

УКРАИНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

№ 11

Том 73
ноябрь
2007

Научный журнал

Основан в 1925 г.

Выходит 6 раз в год

Зміст

Шпальта редколегії

СЛОБОДЯНИК М.С., ЗАТОВСЬКИЙ І.В. Калій титаніл-фосфат та його структурні аналоги . . . 3

Неорганічна та фізична хімія

ПУКАС С.Я., ЧЕРНІ Р., МАНЯКО М.Б., ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Р.Є. Нові сполуки в системі Er—Ga—Si 18

КРАВЧИК К.В., БІЛОУС А.Г., ПАШКОВА О.В. Вплив оксиду міді на ступінь стабілізації і температура спікання ZrO_2 та $Ce-ZrO_2$ 26

САМСОННІКОВ О.В., КАЗІМІРОВ В.П., РОЇК О.С., СОКОЛЬСЬКИЙ В.Е. Порівняльний аналіз структурних моделей рідких металів (Na, K, Al), одержаних методами молекулярної динаміки і зворотного Монте-Карло 30

БІЛЯКОВА Л.О., ВАРВАРИН А.М., ЛЯШЕНКО Д.Ю., ХОРА О.В., ОРАНЬСЬКА О.І. Синтез, будова та властивості супрамолекулярних структур типу "господар—гість" 36

ЗАБУГА В.Я., ЦАПЮК Г.Г., ЯЦИМИРСЬКИЙ В.К., РОМАНІВСЬКА А.В., ВЕРБЕЦЬКА Т.Г. Каталітична активність оксидів міді в реакції окиснення сажі 41

Електрохімія

ДЗЯЗЬКО Ю.С., БІЛЯКОВ В.М. Імпеданс і адмітанс змішаних діоксидів титану та марганцю, аплікованих йонами Li^+ 48

ТЕВТУЛЬ Я.Ю., СЕНЮТОВИЧ Р.В., ВОДЯНКА В.Р., БОРУК І.І., КРИВЧАНСЬКИЙ В.І. Перенесення йонів натрієвої солі фторурацилу в системі желатин—вода 53

Хімія високомолекулярних сполук

КРАМАРЕНКО В.Ю. Кінетична модель неізотермічної тримеризації гексаметилендіізоціанату в присутності каталітичної системи епоксид—третинний амін 58

РОЖНОВА Р.А., ГАЛАТЕНКО Н.А., ЗАМУЛІНА Л.І., ГЛАДИР І.І. Вивчення біодеструкції лактозозмісних полімерів у модельному середовищі методом рідинної хроматографії 64

Содержание

Колонка редколлегии

СЛОБОДЯНИК Н.С., ЗАТОВСКИЙ И.В. Калий титанил-фосфат и его структурные аналоги . . . 3

Неорганическая и физическая химия

ПУКАС С.Я., ЧЕРНИ Р., МАНЯКО М.Б., ГЛАДИШЕВСКИЙ Р.Е. Новые соединения в системе Er—Ga—Si 18

КРАВЧИК К.В., БЕЛОУС А.Г., ПАШКОВА Е.В. Влияние оксида меди на степень стабилизации и температуру спекания ZrO_2 и $Ce-ZrO_2$	26
САМСОННИКОВ А.В., КАЗИМИРОВ В.П., РОИК А.С., СОКОЛЬСКИЙ В.Э. Сравнительный анализ структурных моделей жидких металлов (Na, K, Al), полученных методами молекулярной динамики и обратного Монте-Карло	30
БЕЛЯКОВА Л.А., ВАРВАРИН А.М., ЛЯШЕНКО Д.Ю., ХОРА О.В., ОРАНСКАЯ Е.И. Синтез, строение и свойства супрамолекулярных структур типа "хозяин-гость"	36
ЗАБУГА В.Я., ЦАПЮК Г.Г., ЯЦИМИРСКИЙ В.К., РОМАНОВСКАЯ А.В., ВЕРБЕЦКАЯ Т.Г. Каталитическая активность оксидов меди в реакции окисления сажи	41
Электрохимия	
ДЗЯЗЬКО Ю.С., БЕЛЯКОВ В.Н. Импеданс и адмиттанс смешанных диоксидов титана и марганца, апплицированных ионами Li^+	48
ТЕВТУЛЬ Я.Ю., СЕНЮТОВИЧ Р.В., ВОДЯНКА В.Р., БОРУК И.И., КРИВЧАНСКИЙ В.И. Перенос ионов натрия соли фторурацила в системе желатин—вода	53
Химия высокомолекулярных соединений	
КРАМАРЕНКО В.Ю. Кинетическая модель неизотермической тримеризации гексаметилендиизоцианата в присутствии каталитической системы эпоксид—третичный амин	58
РОЖНОВА Р.А., ГАЛАТЕНКО Н.А., ЗАМУЛИНА Л.И., ГЛАДЫРЬ И.И. Изучение биодеструкции лактозосодержащих полимеров в модельной среде методом жидкостной хроматографии	64

Contents № 11

Editorial board's column

SLOBODYANIK N.S., ZATOVSKY I.V. Potassium titanyl phosphate and its isomorphs analogues	3
---	---

Inorganic and Physical Chemistry

PUKAS S.Ya., CHERNI R., MANYAKO M.B., GLADYSHEVSKII R.Ye. New ternary compounds in the Er—Ga—Si system	18
KRAVCHIK K.V., BELOUS A.G., PASHKOVA Ye.V. Effect of copper oxide on the stabilization degree and sintering temperature of ZrO_2 and $Ce-ZrO_2$	26
SAMSONNIKOV A.V., KAZIMIROV V.P., ROIK A.S., SOKOLSKII V.E. Comparative analysis of structural models of liquid metals (Na, K, Al), obtained by the molecular dynamics method and inverse Monte-Carlo method	30
BELYAKOVA L.A., VARVARIN A.M., LYASHENKO D.Yu., KHORA O.V., ORANSKAYA Ye.I. Synthesis, constitution and properties supramolecular structures of the "host-guest" type	36
ZABUGA V.Y., TSAPIUK G.G., YATSIMIRSKY V.K., ROMANOVSKAYA A.V., VERBETSKAYA T.G. Catalytic activity of copper oxides in the reaction of soot oxidation	41

Electrochemistry

DZYAZKO Yu.S., BELYAKOV V.N. Impedance and admittance of mixed dioxides of titanium and manganese modified with Li^+ ions	48
TEVTUL' Ya.Yu., SENJUTOVICH R.V., VODJANKA V.R., BORUK I.I., KRIVCHANSKII V.I. Fluorideuratsil sodium salt particles transfer in system gelatin—water	53

Chemistry of High-Molecular Compounds

KRAMARENKO V.Yu. Kinetics model of non-isothermal trimerization of hexamethylenediisocyanate in the presence of epoxy—tertiary amine catalytic system	58
ROZHNOVA R.A., GALATENKO N.A., ZAMULINA L.I., GLADYR I.I. Studying biodegradation lactose-containing polymers in the modelling environment by liquid chromatography method	64

Редколегія журналу продовжує публікацію статей провідних вчених, спеціалістів про тенденції та перспективи розвитку різних розділів сучасної хімії. Стан сучасної лазерної техніки та технологій на її основі багато в чому визначається створенням нелінійно-оптичних, як правило неорганічних, матеріалів із специфічними властивостями. До таких належить і ортофосфат калію–титану. Опис перспектив синтезів, у тому числі оригінальних, на його основі саме таких важливих сполук та матеріалів і присвячений огляд, виконаний під керівництвом члена-кореспондента НАН України М.С. Слободяника — завідувача кафедри неорганічної хімії Київського національного університету ім. Тараса Шевченка.

УДК 546.185

М.С. Слободяник, І.В. Затовський

КАЛІЙ ТИТАНИЛ-ФОСФАТ ТА ЙОГО СТРУКТУРНІ АНАЛОГИ

Розглянуто методи отримання та процеси вирощування кристалів нелінійно-оптичного лазерного матеріалу ортофосфату калію–титану — KTiOPO_4 (КТР) та його структурних аналогів. Описано відомі на сьогодні гомо- та гетеровалентно заміщені оксидні сполуки, які за будовою відносять до сімейства КТР, та наведено їх основні кристалографічні характеристики. На основі запропонованої структурної моделі накреслено перспективи подальшого створення нелінійно-оптичних матеріалів на основі кристалічних матриць типу КТР.

Швидкий розвиток лазерних технологій впродовж останніх тридцяти років викликав інтерес до нелінійно-оптичних (NLO) матеріалів з особливими характеристиками. Для широкого практичного використання такі матеріали мають відповідати різнобічним вимогам до їх властивостей і шляхів отримання, серед яких необхідно відмітити наступні: високий NLO-коефіцієнт генерації випромінювання вторинних гармонік; прозорість у широкому діапазоні довжин хвиль; стійкість до руйнування випромінюванням значних потужностей; простота та незначна собівартість отримання монокристалічного матеріалу з високою оптичною якістю. За відповідністю цим вимогам монокристали подвійного ортофосфату калію–титану KTiOPO_4 (КТР) на сьогодні визнано одними з кращих для використання в якості перетворювачів частот випромінювання у лазерах малої та середньої потужності. Увага дослідників до КТР підвищилася після промислового впровадження твердотільних діодних лазерів широкого хвильового діапазону, наприклад, таких, як *Millennia* та *Verdi* [1]. В якості нелінійно-оптичного модулятора в цих лазерах на сьогодні використовують триборат літію LiB_3O_5 (LBO). Застосування зазначеного модулятора зазвичай обме-

жує потужністю значеннями 5–10 В [2], а використання кристалів КТР в якості перетворювача частот лазерного випромінювання може істотно збільшити ширину частотних діапазонів і потужність подібних діодних лазерів.

Значну увагу дослідників також сконцентровано на отриманні та вивченні властивостей кристалів ізоморфних КТР. Прогрес у даному напрямку пов'язують із створенням нових електрооптичних матеріалів, що могли б задовольнити потреби сучасної лазерної техніки та електроніки. Дослідження у вищезгаданих напрямках умовно можуть бути розділені на фундаментальні та прикладні. Фундаментальні праці спрямовано на одержання та встановлення закономірностей склад–структура–властивості допованих кристалів КТР та його ізоморфних аналогів [3–7]. Прикладні роботи першочергово орієнтовані на пошук умов росту високоякісних кристалів КТР та отримання на їх основі лазерного матеріалу [8].

До структурних аналогів КТР прийнято відносити сполуки загального складу AMOxO_4 з тривимірною аніонною підґраткою, що побудована з нескінченних ланцюжків октаєдрів MO_6 , які поєднані певним чином тетраєдрами XO_4 . Такі аніонні підґратки формують системи каналів,

у яких розташовано катіони-компенсатори, зазвичай одно- або двовалентні метали. При цьому на особливості будови та властивості структурних аналогів КТР значний вплив має як природа каркасоутворюючих перехідних металів та аніонних тетраедрів XO_4 , так і особливості катіона-компенсатора.

При одержанні допованих кристалів КТР та синтезі його сполук-аналогів найбільш актуальним питанням є виявлення зміни фізико-хімічних характеристик одержаного матеріалу в залежності від його складу та будови. На сьогодні отримано та досліджено значну кількість аналогів КТР та допованих кристалів. Більшості з них притаманні подібні фізичні та нелінійно-оптичні властивості, які виявлено у кристалів чистого KTiOPO_4 , а за рядом характеристик деякі з аналогів також мають значні переваги. Наприклад, кристали RbTiOPO_4 (RTP) мають вищу оптичну якість та є перспективними у створенні нових електрооптичних пристроїв [9, 10]. В роботах, присвячених вирощуванню фосфатних кристалів, констатується зміна властивостей матриць при їх легуванні. Зокрема, важливим є те, щоб одержані кристали були нецентросиметричними, що є необхідною але недостатньою умовою наявності в кристалах оптичної активності та п'єзоелектричних властивостей. Ряд легованих кристалів КТР має кращі характеристики щодо генерації вторинної гармоніки (SHG), конверсійної ефективності та порогів руйнування. Однак в більшості випадків ці кристали не знаходять такого широкого застосування (у порівнянні з кристалами КТР). Це пов'язано з наявністю в їх структурі неоднорідностей та дефектів. Важливим також є фактор економічної рентабельності при одержанні легованого матеріалу. З цих причин на сьогодні найкращими кристалами у плані практичного застосування сполук сімейства КТР прийнято вважати чисті KTiOPO_4 .

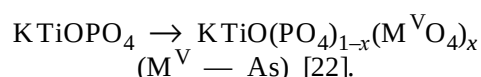
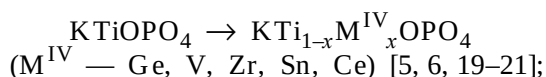
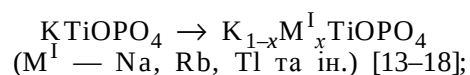
У 2005 році глобальний світовий ринок нелінійно-оптичних матеріалів було оцінено у 856.1 млн. доларів, а до 2009 року його вартість згідно з прогнозами [11] становитиме 1656 млн. доларів. Частка КТР, KDP, BBO, CLBO, LBO та їх ізоморфних аналогів, що використовується для електрооптичних та лазерних пристроїв, склала близько 18.5 % загального ринку. Серед цих матеріалів до 2009 року найбільш швидкі темпи росту попиту очікують саме для матеріалів на основі КТР [11]. Аналіз світового ринку NLO-матеріалів за останні 10 років показав, що у 2000 році частка КТР складала близько 8 % [12]. Таким

чином, попит на матеріали на основі КТР та його аналогів не лише є досить стабільним, а й має тенденцію до росту.

Класифікація, методи одержання та вирощування монокристалів. Інтенсивні дослідження KTiOPO_4 та його структурних аналогів розпочалися з середини 70-х років минулого століття та обумовлені значними перспективами використання сполук даного класу в нелінійній оптиці та лазерній техніці [13]. Хоча у загальному випадку склад AMOXO_4 (A — одно- чи двовалентний метал, M — метали III–IV періодів, X — неметали IV–V періоду) описує всі можливі варіанти сполук-аналогів КТР, далеко не всі представники цього класу є ізоструктурними KTiOPO_4 або близькими за будовою. Вирішальним фактором у цьому випадку залишається аналіз будови конкретної сполуки та виявлення наявності чи відсутності певної архітектури у побудові аніонної підґратки.

Застосування принципів гомо- та гетеровалентного заміщення дозволило синтезувати значну кількість КТР-аналогів. При цьому вдалося одержати як тверді розчини, ізоструктурні КТР, так і структурні аналоги, що мають суттєві відмінності у будові.

Часткове гомовалентне заміщення позицій калію, титану чи фосфору в KTiOPO_4 в основному приводить до кристалізації ізоструктурних твердих розчинів, що описуються наступними схемами:



Ізоструктурні КТР тверді розчини також можуть утворюватися при одночасному гомовалентному заміщенні декількох позицій.

Повне гомовалентне заміщення певної кристалографічної позиції в більшості випадків приводить до значної структурної перебудови, яку обумовлено різницею йонних радіусів, природою та координаційними вимогами замісників. Такі сполуки найчастіше не є ізоструктурними КТР, а являються його структурними аналогами, наприклад, у ряді LiTiOPO_4 [23], NaTiOPO_4 [24], KTiOPO_4 [25].

