 11. № 9-10. P. 2147–2163.
27. Chu Y.-Q., Wainer I.W. // *Pharm. Res*. 1988. V. 5. № 10. P. 680–683.
28. Bargmann-Leyder N., Tambuté A., Bégos A. // *Chromatogr*. 1993. V. 37. № 7/8. P. 433–443.
29. Svensson L.A., Owens P.K. // *Analyst*. 2000. V. 125. P. 1037–1039.
30. Yarb H.H., Billiot E., Warner I.M. // *J. Chromatogr*. 2000. V. 875(A). P. 179–206.

31. Karlsson C., Wikström H., Armstrong D.W., Owens P.K. // *J. Chromatogr.* 2000. V. 897(A). P. 349–363.
32. Abe I., Nagamatsu D., Nakahara T., Fabiany G. // *Chem. Lett.* 2004. V. 33. № 3. P. 260–261.
33. Fasco M.J., Principe L.M. // *J. Biol. Chem.* 1982. V. 257. № 9. P. 4894–4901.
34. Fauconnet V., Pouliquen H., Pinault L. // *J. Analyt. Toxicol.* 1997. V. 21. P. 548–553.
35. Mundy D.E., Machin A.F. // *J. Chromatogr.* 1977. V. 139. № 2. P. 321–329.
36. Cai X.-X., Zhang X.-Y. // *Chin. J. Analyt. Chem.* 2010. V. 38. № 10. P. 1411–1416.
37. Breckenridge A.M., Cholerton S., Hart J.A.D., Park B.K., Scott A.K. // *Br. J. Pharmac.* 1985. V. 84. P. 81–91.
38. Jones A. // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1996. V. 56. P. 8–15.
39. Kelly M.J., Chambers J., MacNicol A.D. // *J. Chromatogr.* 1993. V. 620. № 1. P. 105–112.
40. Hunter K. // *J. Chromatogr.* 1985. V. 321. P. 255–272.
41. Заева Г.Н., Мальцева М.М., Березовский О.И. // *Дезинфекционное дело.* 2004. № 3. С. 58–64.
42. Кочетов А.Н., Шестаков К.А., Шпилевский Г.М., Кузьмина Л.Г. // *Хим.-фарм. журнал.* 2013. Т. 47. № 2. С. 41–50.
43. Кочетов А.Н., Кузьмина Л.Г. // *Хим.-фарм. журнал.* 2010. Т. 44. № 2. С. 9–14.
44. Заева Г.Н., Березовский О.И., Родионова Р.П., Рыльников В.А., Хляп Л.А. // *Дезинфекционное дело.* 1997. № 4. С. 24–28.

References:

1. Jung J.-C., Park O.-S. // *Molecules.* 2009. V. 14. P. 4790–4803.
2. O'Connor J.A. // *Research. (London).* 1948. № 1. P. 334–336.
3. Hadler M.R., Shadbolt R.S. // *Nature.* 1975. V. 253. P. 275–277.
4. Hadler M.R., Redfern R., Rowe F.P. // *J. Hygiene.* 1975. V. 74. P. 441–448.
5. Redfern R., Gill J.E., Hadler M.R. // *J. Hygiene.* 1976. V. 77. P. 419–426.
6. Shadbolt R.S., Woodward D.R., Birchwood P.J. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 1976. P. 1190–1195.
7. Eutwistle I.D., Boehm P. Anti-coagulants of the 4-hydroxycoumarin type and rodenticidal compositions (baits) comprising such anti-coagulants: pat. 4520007 U.S. № 504348; filed 14.06.1983; publ. 28.05.1985, 15 p.
8. Parshad V.R., Chopra G. // *J. Hygiene.* 1986. V. 96. P. 475–478.
9. Myllymaki A. // *Pesticide Sci.* 1995. V. 43. P. 69–72.
10. Ryl'nikov V.A. // *Disinfection Affairs* 2006.