Принцип часткового або повного гетеровалентного заміщення позицій у матриці КТР також реалізовано для значної кількості випадків.

Таке заміщення може відбуватися як без зміни заряду аніонної підгратки $[\text{MOXO}_4]^-$, так і з пониженням її загального від'ємного заряду. В останньому випадку кристалографічні позиції катіонів-компенсаторів залишаються частково вакантними. Комбіноване гетеровалентне заміщення різних кристалографічних позицій для матриць типу AMOxO_4 ілюструє приклад подвійних фторфосфатів $\text{KM}^{\text{III}}\text{FPO}_4$ (M^{III} — Al, Sc, Fe, Cr) [5, 26, 27] або фторарсенатів KScFAsO_4 [28], які є ізоструктурними КТР.

Реалізовані принципи різних типів заміщень для КТР та формування споріднених кристалічних матриць показано на рис. 1.

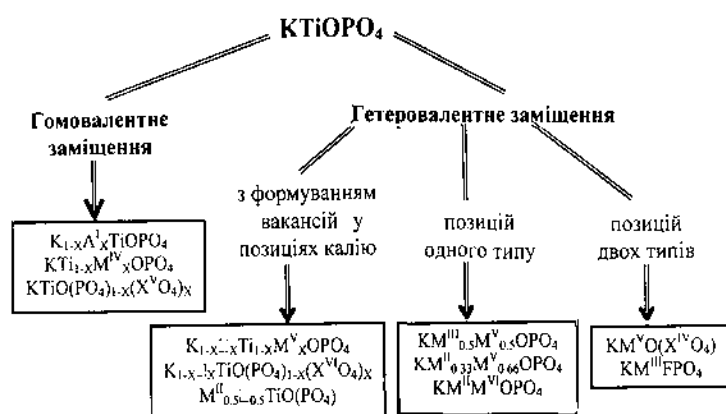


Рис. 1. Принципи різних типів заміщень для КТР та формування споріднених оксидних матриць.

Для одержання КТР та його аналогів застосовують три підходи — кристалізацію із розчинів у розплавах, гідротермальний та твердофазний синтези. Перші два методи використовують для вирощування чистих та допованих кристалів KTiOPO_4 , твердих розчинів на його основі, а також фосфатних і арсенатних аналогів. Цими методами вдається отримувати кристали значних розмірів та високої оптичної якості. Твердофазні реакції здебільше застосовують у пошукових роботах, які направлені на виявлення нових можливостей утворення структурних аналогів КТР (силікатних, германатних та ін.). Такий підхід є досить ефективним для попередньої оцінки наявності нелінійно-оптичних властивостей у нових сполук та базується на ряді відомих закономірностей між складом і будовою [1, 3, 7, 8].

Метод кристалізації із розчинів у розплавах найбільш широко використовують для вирощування чистих та допованих кристалів КТР (спонтанна кристалізація і ріст на затравку). Для отримання чистого KTiOPO_4 здебільшого засто-

совують псевдопотрійний розчин-розплав $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$. Монокристали КТР часто вирощують у присутності "фонових" аніонів (вольфрамати, молібдати, ванадати, борати та ін.). В той же час "фонові" аніони розчину-розплаву можуть бути "захоплені" кристалом, що, як правило, негативно впливає на його оптичні характеристики.

Закономірності та процеси кристалізації подвійних фосфатів у розчинах-розплавах системи $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ досліджено досить детально [4, 29—31]. В області співвідношень К/Р від 0.7—2.0 та вмісту TiO_2 до 30 % мол. для даної системи характерним є утворення подвійних фосфатів двох складів — $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ та KTiOPO_4 . Спонтанна кристалізація КТР відбувається у

розчинах-розплавах при співвідношеннях К/Р = 1.2—1.5, а найбільш оптимальним інтервалом для вирощування кристалів є значення К/Р від 1.25 до 1.4. Кристалізацію при одержанні монокристалів звичайно проводять в температурному інтервалі 1050—650 °С (в залежності від вихідного вмісту TiO_2 у розчині-розплаві) зі швидкістю 0.5—5 °/год. Детальний аналіз процесів масопереносу у розчинах-розплавах $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ при вирощуванні кристалів КТР на затравку було проведено у роботі [32].

Метод кристалізації із розчинів у розплавах дозволяє отримати кристали KTiOPO_4 із значними лінійними розмірами 60×60×50 мм [33]. Однак необхідно зазначити, що при одержанні розчин-розплавним методом оптично якісних кристалів КТР значну роль відіграє не лише правильний підбір умов росту та співвідношення вихідних компонентів, а і чистота реагентів. Так, у роботі [34] проведено порівняльний аналіз кристалів КТР, що отримані з використанням високочистих та комерційних реагентів. При цьому були зафіксовані відмінності в оптичних і механічних характеристиках одержаних зразків. Ряд включень (наприклад, Fe^{3+} та інші перехідні метали) є надзвичайно небажаними при вирощуванні кристалів КТР для промислових лазерів. Це пов'язано з високими енергіями та значним періодом випромінювання у потужних зелених лазерах з діодною накачкою. "Сірі сліди", що виникають при опроміненні та фоторефракційному ефекті у кристалах КТР, є наслідком наявності включень у кристалах, тому намагаються не допускати їх утворення.

Досить цікавим способом отримання кристалів КТР є нова технологія синтезу, що викорис-

товує метод нарощування на затравку TSSG (top-seeded solution growth). Даний метод полягає у введенні затравки на поверхню розчину–розплаву, що дозволяє вирощувати кристали КТР, які не містять включень. Основи даного методу та методика експерименту розглянуто у роботі [35].

Нині високоякісні кристали КТР також отримують методом гідротермального синтезу [36] з використанням різних типів мінералізаторів та кристалізаційних режимів. Одним з перших даний метод для вирощування монокристалів КТР застосовано у системі $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{—TiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ (інтервал кристалізації 850—650 °C) [13]. Використання в якості мінералізаторів KNO_3 [37, 38] або $\text{KF+H}_2\text{O}_2$ [39] дозволило значно пом'якшити температурні умови кристалізації (425—375 °C).

Використовуючи метод кристалізації розчинів у розплавах для систем загального складу $\text{A}_2\text{O—X}^{\text{V}}_2\text{O}_5\text{—TiO}_2$ (A — Li, Na, K, Rb, Cs; X^{V} — P, As), також синтезували значну кількість ізоstrukturних КТР сполук та його аналогів: LiTiOPO_4 [23, 40], NaTiOPO_4 [24, 41], RbTiOPO_4 (RTP) [10], RbTiOAsO_4 (RTA) [9], CsTiOAsO_4 (CTA) [9]. Якщо такі розчини–розплави одночасно містять різні лужні метали, то отримані сполуки найчастіше є твердими розчинами, наприклад: $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{TiOPO}_4$ [14, 15], $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{TiOPO}_4$ [13, 18], $\text{K}_{1-x}\text{Ti}_x\text{TiOPO}_4$ [14, 18], $\text{Rb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{TiOPO}_4$ [18], $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{TiOPO}_4$ [14], $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{TiOAsO}_4$ [9] і т.п. Області кристалізації для вищезгаданих фосфатів та арсенатів зазвичай значно різняться в залежності від природи лужного металу. Синтез КТР-аналогів, що містять Ag^+ , NH_4^+ та H^+ , наприклад $\text{A}_{0.5}\text{H}_{0.5}\text{TiOPO}_4$ (A — Na, K) [42], також може бути здійснено при використанні гідротермальних умов. У ряді випадків синтезовані тверді розчини та аналоги мають близькі до КТР оптичні характеристики або навіть їх переважають. Так, RTP (RbTiOPO_4) майже не відрізняється за нелінійно-оптичними властивостями, але йому притаманний вищий електрооптичний ефект, а для КТА (KTiOAsO_4) спостерігається збільшення нелінійно-оптичного коефіцієнту. Порівняльні характеристики електрооптичних властивостей КТР-аналогів розглянуто в ряді робіт [13, 19], а також в огляді [1].

У лужно-фосфатних розчинах–розплавах $\text{A}_2\text{O—P}_2\text{O}_5\text{—M}^{\text{IV}}\text{O}_2$ (A — лужний метал, M^{IV} — Zr, Hf, Ge, V, Sn, Th) встановлено утворення лише двох ізоstrukturних КТР фосфатів — KSnOPO_4 [4] та KGeOPO_4 [43, 44].

Методи кристалізації із розчинів у розплавах також застосовують для отримання допованих кри-

сталів КТР та твердих розчинів на його основі. З цією метою до системи $\text{K}_2\text{O—P}_2\text{O}_5\text{—TiO}_2$ додають певні кількості оксидів трьох-, чотирьох- чи п'ятивалентних металів або їх комбінації. Одержання монокристалів KTiOPO_4 , що доповано РЗЕ (Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb), описано у роботах [45—47]. Встановлено, що КТР, який містить Er^{+3} , є перспективним фотолюмінісцентним матеріалом [48]. Гранична концентрація рідкоземельних елементів у отриманих твердих розчинах $\text{KTi}_{1-x}\text{R}_x\text{OPO}_4$ підвищується від 0.005 до 0.058 % мас. при переході від Nd до Yb. При входженні у склад КТР йонів чотирьохвалентних германію або стануму звичайно спостерігається пониження оптичної нелінійності [20, 49—51]. В той же час часткове заміщення Ti^{+4} на Ce^{+4} у матриці KTiOPO_4 не впливає істотно на оптичні характеристики у порівнянні з чистим КТР. При легуванні церієм вдається виростити кристали великих розмірів та високою оптичною якістю [1].

Значні перспективи практичного застосування мають монокристали KTiOPO_4 , що містять п'ятивалентний ніобій, однак їх оптичні властивості суттєво залежать від кількості цього елемента у кристалічній матриці [1, 52—61]. Так, у системі $\text{K}_2\text{O—P}_2\text{O}_5\text{—TiO}_2\text{—Nb}_2\text{O}_5$ було одержано більше 30 легованих кристалів KTiOPO_4 , що містили від 2 до 20 % ніобію. При вмісті ніобію в кристалах близько 7.5 % мол. зафіксовано покращення показників SHG для генерації синього лазерного спектру [60]. Однак далеко не у всіх випадках для ніобійвмісних кристалів оптичні властивості в порівнянні з КТР покращуються.

При синтезі фторфосфатних та гетеровалентно заміщених аналогів КТР також може бути використана розчин–розплавна кристалізація. Так, методом спонтанної кристалізації у системах $\text{K}_2\text{O—KF—P}_2\text{O}_5\text{—M}_2\text{O}_3$ (M — Fe, Cr) отримані ізоstrukturні КТР фторфосфати KFeFPO_4 та KCrFPO_4 [5, 26]. У багатокомпонентних системах з використанням цього ж підходу одержані гетеровалентно заміщені фосфати, які за основним мотивом аніонної підгратки віднесено до КТР-сімейства: $\text{KM}^{\text{III}}_{0.5}\text{M}^{\text{V}}_{0.5}\text{OPO}_4$ (M^{V} — Nb, Ta; M^{III} — Fe, Cr, In) [62], $\text{KM}^{\text{II}}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{OPO}_4$ (M^{II} — Mg, Mn, Co, Ni) [63] та $\text{KNi}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{OPO}_4$ [64].

Монокристали КТР та споріднені сполуки, що отримані в змішаних розплавах–розчинниках, як правило, містять включення інших катіонів або аніонів. Так, кристали КТР, що отримані у ванадато-фосфатних системах $\text{A}_2\text{O—V}_2\text{O}_5\text{—P}_2\text{O}_5\text{—TiO}_2$ (A — Li, Na, K, Rb), є інтенсивно забарвлені та мають склад $\text{ATi}_{1-x}\text{V}_x\text{OPO}_4$ [5]. Вход-

ження чотиривалентного ванадію у кристалічну матрицю за гомовалентним механізмом заміщення є наслідком часткового самодовільного відновлення $V^5 \rightarrow V^{4+}$, що має місце у ванадато-фосфатних розплавах за високих температур. У випадку молібдато- або вольфрамато-фосфатних систем вдається досить швидко виростити кристали $KTiOPO_4$ значних розмірів (25×30×50 мм) [65], однак їх оптична якість не завжди є високою — такі кристали містять певну кількість молібдену чи вольфраму.

На початку 90-х років минулого століття були синтезовані силікатні та германатні структурні аналоги КТР. Склад цих сполук описує загальна формула $AM^V O(X^{IV} O_4)$. Вперше вони були отримані методом твердофазної взаємодії при дослідженнях фазоформування у системах $A_2O-M_2O_5-XO_2$ (A — Li, Na, K, Rb, Cs, Tl; M — Nb, Ta, Sb; X — Ge, Si) [66]. Сполуки одержано шляхом спікання стехіометричних кількостей карбонатів та оксидів при 900—1400 °C. Для вирощування кристалів $KSbOGeO_4$ [66,67], $TlSbOGeO_4$ [68], $KTaOGeO_4$ [69], $RbSbOGeO_4$ [70], $KSbO(Ge_{0.32}Si_{0.68})O_4$ [71], $LiTaOGeO_4$ [70] використано розчин-розплавну кристалізацію у відповідних системах. Ряд сполук було також синтезовано методом йонного обміну в розплавах нітратів натрію або срібла: $NaSbOGeO_4$, $AgSbOGeO_4$, $NaSbOSiO_4$ та $AgSbOSiO_4$ [72].

Особливості будови КТР та його аналогів. Попередні висновки щодо наявності у кристалів сімейства КТР нелінійно-оптичних властивостей можуть бути зроблені на основі структурних даних. Як вже зазначалося, необхідною але не достатньою умовою наявності у кристалів таких властивостей є нецентросиметричність елементарної комірки.

Будову подвійного ортофосфату калію-титану $KTiOPO_4$ вперше було з'ясовано у 1974 році на основі рентгеноструктурних досліджень [25]. Кристали КТР за кімнатної температури належать до орторомбічної сингонії та кристалізуються у нецентросиметричній просторовій групі $Pna2_1$. Елементарна комірка містить по два типи нееквівалентних атомів K, Ti та P, що відповідає кристалографічній формулі $K_2(TiO)_2(PO_4)_2$. Аніонну підгратку КТР побудовано з нескінченних ланцюжків октаедрів TiO_6 , які поєднано різнонаправленими тетраедрами PO_4 (рис. 2). Октаедри TiO_6 зв'язані між собою через протилежні вершини за цис-транс принципом. Усі октаедри TiO_6 суттєво деформовані — у ланцюжку $-Ti-O-Ti-O-$ один зв'язок $Ti-O$ є значно коротшим.

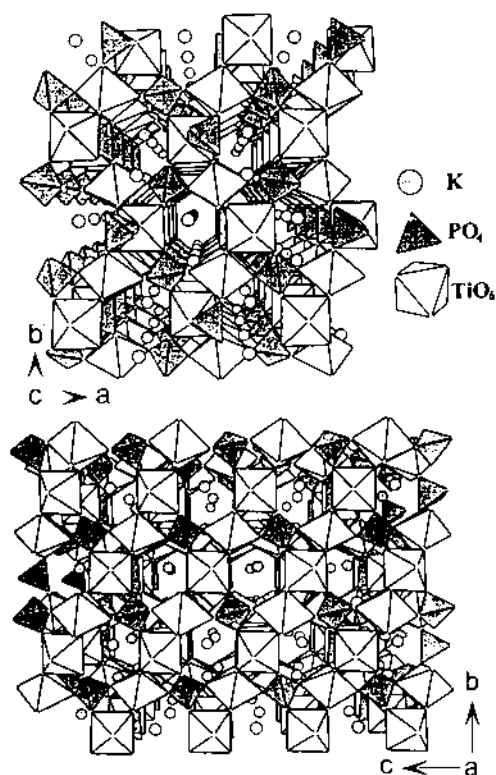


Рис. 2. Стереографічна проекція структури $KTiOPO_4$ вздовж кристалографічних осей c та a .

Для октаедрів $Ti(1)O_6$ та $Ti(2)O_6$ довжини п'яти зв'язків $Ti-O$, відповідно, знаходяться у межах 1.992(4)—2.160(4) та 1.995(4)—2.101(4) Å, а один рівний 1.717(4) та 1.738(4) Å. Вважають, що саме таке нерівноцінне кисневе оточення титану має вирішальний вплив на нелінійно-оптичні властивості КТР. Тому при аналізі будови КТР-аналогів значну увагу приділяють геометрії та ступеню викривлення каркасоутворюючих октаедрів MO_6 . У загальному випадку на формування геометрії аніонної підгратки $[(MO)_2(XO_4)_2]^{x-}$ істотний вплив має природа катіона-компенсатора, що розташований у каналах структури. До недавнього часу вважалося, що у структурі КТР атоми калію займають дві кристалографічні позиції. Однак, як показали останні прицельні дослідження даної структури [73], вже при кімнатній температурі атоми калію є досить рухливими, а кожна з позицій K(1) та K(2) розділена на дві рівноцінні підпозиції з відстанями 0.287(13) та 0.255(13) Å. Для кристалів КТР за температури близько 935 °C спостерігається поліморфний перехід, що супроводжується зміною нецентросиметричної елементарної комірки (пр.гр. $Pna2_1$) на центросиметричну (пр.гр. $Pnan$) [73]. Така перебу-

Т а б л и ц я 1

Вплив природи катіона-компенсатора на формування аніонної підґратки $[(\text{TiO})_2(\text{PO}_4)_2]^{2-}$ у КТР та принципи поєднання і спотворення TiO_6 -октаєдрів

Сполука та просторова група	Параметри кристалічної ґратки	Принцип поєднання TiO_6 -октаєдрів	Зв'язки Ti-O , Å		Спотворення TiO_6 -октаєдрів $\cdot 10^{-2}$ *	За даними
			$\text{Ti-O}_{\text{мін}}$	$\text{Ti-O}_{\text{макс}}$		
$\alpha\text{-LiTiOPO}_4$, $P-1$	$a = 6.904(1)$, $b = 7.197(2)$, $c = 7.903(1)$ Å; $\alpha = 90.45(2)^\circ$, $\beta = 91.31^\circ$, $\gamma = 117.19(2)^\circ$; $V = 349.13(360)$ Å ³	Транс-транс	1.698(1) 1.669(1)	1.994(1) 2.141(2)	0.48 0.47	[74]
$\beta\text{-LiTiOPO}_4$, $Pnma$	$a = 7.394(2)$, $b = 6.371(2)$, $c = 7.228(1)$ Å; $V = 340.49(15)$ Å ³ $a = 7.4000(5)$, $b = 6.3752(3)$, $c = 7.2347(4)$ Å; $V = 341.31(3)$ Å ³	Транс-транс	1.695(2)	2.266(2)	0.73	[23] [75]
$\alpha\text{-NaTiOPO}_4$, $P2_1/a$	$a = 7.156(1)$, $b = 8.507(2)$, $c = 7.390(1)$ Å; $\beta = 125.94(1)^\circ$; $V = 364.23(264)$ Å ³ $a = 6.556(1)$, $b = 8.483(1)$, $c = 7.140(1)$ Å; $\beta = 115.25(1)^\circ$; $V = 359.15(170)$ Å ³	Транс-транс	1.692(2)	2.042(2)	0.65	[76] [77]
$\beta\text{-NaTiOPO}_4$, $P2_122$	$a = 8.755(1)$, $b = 9.124(1)$, $c = 10.518(2)$ Å; $V = 840.18(21)$ Å ³	Цис-цис	1.845(8) 1.814(9)	2.134(9) 2.084(8)	0.45 0.37	[78]
KTiOPO_4 , $Pna2_1$	$a = 12.814(6)$, $b = 10.616(5)$, $c = 6.404(2)$ Å; $V = 871.16(64)$ Å ³ $a = 12.164(14)$, $b = 10.897(14)$, $c = 6.033(6)$ Å; $V = 869.07(17)$ Å ³ $a = 12.19(3)$, $b = 6.99(1)$, $c = 10.84(2)$ Å; $V = 868.19(29)$ Å ³ $a = 12.02(2)$, $b = 6.95(1)$, $c = 10.89(2)$ Å; $V = 866.91(29)$ Å ³ $a = 12.209(9)$, $b = 6.052(6)$, $c = 10.932(9)$ Å; $V = 869.92(13)$ Å ³ $a = 12.982(9)$, $b = 6.937(4)$, $c = 10.5853(9)$ Å; $V = 866.17(13)$ Å ³ $a = 12.816(3)$, $b = 6.4045(5)$, $c = 10.5889(8)$ Å; $V = 866.17(13)$ Å ³	Цис-транс	1.718(4) 1.738(4)	2.101(4)	0.86 0.26	[25] [79] [19] [80] [81] [82] [70]
PH-KTiOPO_4 , $Pna2_1$	$a = 12.477(9)$, $b = 6.22(3)$, $c = 10.58(4)$ Å; $V = 793.37(75)$ Å ³ $a = 12.90(6)$, $b = 6.24(2)$, $c = 10.69(3)$ Å; $V = 795.32(52)$ Å ³ $a = 12.87(9)$, $b = 6.11(4)$, $c = 9.66(5)$ Å; $V = 779.09(85)$ Å ³	Цис-транс				[83] [84] [84]
RbTiOPO_4 , $Pna2_1$	$a = 12.9484(16)$, $b = 10.5508(12)$, $c = 6.4942(9)$ Å; $V = 887.21(19)$ Å ³ $a = 12.974(2)$, $b = 6.494(2)$, $c = 10.564(6)$ Å; $V = 890.05(67)$ Å ³ $a = 6.518(1)$, $b = 10.582(2)$, $c = 12.995(2)$ Å; $V = 896.31(26)$ Å ³	Цис-транс				[85] [22] [86]

* Деформацію TiO_6 -октаєдрів розраховано у відповідності до формули: $\forall = 1/6 \cdot \sum [(R_i - R)/R]^2$ (R_i — довжини зв'язків Ti-O ; R — середня довжина зв'язку Ti-O).

дова зумовлює зникнення нелінійно-оптичних властивостей кристалу. Наявність поліморфних модифікацій у широкому температурному інтервалі (від рідкого гелію до 1000 °С) для сполук з основним структурним мотивом КТР ускладнює прогнозування наявності для них нелінійно-оптичних властивостей.

Вплив природи та йонного радіусу катіона-компенсатора на особливості формування аніонної підґратки $[(\text{TiO})_2(\text{XO}_4)_2]^{2-}$ матриці КТР вдало ілюструється на прикладі ряду лужних металів (табл. 1). Незважаючи на різницю в будові, подвійні фосфати ряду LiTiOPO_4 , NaTiOPO_4 , KTiOPO_4 та RbTiOPO_4 (виключаючи CsTiOPO_4), слід віднести до родини КТР-подібних структур: у всіх випадках основою їх кристалічного каркасу є ланцюжок різнорозвернутих та різнодеформованих октаедрів TiO_6 , що скріплені різноорієнтованими PO_4 -тетраедрами.

У залежності від природи лужного металу TiO_6 -октаедри поєднано у нескінченні ланцюжки за різними принципами (рис. 3), що відповідає

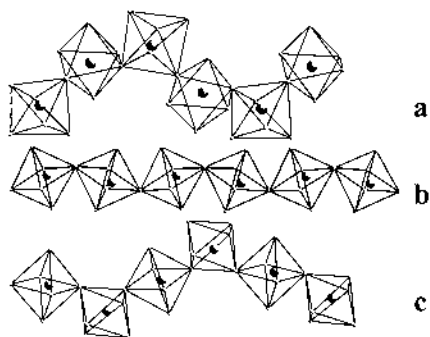


Рис. 3. Принципи формування нескінченних ланцюжків при поєднанні TiO_6 -октаедрів у фосфатах ряду ATiOPO_4 (A — Li, Na, K): a — цис-цис-поєднання (β - NaTiOPO_4); b — транс-транс-поєднання (α - і β - LiTiOPO_4 , α - NaTiOPO_4); c — цис-транс-поєднання (KTiOPO_4 , RbTiOPO_4).

транс-транс (α - і β - LiTiOPO_4 , α - NaTiOPO_4), цис-цис (β - NaTiOPO_4) та цис-транс (KTiOPO_4 , RbTiOPO_4) типу зв'язування. Усі подвійні фосфати ряду ATiOPO_4 (A — Li, Na, K) мають по дві поліморфні модифікації, α -високо- та β -низькотемпературну. Перехід $\alpha \rightarrow \beta$ відбувається близько температури 935, 910 та 875 °С відповідно для калієвого, натрієвого та літєвого фосфатів [3].

Параметри кристалічних ґраток ряду сполук та твердих розчинів на основі КТР, що сформовані за принципами гомовалентного заміщення, наведено у табл. 2.

Гомовалентно заміщені аналоги КТР при кімнатній температурі зазвичай є ізоструктурними до чистого KTiOPO_4 , однак температура $\alpha \rightarrow \beta$ поліморфного переходу для них може суттєво різнитися.

Фторфосфатні та фторарсенатні гетеровалентно заміщені КТР-аналоги ($\text{AM}^{\text{III}}\text{FX}^{\text{V}}\text{O}_4$) є ізоструктурними KTiOPO_4 лише при певних співвідношеннях йонних радіусів каркасоформуючих елементів (табл. 3).

Найбільша структурна різноманітність КТР-подібних сполук виявлена за останній час для гетеровалентно заміщених фосфатів складів $\text{KM}^{\text{III}}\text{M}^{\text{V}}_{0.5}\text{OPO}_4$, $\text{KM}^{\text{II}}_{0.33}\text{M}^{\text{V}}_{0.66}\text{OPO}_4$ та $\text{KM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{VI}}_{0.5}\text{OPO}_4$ (табл. 3). Ці фосфати здебільшого кристалізуються у центросиметричних просторових групах та можуть мати різні ступені викривлення каркасоформуючих октаедрів MO_6 .

Германатні та силікатні структурні аналоги КТР (склади $\text{AM}^{\text{V}}\text{OX}^{\text{IV}}\text{O}_4$) кристалізуються у просторових групах $\text{Pna}2_1$ та Pnan (табл. 3). Для більшості з них характерним є практично правильне кисневе октаедричне оточення п'ятивалентного металу.

Закономірності між складом, структурою та властивостями для кристалів — структурних аналогів КТР — встановлено далеко не повною мірою. В той же час виявлено, що застосування принципів гомо- та гетеровалентного заміщення до кристалічних матриць типу КТР дозволяє істотно змінити та покращити корисні оптичні характеристики даного лазерного матеріалу [124].

Дослідження нелінійно-оптичних та електрофізичних властивостей кристалів сімейства КТР. Успішне створення нових оптичних пристроїв з використанням кристалів сімейства КТР першочергово залежить від всебічного розуміння впливу складу та мікро- і макроструктури конкретного матеріалу на його електрооптичні характеристики. Тому розглядають не лише можливість генерації вторинних гармонік кристалами, а й особливості доменної будови, поляризації кристалів, діелектричної проникності, наявності електричних полів, фазових переходів, частоти випромінювання та ін. Зважаючи на велику кількість публікацій у даній області, у цьому огляді ми лише наводимо декілька узагальнюючих робіт та визначаємо напрямки подальших досліджень.

Одну з перших робіт, в якій кристали загального складу $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{TiOPO}_4$ ($x = 0.0—1.0$) були охарактеризовані як перспективні NLO-матеріали, опубліковано у 1976 році американськими науковцями [13]. В широкому інтервалі температур

Т а б л и ц я 2

Параметри кристалічних ґраток ряду гомовалентно заміщених аналогів КТР загальних складів $\text{KTi}_{1-x}\text{M}^{\text{IV}}_x\text{OPO}_4$ та $\text{K}_{1-x}\text{M}^{\text{I}}_x\text{TiOxO}_4$ (X — P, As)