- № 3. P. 53–63.
11. Nazarov V.Yu., Dackevich A.M., Kabaj L.I. // *Disinfection Affairs* 2011. № 3. P. 26–35.
12. Pelz H.J., Rost S., Hünerberg M. [et al.] // *Genetics.* 2005. V. 170. № 4. P. 1839–1847.
13. Kerins G.M. // *Compar. Hematol. Int.* 1999. V. 9. № 2. P. 70–82.
14. Kochetov A.N., Kuz'mina L.G., Shestakov K.A. // *Disinfection Affairs* 2009. № 2. P. 68–77.
15. Park O.S., Jang B.S. // *Arch. Pharm. Res.* 1995. V. 18. № 4. P. 277–281.
16. van Heerden P.S., Bezuidenhout B.C.B., Ferreira D. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* 1997. P. 1141–1146.
17. Jung J.-C., Jang S., Oh S., Park O.-S. // *J. Chem. Sci.* 2010. V. 122. № 6. P. 833–838.
18. Whittle A.J. Separation of isomers: pat. 4788297 U.S. № 769492; filed 26.08.1985; publ. 29.11.1988, 3 p.
19. van Heerden P.S., Bezuidenhout B.C.B., Ferreira D. // *Tetrahedron.* 1997. V. 53. № 17. P. 6045–6056.
20. Jung J.-C., Lim E., Lee Y., Min D., Ricci J., Park O.-S., Jung M. // *Molecules.* 2012. V. 17. P. 2091–2102.
21. Dolmella A., Gatto S., Girardi E., Bandoli G. // *J. Mol. Struct.* 1999. V. 513. P. 177–199.
22. Chen D.-U., Kuo P.-Yu., Yang D.-Y. // *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* 2005. V. 15. P. 2665–2668.
23. Gebauer M. // *Bioorg. & Med. Chem.* 2007. V. 15. P. 2414–2420.
24. Wang M., Chen F., Guan J., Zhao J., Zhang J., Zhao R. // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2010. DOI 10.1007/s12010-009-8619-7.
25. Jeyaraj G.L., Porter W.R. // *J. Chromatogr.* 1984. V. 315. P. 378–383.
26. Okamoto Y., Aburatani R., Hatano K., Hatada K. // *J. Liq. Chromatogr.* 1988. V. 11. № 9-10. P. 2147–2163.
27. Chu Y.-Q., Wainer I.W. // *Pharm. Res.* 1988. V. 5. № 10. P. 680–683.
28. Bargmann-Leyder N., Tambuté A., Bégos A. // *Chromatogr.* 1993. V. 37. № 7/8. P. 433–443.
29. Svensson L.A., Owens P.K. // *Analyst.* 2000. V. 125. P. 1037–1039.
30. Yarabe H.H., Billiot E., Warner I.M. // *J. Chromatogr.* 2000. V. 875(A). P. 179–206.
31. Karlsson C., Wikström H., Armstrong D.W., Owens P.K. // *J. Chromatogr.* 2000. V. 897(A). P. 349–363.
32. Abe I., Nagamatsu D., Nakahara T., Fabiany G. // *Chem. Lett.* 2004. V. 33. № 3. P. 260–261.
33. Fasco M.J., Principe L.M. // *J. Biol. Chem.* 1982. V. 257. № 9. P. 4894–4901.
34. Fauconnet V., Pouliquen H., Pinault L. // *J. Analyt. Toxicol.* 1997. V. 21. P. 548–553.
35. Mundy D.E., Machin A.F. // *J. Chromatogr.* 1977. V. 139. № 2. P. 321–329.
36. Cai X.-X., Zhang X.-Y. // *Chin. J. Analyt. Chem.*

2010. V. 38. № 10. P. 1411–1416.

37. Breckenridge A.M., Cholerton S., Hart J.A.D., Park B.K., Scott A.K. // *Br. J. Pharmac.* 1985. V. 84. P. 81–91.

38. Jones A. // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1996. V. 56. P. 8–15.

39. Kelly M.J., Chambers J., MacNicoll A.D. // *J. Chromatogr.* 1993. V. 620. № 1. P. 105–112.

40. Hunter K. // *J. Chromatogr.* 1985. V. 321. P. 255–272.

41. Zaeva G.N., Mal'ceva M.M., Berezovskij O.I. // *Disinfection Affairs* 2004. № 3. P. 58–64.

42. Kochetov A.N., Shestakov K.A., Shpilevskij G.M., Kuz'mina L.G. // *Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurnal* 2013. V. 47. № 2. P. 41–50.

43. Kochetov A.N., Kuz'mina L.G. // *Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurnal*. 2010. V. 44. № 2. P. 9–14.

44. Zaeva G.N., Berezovskij O.I., Rodionova R.P., Ryl'nikov V.A., Khlyap L.A. // *Disinfection Affairs*. 1997. № 4. P. 24–28.