Склад	Параметри кристалічної ґратки				За даними
	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	
$\text{KTi}_{1-x}\text{V}_x\text{OPO}_4$ (x=0–0.02) KVOPO_4	12.81–12.79 12.7640(8), 10.5153(9), 6.3648(4), 854.27(11), [87]	6.40–6.38	10.60–10.57		[5]
$\text{KTi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{OPO}_4$ (x=0–0.4)	12.816(5)	6.388(2)	10.556(5)	864.21(60)	[88]
$\text{KTi}_{0.96}\text{Ge}_{0.04}\text{OPO}_4$	12.78–12.73	6.39–6.37	10.53–10.55		[89]
$\text{KTi}_{0.94}\text{Ge}_{0.06}\text{OPO}_4$	12.7788(15)	6.4002(6)	10.5268(8)	860.957(1)	[51]
$\text{KTi}_{0.82}\text{Ge}_{0.18}\text{OPO}_4$	12.7633(10)	6.3992(5)	10.4988(13)	857.489(2)	[50]
KGeOPO_4	12.7252(16)	6.3944(7)	10.4212(20)	847.980(2)	[51]
$\text{KTi}_{0.93}\text{Sn}_{0.07}\text{OPO}_4$	12.6013(10)	6.3051(5)	10.0091(8)	794.8(52)	[44]
$\text{KTi}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{OPO}_4$	12.819(1)	10.584(1)	6.399(1)	868.2(1)	[90]
$\text{KTi}_{0.47}\text{Sn}_{0.53}\text{OPO}_4$	12.9764(3)	10.6461(2)	6.4669(1)	893.39(3)	[91]
$\text{KTi}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}\text{OPO}_4$	12.993(1)	10.661(1)	6.471(1)	896.4(3)	[92]
KSnOPO_4	13.076(1)	10.690(1)	6.540(1)	909.6(1)	[92]
KSnOPO_4	13.145(3)	6.526(2)	10.378(3)	890.27(43)	[19]
$\text{K}_{0.565}\text{Li}_{0.34}\text{TiOPO}_4$	13.170(2)	6.5387(9)	10.745(1)	925.30(21)	[93]
$\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{TiOPO}_4$ (x=0–0.9)	12.741(2)	6.357(1)	10.535(2)	853.28(25)	[94]
$\text{K}_{0.84}\text{Na}_{0.16}\text{TiOPO}_4$	12.86–12.66	6.45–6.26	10.63–10.50		[14]
$\text{K}_{0.52}\text{Na}_{0.48}\text{TiOPO}_4$	12.7991(14)	6.3822(4)	10.5858(6)	864.7(1)	[15]
$\text{K}_{0.43}\text{Na}_{0.57}\text{TiOPO}_4$	12.7561(7)	10.6043(1)	6.3187(0)	854.72(5)	[95]
$\text{K}_{0.42}\text{Na}_{0.58}\text{TiOPO}_4$	12.7378(9)	10.6081(15)	6.3077(5)	852.32(15)	[96]
$\text{K}_{0.05}\text{Na}_{0.95}\text{TiOPO}_4$	12.7298(21)	10.6073(13)	6.3074(4)	851.68(18)	[96]
$\text{K}_{0.008}\text{Na}_{0.992}\text{TiOPO}_4$	12.611(2)	6.2810(9)	10.595(2)	839.23(24)	[77]
$\text{K}_{0.857}\text{Rb}_{0.143}\text{TiOPO}_4$	12.555(2)	6.258(2)	10.554(2)	829.22(34)	[82]
$\text{K}_{0.84}\text{Rb}_{0.16}\text{TiOPO}_4$	12.8500(8)	6.4136(3)	10.5912(7)	872.87(9)	[97]
$\text{K}_{0.57}\text{Rb}_{0.43}\text{TiOPO}_4$	12.858(3)	6.4125(7)	10.592(1)	873.33(24)	[97]
$\text{K}_{0.535}\text{Rb}_{0.465}\text{TiOPO}_4$	12.891(2)	6.427(1)	10.488(2)	868.94(25)	[98]
$\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{TiOPO}_4$	12.908(6)	6.436(3)	10.597(5)	880.36(71)	[22]
$\text{K}_{0.15}\text{Ag}_{0.85}\text{TiOPO}_4$	12.896(10)	10.5929(8)	6.4299(5)	878.36(69)	[99]
$\text{K}_{0.82}\text{Tl}_{0.18}\text{TiOPO}_4$	12.534(2)	6.2939(9)	10.524(1)	830.21(19)	[77]
$\text{K}_{0.812}\text{Tl}_{0.188}\text{TiOPO}_4$	12.842(2)	6.414(1)	10.588(1)	872.12(21)	[17]
$\text{K}_{0.59}\text{Tl}_{0.41}\text{TiOPO}_4$	12.842(2)	6.414(1)	10.588(2)	872.12(25)	[18]
KTiOAsO_4	12.879(2)	6.434(1)	10.588(2)	877.36(25)	[100]
KTiOAsO_4	13.130(2)	6.581(1)	10.781(1)	931.57(22)	[101]
KTiOAsO_4	13.2386(23)	6.6417(12)	10.7189(17)	942.48(28)	[102]
KTiOAsO_4	13.2185(11)	6.6234(9)	10.7374(10)	940.07(17)	[102]
KTiOAsO_4	13.1924(20)	6.6172(13)	10.7450(19)	938.00(29)	[102]
KTiOAsO_4	13.1185(5)	6.5656(2)	10.7804(3)	928.52(5)	[102]
RbTiOAsO_4	13.218(1)	6.6500(9)	10.761(1)	945.89(17)	[103]
RbTiOAsO_4	13.218(1)	6.6500(9)	10.761(1)	945.89(17)	[103]
RbTiOAsO_4	13.264(2)	6.682(2)	10.7697(9)	954.52(33)	[22]

Склад	Параметри кристалічної ґратки				За даними
	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	
KTiOP _{0.57} As _{0.43} O ₄	12.950(3)	6.478(2)	10.677(2)	895.69(38)	[98]
KTiOP _{0.56} As _{0.44} O ₄	12.948(4)	6.476(2)	10.664(3)	894.19(46)	[105]
KTiOP _{0.5} As _{0.5} O ₄	12.9695(8)	10.6898(7)	6.4932(4)	900.23(10)	[106]
KTiOP _{0.38} As _{0.62} O ₄	13.009(7)	6.512(3)	10.707(5)	907.04(77)	[105]
K _{0.5} Na _{0.5} Ti _{0.5} Sn _{0.5} OPO ₄	12.8826(4)	10.6384(4)	6.3898(2)	875.72(5)	[107]
K _{0.5} Rb _{0.5} Sn _{0.5} Ti _{0.5} OPO ₄	13.0440(5)	10.6304(4)	6.4961(3)	900.77(6)	[107]

Т а б л и ц я 3

Параметри кристалічних ґраток ряду гетеровалентно заміщених структурних аналогів КТР

Склад	Пр.гр.	Параметри кристалічної ґратки				За даними
		<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	
KFeFPO ₄	<i>P2₁nb</i>	10.656(4)	12.885(6)	6.370(2)	874.62(59)	[108]
	<i>P2₁nb</i>	10.651(2)	12.883(3)	6.370(1)	874.07(30)	[109]
	<i>P2₁nb</i>	10.651(2)	12.883(3)	6.370(1)	874.07(30)	[27]
	<i>P2₁nb</i>	10.650(4)	12.861(6)	6.362(2)	871.40(59)	[27]
	<i>Pna2₁</i>	12.847(3)	6.353(1)	10.642(2)	868.57(29)	[80]
KCrFPO ₄	<i>Pc2₁n</i>	6.346(1)	10.555(2)	12.776(2)	855.76(25)	[110]
KAlFPO ₄	<i>Pn2₁a</i>	12.522(4)	10.149(4)	6.226(4)	791.24(65)	[111]
	<i>Pnna</i>	12.612(5)	10.172(3)	6.205(1)	796.03(41)	[112]
	<i>Pna2₁</i>	12.717(2)	6.3021(8)	10.431	835.98(23)	[113]
KGaFPO ₄	<i>Pna2₁</i>	13.687(4)	6.804(2)	11.248(2)	1047.5(5)	[28]
RbScFAsO ₄	<i>Pna2₁</i>	13.900(2)	6.9413(8)	11.219(2)	1082.4(2)	[28]
CsScFAsO ₄	<i>Pna2₁</i>	6.535(1)		10.841(2)	462.98(13)	[63]
KMg _{0.333} Nb _{0.667} OPO ₄	<i>P4₃22</i>	6.5322(6)		10.8595(13)	463.37(8)	—*
KNi _{0.333} Nb _{0.667} OPO ₄	<i>P4₃22</i>	6.5564(4)		10.8579(9)	466.74(6)	[114]
KCo _{0.33} Nb _{0.67} OPO ₄	<i>P4₃</i>	6.56530(10)		10.8311(3)	466.855(16)	[114]
KMn _{0.33} Nb _{0.67} OPO ₄	<i>P4₁</i>	6.5618(5)		10.9501(17)	471.48(9)	—*
KIn _{0.5} Nb _{0.5} OPO ₄	<i>P4₃</i>	12.933(1)	6.4713(3)	10.7273(6)	897.8(1)	[115]
KV _{0.5} Nb _{0.5} OPO ₄	<i>Pna2₁</i>	10.705(3)	12.9675(13)	6.4638(7)	897.3(3)	[116]
KFe _{0.5} Nb _{0.5} OPO ₄	<i>Pnan</i>	10.672(2)	12.849(3)	6.4635(13)	886.3(3)	[116]
KCr _{0.5} Nb _{0.5} OPO ₄	<i>Pnan</i>	9.141(2)	9.160(2)	10.736(4)	898.89(47)	[117]
KMg _{0.5} W _{0.5} OPO ₄ **	<i>P1</i>	9.161(1)		10.678(2)	896.14(22)	[63]
KNi _{0.5} W _{0.5} OPO ₄	<i>P4₁2₁2</i>	13.273(2)	6.633(1)	10.740(2)	945.55(27)	[118]
KSbOGeO ₄	<i>Pnan</i>	13.432(4)	6.712(2)	10.702(3)	964.85(49)	[118]
RbSbOGeO ₄	<i>Pnan</i>	13.3603(0)	6.668(0)	10.7647(0)	958.98(0)	[119]
TlSbOGeO ₄	<i>Pnan</i>	13.3727(0)	6.6779(0)	10.7684(0)	961.63(0)	[119]
TlSbOGeO ₄	<i>Pnan</i>	13.359(2)	6.668(1)	10.758(1)	958.30(22)	[120]
TlSbOGeO ₄	<i>Pnan</i>	13.355(3)	6.666(2)	10.754(2)	957.37(40)	[68]
TlSbOGeO ₄	<i>Pnan</i>	13.331(2)	6.659(1)	10.740(2)	953.40(27)	[121]
KTaOGeO ₄	<i>Pnan</i>	13.4452(0)	6.691(0)	10.9871(0)	988.43(1)	[119]

Склад	Пр.гр.	Параметри кристалічної ґратки				За даними
		<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	
KSbOSiO ₄	<i>Pnan</i>	13.035(3)	6.503(1)	10.609(2)	899.29(30)	[118]
AgSbOSiO ₄	<i>Pnan</i>	12.781(4)	6.307(2)	10.754(3)	866.88(46)	[122]
AgSbOSiO ₄	<i>Pnan</i>	12.720(4)	6.305(2)	10.728(2)	860.38(42)	[123]
AgSbOSiO ₄	<i>Pnan</i>	12.769(3)	6.299(3)	10.725(5)	862.63(61)	[123]

* Неопубліковані дані; ** $\alpha = 90.28(2)^\circ$, $\beta = 90.52(2)^\circ$, $\gamma = 90.11(2)^\circ$.

для кристалів трьох складів були виміряні інтенсивності генерації вторинної гармоніки, що відповідала довжині хвилі 530 нм та була генерована когерентним випромінюванням — 1064 нм. На основі отриманих результатів і теоретичних розрахунків зроблено висновок, що аномально високі значення NLO-характеристики пов'язані в першу чергу з наявністю в структурі значно скороченого зв'язку Ti—O (близько 1.73 Å). В подальшому кількість робіт, присвячених дослідженню NLO-властивостей сполук сімейства КТР, стрімко зросла. В 80-х роках для допованих кристалів КТР були показані різноманітні можливості генерації вторинних гармонік у залежності від довжини хвилі первинного випромінювання лазерів різних типів. Так, при опроміненні кристалів КТР змішаним випромінюванням (λ 1064 та 809 нм) як результат вторинної генерації отримано випромінювання синьої частини спектру [125]. Сьогодні синє когерентне випромінювання одержано від багатьох кристалів КТР, наприклад, у випадку їх допущання церієм (первинне опромінення з λ 1320 та 660 нм, отримана гармоніка — 440 нм) [126]. Також інтенсивно продовжують досліджувати NLO-характеристики кристалів сімейства КТР, що пов'язані з процесами генерації вторинних гармонік зеленої частини спектру (λ 500—510 нм) [127]. Серед останніх публікацій, що присвячені дослідженню генерації вторинних гармонік та вивченню доменної будови кристалів КТР та РТР, необхідно також згадати цикл робіт шведських науковців [128—140]. У дисертаційних роботах [141, 142] поєднані основні результати даних досліджень та показані шляхи вдосконалення нелінійно-оптичних модулаторів на основі КТР для сучасних оптичних приладів.

Хоча на сьогодні використання NLO-матеріалів на основі КТР є широкомасштабним, проблема щодо отримання кристалів зі стабільними оптичними характеристиками залишається виріше-

ною лише частково. Це зумовлено суттєвими відмінностями електрооптичних характеристик кристалів, які вирощено різними методами або за різних умов. Останнім часом було показано, що дана проблема пов'язана з мікроструктурою та дефектами, які виникають у ході росту монокристалу. Так, у роботі [143] розглянуто оптичні характеристики кристалів КТР, які вирощені методом TSSG у розчинах-розплавах системи K₂O—P₂O₅—TiO₂ за різних співвідношень К/Р (від 1.15 до 2.0) та у різних температурних інтервалах. При цьому було встановлено ряд кореляцій між оптичною однорідністю, морфологією кристалів, стехіометрією складу та принципами формування дефектів у структурі КТР. Оптичне тестування кристалів показало, що в залежності від умов отримання вони можуть бути використані для модулаторів лазерного випромінювання у різних типах приладів. Так, високоомні кристали, вирощені при високих температурах та значному вмісті калію у розчині-розплаві, можуть повністю конкурувати з „гідротермальним” КТР у високопотужних подвоювачах частот. Натомість, кристали, що отримані із „бідних” калієм розплавів, мають переваги при використанні у низькопотужних приладах.

Застосування кристалів КТР як нелінійних елементів для генерації вторинних та змішаних гармонік лазерного випромінювання не обмежує інтерес до інших перспектив використання даного матеріалу. Іншими цікавими аспектами є сегнетоелектричні та піроелектричні властивості, висока оптична стійкість та йонна провідність [13, 16, 144—147]. Вплив ізоморфного заміщення на області існування сегнетоелектричного стану для кристалів сімейства КТР однозначно було встановлено діелектричними та оптичними методами [124], а піроелектричні властивості КTiOPO₄ в області температур 4—300 К розглянуто у роботі [148].

Дослідження реальних кристалів показало, що температури фазових переходів можуть змінюватися у широких рамках, що є неявною функцією концентрації і природи різноманітних структурних дефектів. Отже, виявлення відповідних закономірностей окреслює перспективи практичного застосування матеріалів на основі кристалічних матриць типу КТР.

Перспективи подальшого створення нелінійно-оптичних матеріалів на основі кристалічних матриць типу КТР. Підсумовуючи аналіз особливостей архітектури кристалічних ґраток та можливих типів заміщень кристалографічних позицій атомів у КТР і споріднених сполук, які досліджено за останні 15 років, слід зазначити: взаємозв'язок склад—структура передбачає існування нових оксидних сполук — аналогів КТР. Цілеспрямований пошук таких сполук можливий при використанні різних типів заміщення кристалографічних позицій у структурній моделі КТР, яка нижче пропонується авторами.

Структурну модель КТР з точки зору кристалографічних позицій відображає формула AM_2YO_4 , що відповідає наступним елементам: октаедри MY_2O_4 , які поєднано через спільні вершини у нескінченні ланцюжки (M — метали II–VII періодів; Y — місткові атоми кисню чи фтору у ланцюжку $-M-Y-M-Y-$); XO_4 -тетраедри (X — елементи III–VII періодів), що об'єднують через спільні кисневі вершини чотири MY_2O_4 -октаедри (по два октаедри у сусідніх нескінченних ланцюжках); A — катіони-компенсатори або вакантні кристалографічні позиції, що знаходяться у порожнинах аніонної підґратки та впливають на її архітектуру (елементи I–III періодів).

Застосовувавши принципи гомо- та гетеровалентного заміщення до моделі AM_2YO_4 , можна побудувати діаграми складів для структурних аналогів КТР. Одним з прикладів такої діаграми, що відображає процеси гомовалентного заміщення та утворення вакансій у позиціях калію для КТР, наведено на рис. 4. Застосування даного підходу для конкретних випадків також передбачає вираховування співвідношення йонних радіусів і координаційних вимог для різних атомів-замісників та, відповідно, можливість прогнозування утворення безперервних чи обмежених рядів твердих розчинів на основі КТР, допованих сполук або перебудову кристалічної ґрат-

ки з формуванням споріднених чи інших кристалічних типів.

Проведений аналіз літературних даних показав, що переважна більшість отриманих та досліджених на сьогодні сполук обмежується тетраедром складу $KTiOPO_4-ATiOPO_4-KTiOXO_4-KMOP_4$ (рис. 4), а саме тверді розчини для розрізів: $KTiOPO_4-KTiOXO_4$ (X — As) [22, 98, 101, 102, 105, 106], $KTiOPO_4-ATiOPO_4$ (A — Li, Na, Rb, Tl, Ag) [14, 15, 17, 18, 22, 77, 82, 94–100] та $KTiOPO_4-KMOP_4$ (M — Ge, Sn, V, Zr, Ce) [5, 19, 44, 50, 51, 87–93, 149]. Для отриманих у цих системах кристалів нелінійно оптичні властивості можуть суттєво різнитися. Однак якісна оцінка показує, що найбільший вплив на дану характеристику, як слід було і очікувати, має заміщення позицій титану іншими чотиривалентними металами. При цьому в певних рамках заміщення інтенсивність генерації вторинної гармоніки лазерного випромінювання може як зростати [149], так і понижуватися [51]. Як згадувалося вище, суттєві зміни показників SHG для синього лазерного спектру також спостерігалися для ніобійвмісних кристалів КТР (оптимальний вміст ніобію в кристалах близько 7.5 % мол.) [1, 54–61], що на рис. 4 відповідає розрізу складів $KTiOPO_4-K_{1-X}(Y_{-4})P_{X(Y-4)}Ti_{1-X}M^{Y+}_XO_4$ (M — Nb, $Y=5$).

Таким чином, є підстави вважати, що першочерговим фактором, який дозволяє цілеспрямовано впливати на нелінійно-оптичні характеристики кристалів сімейства КТР, є реалізація процесу часткового заміщення позицій атомів титану іншим елементом або їх комбінаціями. Аналіз можливостей гетеровалентного або комбінованого заміщення позицій титану для КТР-матриці, у від-

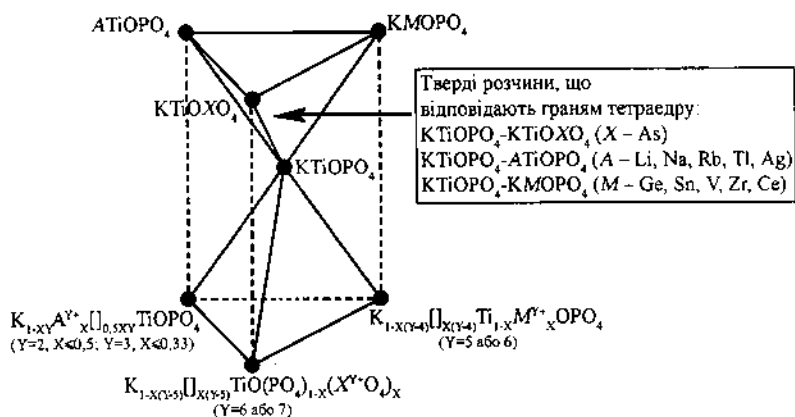


Рис. 4. Діаграма, що демонструє можливості щодо реалізації принципів гомовалентного заміщення (тетраедр складу $KTiOPO_4-ATiOPO_4-KTiOXO_4-KMOP_4$) та утворення вакансій у позиціях калію для КТР.

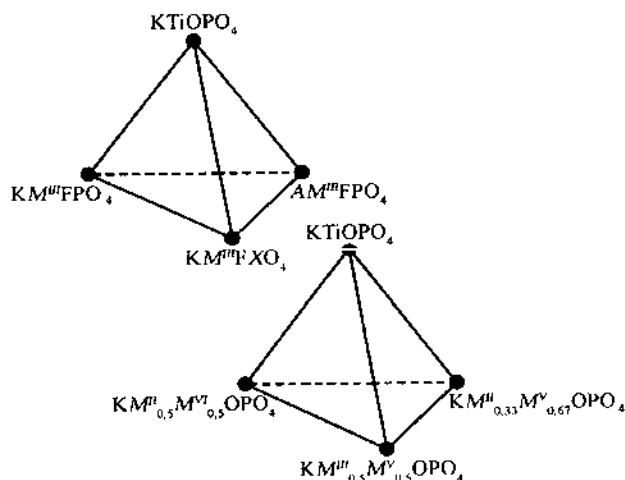


Рис. 5. Два тетраедри складів, які відображають варіанти утворення твердих розчинів на основі КТР для випадку гетеровалентного заміщення у структурній моделі AMXO_4 двох (фторвмісні сполуки) або однієї з позицій.

повідності зі структурною моделлю AMXO_4 дозволяє спрогнозувати існування нових сполук та твердих розчинів, які б володіли нелінійно-оптичними властивостями. Так, на сьогодні лише епізодично досліджені фторфосфати зі структурою КТР та тверді розчини, для яких титан заміщено гетеровалентною парою металів (табл. 2). Побудова тетраедрів складу для фторвмісних КТР-аналогів у координатах $\text{KTiOPO}_4\text{—KM}^{\text{III}}\text{FPO}_4\text{—AM}^{\text{III}}\text{FPO}_4\text{—KM}^{\text{III}}\text{FXO}_4$ (рис. 5) показує, що такі сполуки є лише індивідуальними, за виключенням $\text{K}(\text{Cr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})(\text{F}_{0.53}\text{O}_{0.47})\text{PO}_4$ [150]. Подібна ситуація спостерігається також для іншого тетраедру складу $\text{KTiOPO}_4\text{—KM}^{\text{III}}_{0.5}\text{M}^{\text{V}}_{0.5}\text{OPO}_4\text{—KM}^{\text{II}}_{0.33}\text{M}^{\text{V}}_{0.66}\text{OPO}_4\text{—KM}^{\text{II}}_{0.33}\text{M}^{\text{VI}}_{0.66}\text{OPO}_4$ (рис. 5), де відомі тверді розчини для розрізу $\text{KTiOPO}_4\text{—KV}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{OPO}_4$ [151].

Існування серед різних типів оксидних сполук (германатів, силікатів та ін.) КТР-аналогів відкриває ще один шлях до отримання різнозарядних змішаноаніонних каркасних матриць з нелінійно-оптичними властивостями. Такий шлях передбачає застосування комбінованих типів заміщення. Так, за останні роки на прикладі фосфато-молібдатів були показані можливості заміщення за принципом $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{MoO}_4^{2-}$ з одержанням як твердих розчинів на основі відомих фосфатних матриць [152], так і нових структурних типів [153, 154]. Відповідно, це ставить перед дослідниками у даній галузі нові завдання — отримання та оптимізацію техніки вирощування ізо-

морфно заміщених сполук сімейства КТР певних складів та всебічне дослідження їх електрофізичних та нелінійно-оптичних властивостей.

На завершення слід відмітити, що перспективи створення нових нелінійно-оптичних матеріалів на основі кристалічних матриць типу КТР та їх аналогів полягають у встановленні закономірностей між процесами якісного і кількісного заміщення кристалографічних позицій та їх вплив на NLO-характеристики. Зважаючи на обмеженість реалізації меж та можливостей такого заміщення у рамках нецентросиметричної просторової групи, виникає потреба у створенні моделі як впливу замісників різної природи, так і процесів масопереносу в розчинах-розплавах на нелінійно-оптичні та електрофізичні властивості реальних кристалів. Подальшого вирішення чекають питання взаємозв'язку та залежності склад — будова — властивості монокристалічних матриць оксидної природи на основі КТР та їх фторвмісних аналогів.

РЕЗЮМЕ. Рассмотрены методы получения и выращивания кристаллов нелинейно-оптического лазерного материала КТР (KTiOPO_4) и его структурных аналогов. Описываются известные на сегодня гомо- и гетеровалентно замещенные оксидные соединения, по структурному признаку относящиеся к КТР-семейству и приведены их основные кристаллографические характеристики. На основе предложенной структурной модели определены дальнейшие перспективы создания нелинейно-оптических материалов на основе кристаллических матриц типа КТР.

SUMMARY. This paper reviews the preparation and growth of KTiOPO_4 (KTP) nonlinear optical crystals and its structural analogue. KTP-related compounds are described and structurally characterized. On the basis of proposed structure model the perspectives for creation KTP-related non-linear optical materials are considered.

1. Wang J., Wei J., Liu Y. et al. // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. -2000. -40. -P. 3—15.
2. Xue Q. H., Zheng Q., Bu Y. K. et al. // Optics Letters. -2006. -31. -P. 1070—1072.
3. Yanovskii V.K., Voronkova V.I. // Phys. stat. sol. (a). -1986. -93. -P. 665—668.
4. Слободяник Н.С. Дис. ... докт. хим. наук. -Киев, 1986.
5. Нагорний П.Г. Дис. ... докт. хим. наук. -Киев, 1998.
6. Стусь Н.В. Дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1991.
7. Stucky G.D., Phillips M.L.F., Gier T.E. // Chem. Mater. -1989. -1, № 5. -P. 492—509.
8. Bierlein J.D., Vanherseele H. // J. Opt. Soc. Amer. B. -1989. -6. -P. 622—633.

9. Nordberg J., Svensson G., Bolt R.J. // J. Crystal Growth. -2001. -**224**. -P. 256—268.
10. Roth M., Angert N., Tseitlin M. et al. // Optical Materials. -2004. -**26**. -P. 465—470.
11. Non-Linear Optical Materials and Applications // BCC Research. -2005. -August.
12. Market for Non-Linear Optical Materials to Grow at Rate of over 90 Percent Per Year Between 2000 and 2005 – sales forecast – Brief Article – Statistical Data Included // Fiber Optics Business. -2000. -Nov. 15.
13. Zumsteg F.G., Bierlein J.P., Gie T.E. // J. Appl. Phys. -1976. -**47**, № 11. -P. 4980—4985.
14. Воронкова В.И., Шубенцова Е.С., Яновский В.К. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1990. -**26**, № 1. -С. 143—145.
15. Ли Д.Ю., Сорокина Н.И., Воронкова В.И. и др. // Кристаллография. -1997. -**42**, № 2. -С. 255—263.
16. Богомолов А.А., Грешишкин Р.М., Сергеев О.Н. и др. // Там же. -1997. -**42**, № 3. -С. 478—480.
17. Jannin M., Kolinsky C., Godefroy G. et al. // Eur. J. Solid state and Inorg. Chem. -1996. -**33**, № 7. -P. 607—621.
18. Сорокина Н.И., Воронкова В.И., Яновский В.К. и др. // Кристаллография. -1997. -**42**, № 1. -С. 47—53.
19. Thomas P.A., Glaser A.M., Watts B.E. // Acta crystallogr. Sec. B. -1990. -**46**. -P. 333—343.
20. Norberg S.T., Gustafsson J.B.-E. // Acta crystallogr. Sec. B. -2003. -**56**. -P. 588—595.
21. Sole R., Nikolov V., Vilalta A. et al. // J. Crystal Growth. -2002. -**237-239**. -P. 602—607.
22. Thomas P.A., Mayo S.C., Watts B.E. // Acta Crystallogr., Sect. B -1992. -**48**. -P. 401—407.
23. Нагорный П.Г., Капишук А.А., Стусь Н.В. и др. // Журн. неорган. химии. -1991. -**36**, вып.11. -С. 2766—2768.
24. Нагорный П.Г., Капишук А.А., Стусь Н.В., Слободяник Н.С. // Там же. -1989. -**34**, вып.12. -С. 3030—3032.
25. Tordjman I., Masse R., Guitel J.C. // Z. Kristallogr.(A). -1974. -**139**. -P. 103—115.
26. Слободяник Н.С., Корниенко З.И., Нагорный П.Г. // Укр. хим. журн. -1988. -**54**, № 11. -С. 1123—1126.
27. Белоконева Е.Л., Якубович В.К., Цирельсон В.Г., Урусов В.С. // Докл. АН СССР. -1990. -**310**. -С. 1129—1134.
28. William T., Harrison A., Phillips M.L.F. // Chem. Mater. -1999. -**11**, № 12. -P. 3555—3560.
29. Pat. 4231838 USA. -Publ. 04.11.80.
30. Слободяник Н.С., Бялковский Г.Д., Скопенко В.В. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1985. -№ 6. -С. 55—58.
31. Masse R., Grenjer P. // Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. -1971. -**94**, № 3. -P. 437—439.
32. Vartak B., Kwon Yong-II., Yeckel A., Derby J.J. // J. Crystal Growth -2000. -**210**. -P. 704—718.
33. Wang X., Yuan X., Li W. et al. // Ibid. -2002. -**237-239**. -P. 672—676.
34. Hu X.B., Liu H., Wang J.Y. et al. // J. Optical Materials. -2003. -**23**. -P. 369—372.
35. Bhaumik I., Ganesamoorthy S., Bhatt R. et al. // J. Crystal Grow. -2002. -**243**. -P. 522—525.
36. Pat. 4305778 USA. -Publ. 10.08.81.
37. Laudise R.A., Cave R.J., Caporaso A.J. // J. Crystal Growth -1986. -**74**. -P. 275—280.
38. Laudise R.A., Sunder W.A., Belt R.F., Gashorov G. // Ibid. -1990. -**102**. -P. 427—433.
39. Shou-quan J., Mong-da N., Jin-ge T. et al. // Ibid. -1986. -**79**. -P. 970—973.
40. Скопенко В.В., Слободяник Н.С., Нагорный П.Г. и др. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1985. -№ 11. -С. 55—58.
41. Слободяник Н.С., Нагорный П.Г., Корниенко З.И. // Укр. хим. журн. -1989. -**55**, № 5. -С. 455—458.
42. Espina A., Trobagjo C., Khainakov S.A., Garsia J.R. // Mater. Res. Bull. -2002. -**37**. -P. 1381—1392.
43. Авдеевская К.А., Тананаев И.В., Миронова В.С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1965. -**1**, № 6. -С. 894—897.
44. Воронкова В.И., Яновский В.К., Сорокина Н.И. и др. // Кристаллография. -1993. -**38**, № 5. -С. 147—151.
45. Sole R., Nicolov V., Koseva I. // Chem. Mater. -1997. -**9**, № 12. -P. 2745—2749.
46. Daskalova N., Gentsheva G., Velichkov S. // Spectrochim. Acta. Pt B. -2002. -P. 1351—1359.
47. Zaldo C., Martin M.J., Diaz F. // Mater. Lett. -2000. -**45**. -P. 107—110.
48. Kling A., Rico M., Zaldo C. et al. // Nuclear Instr. and Methods in Phys. Res. B. -2004. -**218**. -P. 271—276.
49. Буташии А.В., Милль Б.В., Мосунов А.В., Стефанович С.Ю. // Журн. неорган. химии. -1994. -**39**, № 9. -С. 1433—1437.
50. Сорокина Н.И., Воронкова В.И., Яновский В.К. и др. // Кристаллография. -1995. -**40**, № 4. -С. 688—691.
51. Сорокина Н.И., Воронкова В.И., Яновский В.К. и др. // Там же. -1996. -**41**, № 3. -С. 457—460.
52. Zhang D.Y., Shen H.Y., Liu W. et al. // J. Crystal Growth. -2000. -**218**. -P. 98—102.
53. Cheng L.T., Cheng L.K., Harlow R.L., Bierlein J.D. // Appl. Phys. Lett. -1994. -**64**, № 2. -P. 155—157.
54. Zhang D.Y., Liu W., Chen W.Z. et al. // Acta Opt. Sin. -1999. -**19**, № 8 -P. 1134—1136.
55. Zhang D.Y., Shen H.Y., Liu W. et al. // Opt. Commun. -1999. -**168**. -P. 111—115.
56. Zhang D.Y., Shen H.Y., Liu W. et al. // J. Appl. Phys. -1999. -**7**. -P. 3516—3518.
57. Zhang D.Y., Shen H.Y., Liu W. et al. // J. Quantum Electron. -1999. -**35**, № 10. -P. 1447—1450.
58. Liu W., Shen H.Y., Zhang G.F. et al. // Optics Commun. -2000. -**185**. -P. 191—196.
59. Zhang D.Y., Shen H.Y., Liu W. et al. // Optical Mater. -2000. -**15**. -P. 99—102.
60. Zhang G., Zhang D., Shen H. et al. // Optics Commun. -2004. -**241**. -P. 503—506.
61. Koseva I., Nikolov V., Peshev P. // J. Alloys Compd. -2003. -**353**. -L1—L4.
62. Затовский И.В., Бабарик А.А., Слободяник Н.С. // Журн. прикл. химии. -2006. -**79**, № 11. -P. 1785—1788.
63. McCarron E.M.III, Calabrese J.C., Gier T.E. // J. Solid State Chem. -1993. -**102**, № 2. -P. 354—361.
64. Peuchert U., Bohaty L., Froehlich R. // Acta Crystallogr. Sec. C. -1995. -**51**. -P. 1719—1721.
65. Cheng L.K., Bierlein J.D., Ballman A.A. // J. Crystal Growth. -1991. -**110**. -P. 697—703.