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА МИНЕРАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

В.М. Комаров, профессор, Д.А. Жижимов[@], аспирант

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра информационных технологий,
Москва, 119571 Россия*

[@] Автор для переписки, e-mail: dmitriy.zhizhimov@yandex.ru

Показано, что дисперсность минерального наполнителя существенно влияет на адсорбционные и прочностные свойства диен-стирольных блок-сополимеров. Получены выражения для комбинаторной энтропии смешения невзаимодействующих частиц в многокомпонентной системе, учитывающие вклад, обусловленный различием компонентов по размерам.

Ключевые слова: комбинаторная энтропия, дисперсность, адсорбция, двухкомпонентная система, диен-стирольный блок-сополимер.

INFLUENCE OF THE PARTICLE SIZE DISTRIBUTION OF MINERAL FILLER ON THE PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF BLOCK COPOLYMERS

V.M. Komarov, D.A. Zhizhimov[@]

*Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia*

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

The mineral filler dispersity is shown to affect significantly the adsorption and strength properties of diene-styrene copolymers. Expressions for combinatorial entropy of mixing non-interacting particles in a multicomponent system were obtained, taking into account the contribution due to the difference in component size.

Keywords: combinatorial entropy, dispersion, adsorption, two-component system, diene-styrene block copolymer.

Одной из основных характеристик, определяющих физико-химическое состояние многокомпонентной системы, ее устойчивость к внешним воздействиям, возможность протекания в системе различных физических и химических процессов, является свободная энергия, которая, как известно [1, 2], состоит из энергетической и энтропийной составляющих. В случае невзаимодействующих (или слабо взаимодействующих) частиц изменение свободной энергии системы при смешении различных компонентов определяется, в основном, комбинаторной энтропией смешения $\Delta S_{см}^{комб.}$ [3]:

$$\Delta G_{см} = -T\Delta S_{см}^{комб.} \quad (1)$$

Известное выражение для комбинаторной энтропии смешения, полученное в рамках решеточной модели [3]

$$\Delta S_{см}^{комб.} = k \sum_i N_i \ln \frac{N}{N_i}, \quad (2)$$

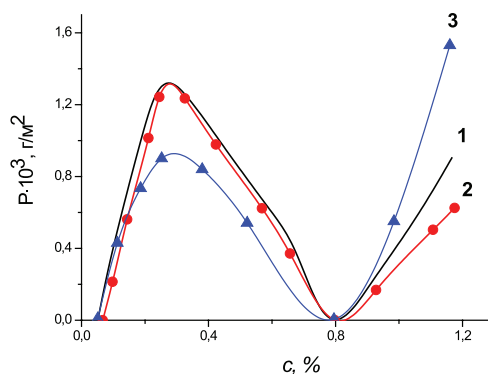
как показывает анализ, не учитывает вклад $\Delta S_{см}^{комб.}$, обусловленный распределением компонентов по размерам, поэтому использование его для решения практических задач весьма ограничено.

Целью данной работы являлось исследование влияния фракционного состава мела на адсорбционные и прочностные свойства диен-стирольных блок-сополимеров. В качестве объектов исследования были выбраны бутадиен-стирольный блок-сополимер марки ДСТ-30 (содержание связанного стирола 30%) и фракционированный мел (средний диаметр частиц мелкой фракции составлял 2.1 мкм, крупной - 4.2 мкм).

Фракционирование мела проводили отмучиванием в воде. Адсорбцию ДСТ-30 на меле изучали

из разбавленных растворов в толуоле методом рефрактометрии и пьезоэлектрического микровзвешивания. Определение прочности наполненных образцов проводили на динамометре Instron (нагрузка 50 кг, скорость движения зажимов 200 мм/мин). Исследу-

емые образцы имели форму пластин шириной 5 см, толщиной 0.9–0.95 мм, длина рабочей зоны 2 см. Наполнитель вводили в раствор блок-сополимера в толуоле, содержащий 1%-ный водный раствор алкилсульфата натрия.



Изотермы адсорбции ДСТ-30 из растворов в толуоле, $T = 293\text{ К}$, $\tau = 144\text{ ч}$:

1 – крупная фракция мела; 2 – смесь фракций в соотношении 1 : 1; 3 – мелкая фракция мела.