66. Белоконева Е.Л., Миль Б.В., Бутащин А.В. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1991. -**27**, № 8. -С. 1708—1713.
67. Crosnier M.-P., Guyomard D., Verbaere A., Piffard Y. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. -1990. -**27**. -Р. 845—854.
68. Белоконева Е.Л., Миль Б.В. // Журн. неорган. химии. -1992. -**37**. -С. 252—256.
69. Белоконева Е.Л., Миль Б.В. // Там же. -1992. -**37**. -С. 998—1003.
70. Norberg S.T., Svensson G., Albertsson J. // Acta Crystallogr. Sec. C. -2001. -**57**. -Р. 510—512.
71. Malcherek T. // Acta Crystallogr. Sec. B. -2002. -**58**. -Р. 607—612.
72. Миль Б.В., Бутащин А.В., Стефанович С.Ю. // Журн. неорган. химии. -1993. -**38**. -С. 947—949.
73. Norberg S.T., Ishizawa N. // Acta Crystallogr. Sec. C. -2005. -**61**. -i99—i102.
74. Гейфман И.Н., Фурманова Н.Г., Нагорный П.Г. и др. // Кристаллография. -1993. -**38**. -С. 88—94.
75. Robertson A., Fletcher J.G., Skakle J.M.S., West A.R. // J. Solid State Chem. -1994. -**109**. -Р. 53—59.
76. Нагорный П.Г., Капишук А.А., Стусь Н.В., Слободяник Н.С. // Журн. неорган. химии. -1991. -**36**. -С. 2766—2769.
77. Phillips M.L.F., Harrison W.T.A., Stucky G.D. et al. // Chem. Mater. -1992. -**4**, № 1. -Р. 222—233.
78. Нагорный П.Г., Капишук А.А., Стусь Н.В., Слободяник Н.С. // Кристаллография. -1990. -**35**. -С. 634—637.
79. Волошина И.В., Герр Р.Г., Антипин М.Ю. и др. // Там же. -1985. -**30**. -С. 668—676.
80. Белоконева Е.Л., Словохотова О.Л., Антипин М.Ю. и др. // Докл. АН СССР. -1992. -**322**. -С. 520—524.
81. Hansen N.K., Protas J., Marnier G. // Acta Crystallogr. Sec. B. -1991. -**47**. -Р. 660—672.
82. Dahaoui S., Hansen N.K., Menaert B. // Acta Crystallogr. Sec. C. -1997. -**53**. -Р. 1173—1176.
83. Allan D.R., Nemes R.J. // J. Phys.: Condens. Matter. -1992. -**4**. -L395—L398.
84. Allan D.R., Nemes R.J. // Ibid. -1996. -**8**. -Р. 2337—2363.
85. Kaduk J.A., Jarman R.H. // Z. Kristallogr. -1993. -**204**. -Р. 285, 286.
86. Ляхов А.С., Селевич А.Ф., Веренич А.И. // Журн. неорган. химии. -1993. -**38**. -С. 1121—1124.
87. Benhamada L., Grandin A., Borel M.M. et al. // Acta Crystallogr. Sec. C. -1991. -**47**. -Р. 1138—1141.
88. Phillips M.L.F., Harrison W.T.A., Gier T.E. et al. // Inorg. Chem. -1990. -**29**. -Р. 2158—2163.
89. Скопенко В.В., Слободяник Н.С., Стусь Н.В., Нагорный П.Г. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1990. -№ 10. -С. 54—56.
90. Лю Вэнь, Сорокина Н.И., Воронкова В.И. и др. // Кристаллография. -2000. -**45**. -С. 429—431.
91. Crennell S.J., Owen J.J., Cheetham A.K. et al. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. -1991. -**28**. -Р. 397—407.
92. Кротова О.Д., Сорокина Н.И., Верин И.А. и др. // Кристаллография. -2003. -**48**. -С. 992—999.
93. Phillips M.L.F., Harrison W.T.A., Stucky G.D. // Inorg. Chem. -1990. -**29**. -Р. 3245—3247.
94. Harrison W.T.A., Phillips M.L.F., Stucky G.D. // Chem. Mater. -1997. -**9**. -Р. 1138—1144.
95. Crenell S.J., Owen J.J., Grey C.P. et al. // J. Mater. Chem. -1991. -**1**. -Р. 113—119.
96. Crennell S.J., Morris R.E., Cheetham A.K., Jarman R.H. // Chem. Mater. -1992. -**4**. -Р. 82—88.
97. Thomas P.A., Duhlev R., Teat S.J.A. // Acta Crystallogr. Sec. B. -1994. -**50**. -Р. 538—543.
98. Harrison W.T.A., Phillips M.L.F., Stucky G.D. // Z. Kristallogr. -1995. -**210**. -Р. 295—297.
99. Crennell S.J., Cheetham A.K., Kaduk J.A., Jarman R.H. // J. Mater. Chem. -1991. -**1**. -Р. 297, 298.
100. Воронкова В.И. // Кристаллография. -1994. -**39**. -С. 430—433.
101. Mayo S.C., Thomas P.A., Teat S.J. et al. // Acta Crystallogr. Sec. B. -1994. -**50**. -Р. 655—662.
102. Northrup P.A., Parise J.B., Cheng L.K. et al. // Chem. Mater. -1994. -**6**. -Р. 434—440.
103. Almgren J., Streltsov V.A., Sobolev A.N., Albertsson J. // Acta Crystallogr. Sec. B. -1999. -**55**. -Р. 712—720.
104. Protas J., Marnier G., Boulanger B., Menaert B. // Acta Crystallogr. Sec. C. -1989. -**45**. -Р. 1123—1125.
105. Abrabri M., Rafiq M., Larbot A., Durand J. // J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. -1995. -**92**. -Р. 104—119.
106. Crennell S.J., Cheetham A.K., Jarman R.H. et al. // J. Mater. Chem. -1992. -**2**. -Р. 383—386.
107. Crennell S.J., Cheetham A.K., Kaduk J.A., Jarman R.H. // Ibid. -1992. -**2**. -Р. 785—792.
108. Мартыненко Е.Н., Якубович О.В., Симонов М.А., Велов Н.В. // Докл. АН СССР. -1979. -**264**. -С. 875—878.
109. Белоконева Е.Л., Якубович О.В., Цирельсон В.Г., Урусов В.С. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы -1990. -**26**, № 3. -С. 595—601.
110. Слободяник М.С., Нагорный П.Г., Корниенко З.И., Капишук А.А. // Журн. неорган. химии -1991. -**36**. -С. 1390—1392.
111. Словохотова О.Л., Илюшин Н.С., Триодина Н.С. и др. // Журн. структур. химии. -1991. -**32**, № 2. -С. 103—109.
112. Kirkby S.J., Lough A.J., Ozin G.A. // Z. Kristallogr. -1996. -**210**. -Р. 956.
113. Harrison W.T.A., Phillips M.L.F., Stucky G.D. // Chem. Mater. -1995. -**7**. -Р. 1849—1856.
114. Babaryk A.A., Zatonvsky I.V., Baumer V.N. et al. // J. Solid State Chem. -2007. -**180**. -Р. 1990—1997.
115. Rangan K.K., Verbaere A., Gopalakrishnan J. // Mater. Res. Bull. -1998. -**33**. -Р. 395—399.
116. Babaryk A.A., Zatonvsky I.V., Baumer V.N. et al. // Acta Crystallogr. Sec. C. -2006. -**62**. -i91—i93.
117. Peuchert U., Bohaty L., Schreuer J. // Acta Crystallogr. Sec. C. -1997. -**53**. -Р. 11—14.
118. Favard J-F., Verbaere A., Piffard Y., Tournoux M. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. -1994. -**31**. -Р. 995—1008.
119. Belokoneva E.L., Knight K.S., David W.I.F., Mill B.V. // J. Phys.: Condens. Matter. -1997. -**9**. -Р. 3833—3851.
120. Белоконева Е.Л., Долгушин Ф.М., Антипин М.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. -1993. -**38**. -С. 631—636.
121. Белоконева Е.Л., Долгушин Ф.М., Антипин М.Ю. и др. // Там же. -1994. -**39**. -С. 1080—1086.

122. Белоконева Е.Л., Милль Б.В. // Там же. -1994. -**39**. -С. 363—369.
123. Белоконева Е.Л., Милль Б.В. // Там же. -1996. -**41**. -С. 739—746.
124. Satyanarayan M.N., Deepthy A.N., Bhat H.L. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. -1999. -**24**. -P. 103—189.
125. Baumert J.C., Schellenberg F.M., Lenth W. et al. // Appl. Phys. Lett. -1987. -**51**. -P. 2192—2194.
126. Zhang J., Wang J., Ge B. et al. // J. Crystal Growth. -2004. -**267**. -P. 517—521.
127. Jaque D., Romero J.J., Huang Y., Luo Z.D. // Appl. Optics. -2002. -**41**. -P. 6394—6398.
128. Fragemann A., Pasiskevicius V., Laurell F. // Opt. Lett. -2005. -**30**. -P. 2296—2298.
129. Fragemann A., Pasiskevicius V., Laurell F. // Opt. Expr. -2005. -**13**. -P. 6482—6489.
130. Fragemann A., Pasiskevicius V., Karlsson G., Laurell F. // Ibid. -2003. -**11**. -P. 1297—1302.
131. Fragemann A., Pasiskevicius V., Laurell F. // Appl. Phys. Lett. -2004. -**85**. -P. 375—377.
132. Fragemann A., Pasiskevicius V., Nordborg J. et al. // Ibid. -2003. -**83**. -P. 3090—3092.
133. Petrov V., Noack F., Rotermund F. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. -2003. -**42**. -L1327—L1329.
134. Pasiskevicius V., Fragemann A., Laurell F. et al. // Appl. Phys. Lett. -2003. -**82**. -P. 325—327.
135. Canalias C., Pasiskevicius V., Fragemann A., Laurell F. // Ibid. -2003. -**83**. -P. 734—736.
136. Pelton M., Marsden P., Ljunggren D. et al. // Opt. Expr. -2004. -**12**. -P. 3573—3580.
137. Wittborn J., Canalias C., Rao K.V. et al. // Appl. Phys. Lett. -2002. -**80**. -P. 1622—1624.
138. Canalias C., Hirohashi J., Pasiskevicius V., Laurell F. // J. Appl. Phys. -2005. -**97**. -P. 124105.
139. Canalias C., Pasiskevicius V., Clemens R., Laurell F. // Appl. Phys. Lett. -2003. -**82**. -P. 4233—4235.
140. Canalias C., Pasiskevicius V., Fokine M., Laurell F. // Ibid. -2005. -**86**. -P. 181105.
141. Canalias C. Doct. Thes. Laser Phys. and Quantum Optics Royal Inst. of Technology. -Stockholm, 2005.
142. Fragemann C. Doct. Thes. Laser Phys. and Quantum Optics Royal Inst. of Technology. -Stockholm, 2005.
143. Roth M., Angert N., Tseitlin M. et al. // Optical Materials -2001. -**16**. -P. 131—136.
144. Калесникас В.А., Павлова Н.И., Рез И.С., Григас И.П. // Литов. физ. сб. -1982. -**22**. -С. 87—90.
145. Яновский В.К., Воронкова В.И., Леонов А.П., Стефанович С.Ю. // Физика тв. тела. -1985. -**27**. -С. 2516—2119.
146. Леонов А.П., Воронкова В.И., Стефанович С.Ю., Яновский В.К. // Письма в ЖЭТФ. -1985. -**11**. -С. 85.
147. Jiang Q., Lovejoy A., Thomas P.A. et al. // Appl. Phys. -2000. -**33**. -P. 2831—2836.
148. Шалдин Ю.В., Матястик С., Рабаданов М.Х. и др. // Физика тв. тела. -2006. -**48**. -С. 858—863.
149. Воронкова В.И., Яновский В.К., Леонтьева И.Н. и др. // Неорган. материалы. -2004. -**40**, № 12. -С. 1505—1507.
150. Якубович О.В., Масса В., Демьянец Л.Н., Урусов В.С. // Докл. АН России. Сер. Физ. -1999. -**367**, № 6. -С. 753—759.
151. Gopalakrishnan J., Rangan K.K., Prasad B.R., Subramanian S.K. // J. Solid State Chem. -1994. -**111**. -P. 41—47.
152. Суханов М.В., Петьков В.И., Куражковская В.С., Еремин Н.Н. // Журн. неорган. химии. -2006. -**51**. -С. 773—779.
153. Ben Amara M., Dabbabi // Acta Crystallogr. Sec. C. -1987. -**43**. -P. 616—618.
154. Zatonvsky I.V., Terebilenko K.V., Slobodyanik N.S. et al. // J. Solid State Chem. -2006. -**179**. -P. 3565—3570.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 18.12.2007

УДК 548.736.4

С.Я. Пукас, Р. Черни, М.Б. Маняко, Р.Є. Гладішевський

НОВІ СПОЛУКИ В СИСТЕМІ Er—Ga—Si

У системі Er—Ga—Si синтезовано три нові тернарні сполуки. Методом рентгеноструктурного аналізу полікристалічних зразків визначено структуру сполуки $\text{ErGa}_{0.41-0.58}\text{Si}_{1.21-1.11}$ (варіант впорядкування ромбічного типу $\alpha\text{-GdSi}_2$, *Imma*, $a=0.39544(1)\text{--}0.39646(5)$, $b=0.40185(1)\text{--}0.40385(5)$, $c=1.33897(4)\text{--}1.3467(2)$ нм) та $\text{ErGa}_{1.48}\text{Si}_{0.52}$ (тетрагональна структура типу $\alpha\text{-ThSi}_2$, *I41/amd*, $a=0.40547(4)$, $c=1.4310(2)$ нм). Кристалічну структуру сполуки $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$ розшифровано методом монокристалу; вона належить до власного ромбічного типу (*C2cm*, $a=0.38290(10)$, $b=2.4791(8)$, $c=0.41998(13)$ нм). Цей структурний тип споріднений до типу $\text{Pr}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3$, однак характеризується розщепленням двох із п'яти положень атомів та іншим розподілом атомів *p*-елементів по правильним системам точок.

Вміст рідкісноземельного металу (*R*) у сполуках потрійних систем $R\text{—}\{\text{Al,Ga}\}\text{—}\{\text{Si,Ge}\}$ найчастіше становить 33.3 % ат. У кристалічних структурах цих сполук для атомів меншого розміру властива тригонально-призматична координація; призми, як правило, побудовані виключно з атомів *R*. Окремі із сполук характеризуються дефектністю по *p*-елементу, тому їхні склади зміщуються у бік більшого вмісту рідкісноземельного металу. Наприклад, структурний тип AlB_2 (символ Пірсона *hP3*, просторова група *P6/mmm* [1]) реалізується при вмісті 40 % ат. *R*. Тобто, положення атома В зайняте на 3/4 і склад сполуки відповідає формулі $\text{RM}_{1.5}$, де *M* — статистична суміш атомів елементів III та IV груп. На ізоконцентраті 40 % ат. *R* утворюються також інші тернарні сполуки, структури яких побудовані із фрагментів типу AlB_2 . Так, у системах $R\text{—Al—Si}$ [2–5]

знайдені силіциди з тетрагональною структурою типу Mo_2FeB_2 (*tP10*, *P4/mbm* [6]) та ромбічною структурою типу W_2CoB_2 (*oI10*, *Immm* [7]). Як видно з табл. 1, ці сполуки характерні лише для рідкісноземельних металів ітрієвої підгрупи, тоді як у системах $R\text{—Al—Ge}$ [8] сполуки подібного складу утворюються тільки з рідкісноземельними металами церієвої підгрупи та кристалізуються у ромбічному структурному типі $\text{Pr}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3$ (*oS20*, *Cmcm* [9]). Відомості про існування сполук із вмістом 40 % ат. *R* у системах $R\text{—Ga—}\{\text{Si,Ge}\}$ відсутні. Однак у системах $R\text{—Ga—Si}$ на ізоконцентраті 33 % ат. *R* існують сполуки, структури яких належать до близькоспоріднених типів $\alpha\text{-ThSi}_2$ (*tI12*, *I41/amd* [10]) та $\alpha\text{-GdSi}_2$ (*oI12*, *Imma* [11]). Як видно з табл. 1, більшість сполук утворюються з рідкісноземельними металами церієвої підгрупи [12–19]. Незначну кількість сполук із рідкіснозе-

Т а б л и ц я 1

Силіциди та германіди рідкісноземельних металів, алюмінію з вмістом 40 % ат. *R*, сполуки $R(\text{Ga,Si})_2$ та їхні структурні типи

Сполука	Структурний тип	La	Ge	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Y	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$\text{R}_2\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.5}$	Mo_2FeB_2								+	+	+	+	+	+	+	
R_2AlSi_2	W_2CoB_2								+			+	+	+		+
$\text{R}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3$	$\text{Pr}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3$		+	+	+	+										
$R(\text{Ga,Si})_2$	$\alpha\text{-ThSi}_2$	+	+	+	+	+		+	+		+					
$R(\text{Ga,Si})_{2-x}$	$\alpha\text{-GdSi}_2$				+	+			+							

* Робота виконана в рамках гранту Міністерства освіти та науки України № 0106U001300.

© С.Я. Пукас, Р. Черни, М.Б. Маняко, Р.Є. Гладішевський, 2007

мельними металами ітрієвої підгрупи, в певній мірі, можна пояснити відсутністю систематичних досліджень відповідних потрійних систем.

Метою цієї роботи був пошук тернарних сполук у системі Er—Ga—Si при 870 K в області між дисиліцидом і дигалідом ербію.

Для проведення дослідження нами синтезовано 5 подвійних і 15 потрійних сплавів. Зразки готували сплавленням шихти з компактних металів високої чистоти (Er — 99.82, Ga — 99.985, Si — 99.999 %) в електродуговій печі в атмосфері аргону під тиском ~50 кПа. Сплави гомогенізували у вакуумованих кварцевих ампулах при 870 K впродовж 720 год у печі Vulcan A-550 з автоматичним регулюванням температури $\pm 1\text{--}2$ K. Відпалені сплави гартували в холодній воді без попереднього розбивання ампул.

Рентгенівський фазовий аналіз здійснювали на основі дифрактограм, одержаних на дифрактометрі ДРОН-2.0 (проміння FeK α). Індексуння порошкограм проводили з використанням програм LATCON [20] і DICVOL [21] (визначення періодів ґратки) та POWDER CELL [22] (розрахунок теоретичних дифрактограм), а також баз даних TYPX [23] (стандартизовані дані структурних типів неорганічних сполук) і PAULING FILE [24] (структурні характеристики неорганічних сполук).

Визначення кристалічних структур проводили методом порошку та монокристалу. Для полікристалічних зразків були отримані масиви дифракційних даних на автоматичних дифрактометрах. Уточнення структурних параметрів здійснювали методом Рітвельда за допомогою програми DBWS [25]. Для зразка складу Er_{33.3}Ga₁₅Si_{51.7} було одержано масив даних на дифрактометрі HZG-4a (проміння CuK α) у діапазоні кутів $10 \leq 2\theta \leq 145^\circ$ з кроком 0.05° і часом сканування в точці 20 с, а для зразків Er_{28.5}Ga₄₃Si_{28.5}, Er_{33.3}Ga₂₀Si_{46.7}, Er_{33.3}Ga_{33.3}Si_{33.4}, Er_{33.3}Ga_{46.7}Si₂ та Er₄₀Ga₃₀Si₃₀ — на дифрактометрі ДРОН-2.0 (проміння FeK α) в діапазоні кутів $20 \leq 2\theta \leq 120^\circ$ з кроком 0.05° і часом сканування в точці 3 с.

Початкове дослідження монокристалу, віділеного зі сплаву складу Er_{33.3}Ga_{46.7}Si₂₀, здійснювали фотографічними методами Лауе та обертання (камера РКВ-86, проміння MoK α). Повне визначення кристалічної структури було проведено на основі масиву даних, отриманого на дифрактометрі STOE IPDS II (проміння MoK α), з використанням програми SHELX [26].

Рентгенівський фазовий аналіз полікристалічних зразків підтвердив існування при 870 K

бінарних силіцидів ErSi_{1.67}, ErSi та галідів ErGa₆, ErGa₂, ErGa, а також вказав на утворення двох тернарних сполук у досліджуваній області системи Er—Ga—Si. На дифракційній картині сплаву складу Er_{33.3}Ga₁₅Si_{51.7} спостерігаються відбиття, які не належать жодній бінарній сполуці (відомості про утворення тернарних сполук у досліджуваній системі відсутні). Модель структури нової сполуки Er(Ga,Si)_{2-x} була вибрана виходячи з того, що у споріднених системах відомі тернарні сполуки із структурами близькоспоріднених типів $\alpha\text{-ThSi}_2$ та $\alpha\text{-GdSi}_2$. В свою чергу, індексування дифракційних піків, проведене за допомогою програми DICVOL, вказало на ромбічну комірку. Таким чином, встановлено, що кристалічна структура нової сполуки належить до типу $\alpha\text{-GdSi}_2$. Результати структурних уточнень по дифракційних даних зразка Er_{33.3}Ga₁₅Si_{51.7} наведено в табл. 2; для опису профілю піків використано функцію псевдо-Войта. Координати атомів і коефіцієнти заповнення позицій, а також міжатомні відстані для сполуки із структурою типу $\alpha\text{-GdSi}_2$ подано в табл. 3 та 4. Для положення атома Er уточнено ізотропний параметр теплового коливання, тоді як для положень атомів Ga та Si його

Т а б л и ц я 2

Результати уточнення структури сполуки Er(Ga,Si)_{2-x}*

Фаза	ErGa _{0.41(2)} Si _{1.21(2)}
Просторова група	<i>Imma</i>
Параметри комірки, нм:	
<i>a</i>	0.39544(1)
<i>b</i>	0.40185(1)
<i>c</i>	1.33897(4)
Об'єм комірки <i>V</i> , нм ³	0.21278(1)
Кількість формульних одиниць <i>Z</i>	4
Густина <i>D_x</i> , г·см ⁻³	7.183
Фактор шкали <i>SF</i>	$0.150(1) \cdot 10^{-3}$
Параметр текстури <i>G</i> [напрям]	0.958(3) [001]
Кількість відбиттів	142
Фактор достовірності <i>R_B</i>	0.089
Нульове значення 2θ , град.	-0.009(2)
Параметри ширини піків <i>U</i> , <i>V</i> , <i>W</i>	0.060(4), -0.042(5), 0.023(1)
Параметр змішування η	0.59(1)
Параметр асиметрії піків <i>C_M</i>	-0.15(1)
Кількість уточнених параметрів	21
Фактор достовірності <i>R_p</i> , <i>R_{wp}</i>	0.037, 0.053
Фактор добротності <i>S</i>	0.72

* Сплав Er_{33.3}Ga₁₅Si_{51.7}, метод порошку, дифрактометр HZG-4a, проміння CuK α .

Т а б л и ц я 3

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів і коефіцієнти заповнення позицій у структурі сполуки $\text{ErGa}_{0.41}\text{Si}_{1.21}$ *

Атом	Координати атомів			$B_{\text{ізо}}, 10^{-2} \text{ нм}^2$	КЗП**
	x	y	z		
Er	0	1/4	0.6252(1)	0.27(3)	1.0
M	0	1/4	0.0509(3)	0.7	0.865
Si	0	1/4	0.2215(6)	0.7	0.760(9)

* Тип $\alpha\text{-GdSi}_2$, символ Пірсона *oI12*, просторова група *Imma*, $a=0.39544(1)$, $b=0.40185(1)$, $c=1.33897(4)$ нм, $Z=4$, $M=\text{Ga}_{0.523(9)}\text{Si}_{0.477(9)}$; правильна система точок (4c); ** КЗП — коефіцієнт заповнення позиції.

Т а б л и ц я 4

Міжатомні відстані в структурі сполуки $\text{ErGa}_{0.41}\text{Si}_{1.21}$

Атоми		δ , нм	Атоми		δ , нм
Er	—2 Si	0.2872(6)	M*	—1 Si	0.2284(9)
	—4 M	0.2989(1)		—2 M	0.2428(3)
	—2 M	0.3077(3)		—4 Er	0.2989(1)
	—4 Si	0.3100(3)	Si	—2 Er	0.3077(3)
	—2 Er	0.3883(2)		—2 Si	0.2119(4)
	—2 Er	0.3909(2)		—1 M	0.2284(9)
—2 Er	—2 Er	0.3954(0)		—2 Er	0.2872(6)
	—2 Er	0.4018(0)		—4 Er	0.3100(3)

* $M=\text{Ga}_{0.523(9)}\text{Si}_{0.477(9)}$.

було зафіксовано ($B_{\text{ізо}}=0.7 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^2$), але в цих випадках визначали коефіцієнти заповнення позицій. Розрахунки з розміщенням в обох положеннях атомів малого розміру виключно атомів Si вказали, що одне з них частково містить атоми з більшою кількістю електронів (тобто, атоми Ga), а друге — вакансії. Тому структурне уточнення було проведено з таким розподілом атомів Ga та Si: в першому положенні — статистична суміш

атомів обох елементів, у другому — лише атоми Si. Визначений коефіцієнт заповнення останньої позиції становить 0.760, що відповідає ~ 3 валентним електронам на атом. Таку ж концентрацію валентних електронів для першої позиції вдалося досягнути при значенні загального коефіцієнту заповнення 0.865: $(3 \cdot 0.523 + 4 \cdot 0.477) \cdot 0.865 \approx 3$. Таким чином, склад нової сполуки в сплаві $\text{Er}_{33.3}\text{Ga}_{15}\text{Si}_{51.7}$ відповідає формулі $\text{ErGa}_{0.41}\text{Si}_{1.21}$.

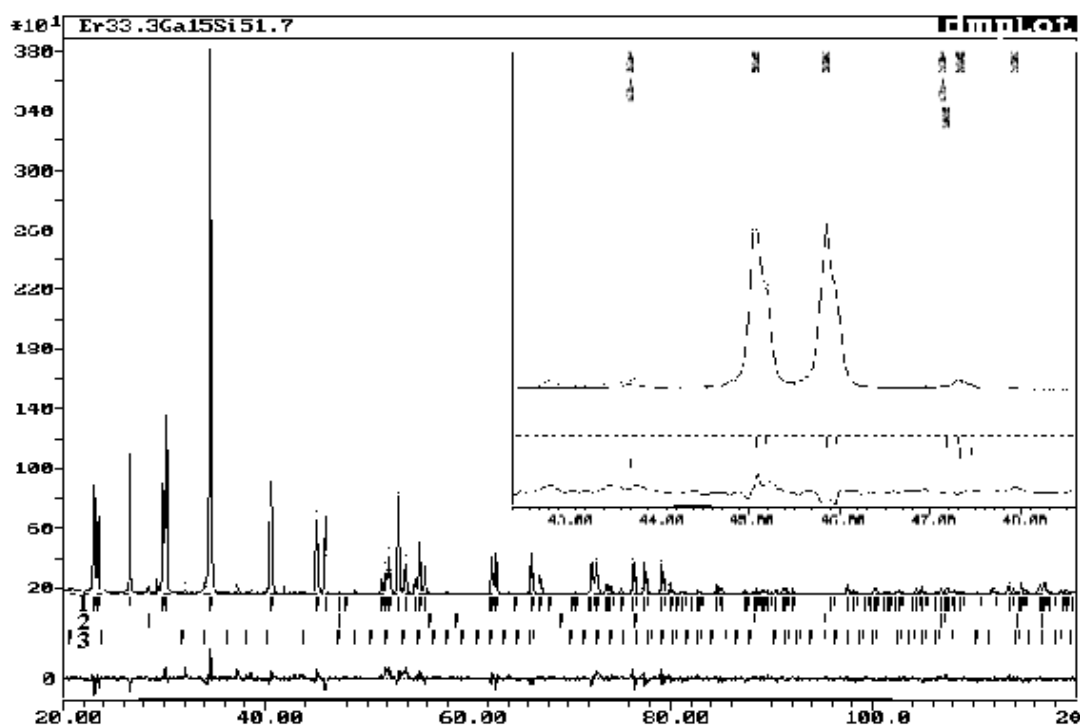


Рис. 1. Спостережувана (точки), розрахована (лінія) та різницева (внизу) дифрактограми зразка $\text{Er}_{33.3}\text{Ga}_{15}\text{Si}_{51.7}$; штрихи вказують положення піків для фаз $\text{ErGa}_{0.41}\text{Si}_{1.21}$ (1), Si (2) і Er_2O_3 (3). Вставка з областю кутів $43^\circ < 2\theta < 48^\circ$ ілюструє ромбічність структури ($a \neq b$).

Слід зазначити, що цей зразок виявився трифазним — окрім основної фази $\text{ErGa}_{0.41}\text{Si}_{1.21}$ (96 %) він містить ще сліди Si (2 %) та Er_2O_3 (2 %); склад зразка за рентгеноструктурним дослідженням — $\text{Er}_{36}\text{Ga}_{15}\text{Si}_{49}$. Графічний результат уточнення представлено на рис. 1.