На рисунке представлены изотермы адсорбции ДСТ-30 на мелкой и крупной фракциях мела, а также на смеси фракций в соотношении 1:1. Видно, что наибольшие значения адсорбции соответствуют наиболее мелкой фракции адсорбента, что связано с большей ненасыщенностью адсорбционного поля мелких частиц. Характерно, что для смеси, соотношение компонентов которой 1:1, значения адсорбции

близки к таковым для крупной фракции адсорбента.

Как отмечалось ранее, свободная энергия определяет не только физико-механические свойства системы, но и ее устойчивость, характеризующую, например, прочностью. В таблице приведены значения прочности, вычисленные на основе метода конечных элементов [4, 5], наполненного и ненаполненного ДСТ-30 в зависимости от относительного удлинения.

Прочностные свойства наполнителя ДСТ-30

Образец	ДСТ-30 + 10% крупной фракции мела						
	200	400	600	800	1000	1200	1400
$\varepsilon, \%$	0.22	0.30	0.33	0.35	0.44	—	—
$p^{\text{эксп}}, \text{МПа}$	0.61	0.83	0.93	1.10	1.32	1.88	3.02
Образец	ДСТ-30 + 10% мелкой фракции мела						
	200	400	600	800	1000	1200	1400
$\varepsilon, \%$	0.90	1.12	1.28	1.60	2.31	3.27	—
$p^{\text{эксп}}, \text{МПа}$	1.9	2.1	2.3	2.6	2.9	3.5	4.6
Образец	ДСТ-30 10% смеси фракций мела (относительный состав)						
	200	400	600	800	1000	1200	1400
$\varepsilon, \%$	0.90	1.12	1.28	1.60	2.31	3.27	—
$p^{\text{эксп}}, \text{МПа}$	1.9	2.1	2.3	2.6	2.9	3.5	4.6
Образец	ДСТ-30 без наполнителя						
	200	400	600	800	1000	1200	1400
$\varepsilon, \%$	0.90	1.12	1.28	1.60	2.31	3.27	—
$p^{\text{эксп}}, \text{МПа}$	1.9	2.1	2.3	2.6	2.9	3.5	4.6

Как и следовало ожидать, введение в блок-сополимер наполнителя понижает прочность системы. Этот факт широко известен из литературы [5-7]. Но, тем не менее, наименьшее понижение прочности вызывает введение в ДСТ-30 смеси фракций комбинаторной энтропии смешения.

Список литературы:

- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. Ч. 1. 584 с.
- Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. М.: Химия, Колос,

2004. 416 с.

- Пригожин И., Дефей Д. Химическая термодинамика. Новосибирск, 1966. 352 с.
- Синатори М., Миеси Т., Мацусита Х. Вычислительная механика разрушения. М.: Мир, 1986. 334 с.
- Термоэластопласты / Под ред. В.В. Моисеева. М.: Химия, 1985. 182 с.
- Лобанов А.В., Алексеев А.А., Глуховской В.С., Осипчик В.С. // Успехи в химии и хим. технологии. 2013. Т. 27. № 4. С. 82–86.
- Алексеев А.А. [и др.] // Пластические массы. 2013. № 3. С. 12–15.

References:

1. Landau L.D., Lifshic E.M. Statisticheskaya fizika. M: Nauka, 1976. Ch. 1. 584 s.
2. Bazhin N.M., Ivanchenko V.A., Parmon V.N. Termodinamika dlya himikov. M.: Himiya, Kolos, 2004. 416 p.
3. Prigozhin I., Defej D. Himicheskaya termodinamika. Novosibirsk, 1966. 352 s.
4. Sinatori M., Miesi T., Macusita H.

Vychislitel'naya mekhanika razrusheniya. M.: Mir, 1986. 334 p.

5. Termoehlstoplasty / Ed. by. V. V. Moiseeva. M.: Himiya, 1985. 182 p.

6. Lobanov A.V., Alekseev A.A., Gluhovskoj V.S., Osipchik V.S. // Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii. 2013. V. 27. № 4. P. 82–86.

7. Alekseev A.A. [et al.] // Plasticheskie massy. 2013. № 3. P. 12-15.

Подписано в печать 31.12.2015
Уч.-изд. листов 12,25

Формат 60×84/8
Тираж 100 экз.

Печать цифровая
Заказ №

Московский технологический университет
119454, Москва, пр. Вернадского, 78.

Цена 450 руб.