Сполуку із структурою типу $\alpha\text{-GdSi}_2$ знайдено також у сплавах складів $\text{Er}_{33.3}\text{Ga}_{10}\text{Si}_{56.7}$, $\text{Er}_{33.3}\text{Ga}_{20}\text{Si}_{46.7}$ ($\text{ErGa}_{0.48}\text{Si}_{1.17}$ — 80 %, $\text{ErSi}_{1.5}$ — 18 %, Er_2O_3 — 2 %), $\text{Er}_{40}\text{Ga}_{30}\text{Si}_{30}$ та $\text{Er}_{28.5}\text{Ga}_{43}\text{Si}_{28.5}$. Проведене дослідження вказує на те, що ця сполука має область гомогенності, яка простягається від 10 до 22 % ат. Ga. При збільшенні вмісту Ga відбувається поступове заміщення атомів Si на атоми Ga, що супроводжується частковим заповненням вакансій тільки в одній правильній системі точок. Друга позиція атомів малого розміру містить лише Si і коефіцієнт її заповнення залишається незмінним ($\sim 3/4$).

Зразок $\text{Er}_{40}\text{Ga}_{30}\text{Si}_{30}$ виявився трифазним — окрім сполуки $\text{Er}(\text{Ga},\text{Si})_{2-x}$ (склад $\text{ErGa}_{0.58}\text{Si}_{1.11}$)

Т а б л и ц я 5

Результати уточнення структур індивідуальних фаз у сплаві $\text{Er}_{40}\text{Ga}_{30}\text{Si}_{30}$ *

Фаза	$\text{ErGa}_{0.58}\text{Si}_{1.11}$	$\text{ErGa}_{1.48}\text{Si}_{0.52}$
Вміст, % мас.	53(4)	44(6)
Просторова група	<i>Imma</i>	<i>I4₁/amd</i>
Параметри комірки, нм: <i>a</i>	0.39646(5)	0.40547(4)
<i>b</i>	0.40385(5)	—
<i>c</i>	1.3467(2)	1.4310(2)
Об'єм комірки <i>V</i> , нм ³	0.21563(5)	0.23527(4)
Кількість формульних одиниць <i>Z</i>	4	4
Густина D_x , г·см ⁻³	7.357	8.048
Фактор шкали <i>SF</i>	$0.730(6) \cdot 10^{-4}$	$0.463(7) \cdot 10^{-4}$
Параметр текстури <i>G</i> [напрям]	0.930(5) [001]	0.970(6) [001]
Кількість відбить	63	35
Фактор достовірності R_B	0.087	0.063
Нульове значення 2θ , град.	-0.091(7)	
Параметри ширини піків: <i>U, V, W</i>	0.20(6), 0.22(7), 0.02(2)	
Параметр змішування η	0.69(2)	
Параметр асиметрії піків S_M	-0.09(2)	
Кількість уточнених параметрів	25	
Фактор достовірності R_p, R_{wp}	0.063, 0.081	
Фактор добротності <i>S</i>	0.88	

* Метод порошку, дифрактометр ДРОН-2.0, проміння $\text{FeK}\alpha$.

Т а б л и ц я 6

Координати атомів у структурі сполуки $\text{ErGa}_{1.48}\text{Si}_{0.52}$ *

Атом	ПСТ	Координати атомів		
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Er	4 <i>a</i>	0	3/4	1/8
<i>M</i>	8 <i>e</i>	0	1/4	0.2923(3)

* Тип $\alpha\text{-ThSi}_2$, символ Пірсона *oI12*, просторова група *I4₁/amd*, $a=0.40547(4)$, $c=1.4310(2)$ нм, $Z=4$, $M=\text{Ga}_{0.74(2)}\text{Si}_{0.26(2)}$.

Т а б л и ц я 7

Міжатомні відстані в структурі сполуки $\text{ErGa}_{1.48}\text{Si}_{0.52}$ ($M = \text{Ga}_{0.74(2)}\text{Si}_{0.26(2)}$)

Атоми		δ , нм	Атоми		δ , нм
Er	-8 <i>M</i>	0.3102(2)	<i>M</i>	-2 <i>M</i>	0.2361(3)
	-4 <i>M</i>	0.3137(3)		-1 <i>M</i>	0.2367(6)
	-4 Er	0.4055(0)		-4 Er	0.3102(2)
	-4 Er	0.4112(0)		-2 Er	0.3137(3)

та слідов Er_2O_3 (4 %) він містить відбиття, які належать ще одній новій тернарній сполуці. Ця сполука також присутня у зразках складів $\text{Er}_{28.5}\text{Ga}_{43}\text{Si}_{28.5}$, $\text{Er}_{33.3}\text{Ga}_{33.3}\text{Si}_{33.4}$ та $\text{Er}_{33.3}\text{Ga}_{46.7}\text{Si}_{20}$.

Дифрактометричне дослідження полікристалічного зразка $\text{Er}_{40}\text{Ga}_{30}\text{Si}_{30}$ дозволило встановити структуру нової сполуки. Вона належить до структурного типу $\alpha\text{-ThSi}_2$ та доповнює ряд ізоструктурних сполук $R(\text{Ga},\text{Si})_2$ (див. табл. 1). Результати уточнення структур індивідуальних фаз у дослідженому сплаві наведено в табл. 5. Для опису профілю піків використано функцію псевдо-Войта. Координати атомів і міжатомні відстані в структурі типу $\alpha\text{-ThSi}_2$ представлено в табл. 6 та 7. Параметр теплового коливання для положення атомів малого розміру було зафіксовано, але уточнювали співвідношення Ga/Si при повній його зайнятості. Визначений склад сполуки — $\text{ErGa}_{1.48}\text{Si}_{0.52}$ а склад сплаву за структурним уточненням — $\text{Er}_{37}\text{Ga}_{33}\text{Si}_{30}$. Експериментальну та теоретичну порошкограми дослідженого зразка зображено на рис. 2.

У системі Er—Ga—Si нами виявлено ще одну тернарну сполуку — $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$, монокристал якої утворився у сплаві складу $\text{Er}_{33.3}\text{Ga}_{46.7}\text{Si}_{20}$. Слід зазначити, що на порошкограми цього зразка, який був відпалений при 870 К, відбиття вищезгаданої сполуки не спостерігається. Методом

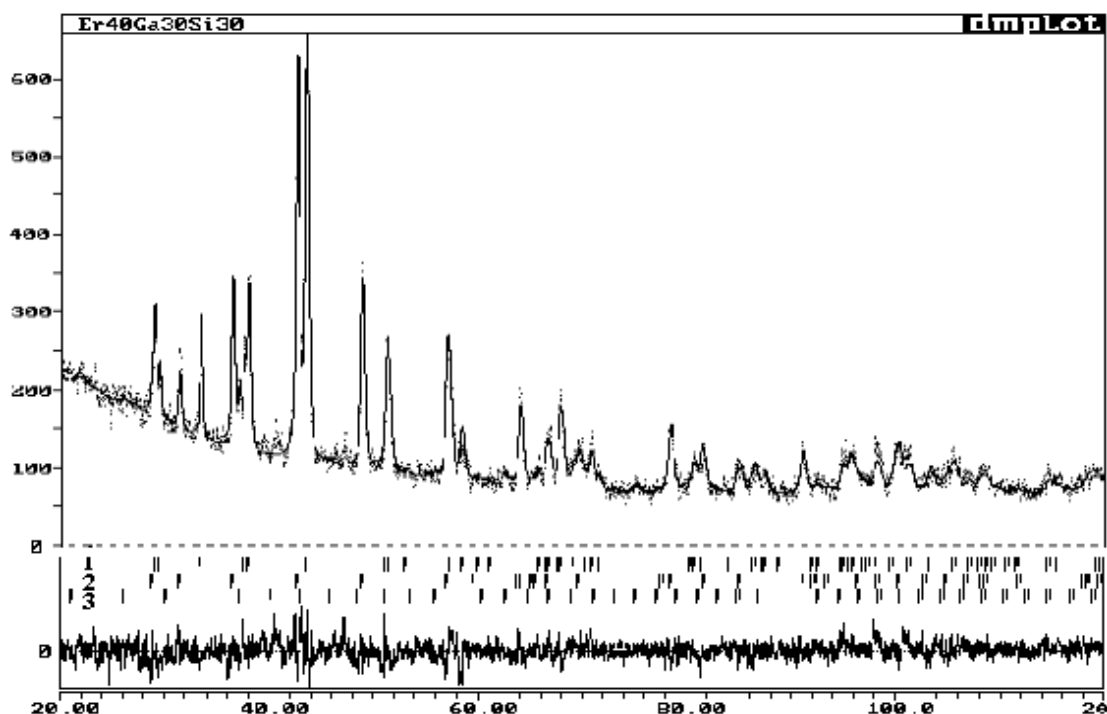


Рис. 2. Спостережувана (точки), розрахована (лінія) та різницева (внизу) дифрактограми зразка $\text{Er}_{40}\text{Ga}_{30}\text{Si}_{30}$; штрихи вказують положення піків для фаз $\text{ErGa}_{0.58}\text{Si}_{1.11}$ (1), $\text{ErGa}_{1.48}\text{Si}_{0.52}$ (2) та Er_2O_3 (3).

Т а б л и ц я 8

Експериментальні умови та результати дослідження кристалічної структури сполуки $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$

Просторова група		$C2cm$	Просторова група	$C2cm$
Параметри комірки, нм: a b c		0.38290(10)	Фактор достовірності усереднення R_{int}	0.0931
		2.4791(8)	Інтервал $h k l$	$0 \leq h \leq 5, 0 \leq k \leq 33, 0 \leq l \leq 5$
		0.41998(13)	Уточнення на основі F^2	
Об'єм комірки V , нм ³		0.3987(2)	Фактори достовірності R (для $F > 2\sigma(F)$)	0.0675 (0.0593)
Кількість формульних одиниць Z		4	wR	0.1473 (0.1438)
Густина D_X , г·см ⁻³		7.921	Фактор добротності S	1.176
Коефіцієнт абсорбції μ , мм ⁻¹		51.055	Кількість уточнених параметрів	39
Форма кристалу		Пластинка	Вагова схема	$w = 1/[(\sigma F_0)^2 + 284.5P]$, де $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Розміри кристалу, мм		0.010×0.086×0.100	Різницеву електронну густина	
Колір кристалу		Сірий з металічним блиском	$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e, Å)	5.50
Метод сканування		φ-обертання	$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e, Å)	-7.51
Кількість відбиттів:			Коефіцієнт екстинкції	0.0019(4)
заміряних		1656		
незалежних		521		
із $F > 2\sigma(F)$		451		

* Метод монокристалу, дифрактометр STOE IPDS II, проміння MoK_α .

рентгеноструктурного аналізу монокристалу встановлено, що тернарний силіцид $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$ кристалізується у структурному типі, спорідненому до типу $\text{Pr}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3$, який відомий лише для чотирьох

германідів (див. табл. 1). Експериментальні умови одержання та обробки масиву дифракційних даних і деталі уточнення структури подано в табл. 8. Координати атомів і коефіцієнти заповнення по-

зицій у структурах сполук $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$ та $\text{Pr}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3$ приведено в табл. 9 і 10, а параметри теплового коливання атомів у першій структурі — в

Т а б л и ц я 9

Координати атомів і коефіцієнти заповнення позицій у структурі сполуки $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$

Атом	x	y	z	КЗП
Er(1)	0.0113(14)	0.42084(8)	1/4	0.947(6)
Er(1')	0.044(12)	0.3772(17)	1/4	0.053(6)
Er(2)	0.0000	0.79632(8)	1/4	1.0
Ga(1)	0.048(5)	0.0229(3)	1/4	0.742(13)
Ga(1')	-0.005(17)	-0.0029(9)	1/4	0.258(13)
M(2)	0.013(8)	0.1181(4)	1/4	1.0
M(3)	0.014(8)	0.6780(5)	1/4	1.0

* Власний тип, символ Пірсона oS28-8, просторова група $C2cm$, $a=0.38290(10)$, $b=2.4791(8)$, $c=0.41998(13)$ нм, $Z=4$, $M(2)=\text{Ga}_{0.29(4)}\text{Si}_{0.71(4)}$, $M(3)=\text{Ga}_{0.07(4)}\text{Si}_{0.93(4)}$; ПСТ — 4с.

Т а б л и ц я 10

Координати атомів у структурі сполуки $\text{Pr}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3^*$

Атом	x	y	z
Pr(1)	0	0.42758	1/4
Pr(2)	0	0.79475	1/4
M(1)	0	0.02370	1/4
Al(2)	0	0.11809	1/4
Ge(3)	0	0.67423	1/4

* Власний тип, символ Пірсона oS20, просторова група $Cmcm$, $a=0.4161$, $b=2.6261$, $c=0.4373$ нм, $M=\text{Al}_{0.558}\text{Ge}_{0.442}$; ПСТ — 4с.

Т а б л и ц я 11

Еквівалентні та анізотропні параметри теплового коливання атомів (10^{-2} нм²) у структурі сполуки $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}^*$

Атом	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}
Er(1)/Er(1')	0.0145(6)	0.0103(10)	0.0222(11)	0.0109(8)	0.003(2)
Er(2)	0.0110(6)	0.0060(9)	0.0201(11)	0.0070(8)	0.000(2)
Ga(1)/Ga(1')	0.019(3)	0.043(8)	0.001(3)	0.014(3)	0.002(4)
M(2)	0.021(3)	0.017(5)	0.034(6)	0.012(4)	0.012(10)
M(3)	0.014(3)	0.004(5)	0.034(6)	0.004(4)	0.000(10)

* $M(2)=\text{Ga}_{0.29(4)}\text{Si}_{0.71(4)}$, $M(3)=\text{Ga}_{0.07(4)}\text{Si}_{0.93(4)}$; $U_{13}=0$, $U_{23}=0$.

табл. 11. Міжатомні відстані наведено в табл. 12; вони добре узгоджуються з атомними радіусами компонентів.

Т а б л и ц я 12

Окремі міжатомні відстані в структурі сполуки $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}^*$

Атоми	δ , нм	Атоми	δ , нм
Er(1) — 2 M(2)	0.300(2)	Er(2) — 2 Er(2)	0.3829(1)
— 2 M(2)	0.301(2)	— 2 Er(2)	0.4200(1)
— 2 Ga(1)	0.308(1)	Ga(1) — 1 M(2)	0.236(1)
— 1 Ga(1)	0.309(1)	— 2 Ga(1)	0.2388(7)
— 2 M(3)	0.3227(9)	— 2 Er(1)	0.308(1)
— 2 Ga(1)	0.325(2)	— 1 Er(1)	0.309(1)
— 1 Ga(1)	0.326(2)	— 2 Er(1)	0.325(2)
— 1 Er(2)	0.3610(4)	— 1 Er(1)	0.326(2)
— 1 Er(2)	0.3655(4)	M(2) — 1 Ga(1)	0.236(1)
— 2 Er(1)	0.3829(1)	— 1 M(3)	0.242(3)
— 2 Er(1)	0.4200(1)	— 1 M(3)	0.243(3)
— 2 Er(1)	0.4451(4)	— 2 Er(2)	0.2985(7)
Er(2) — 2 M(3)	0.288(2)	— 2 Er(1)	0.300(2)
— 1 M(3)	0.293(1)	— 2 Er(1)	0.301(2)
— 2 M(3)	0.295(2)	M(3) — 1 M(2)	0.242(3)
— 2 M(2)	0.2985(7)	— 1 M(2)	0.243(3)
— 1 Er(1)	0.3610(4)	— 2 Er(2)	0.288(2)
— 4 Er(2)	0.3654(3)	— 1 Er(2)	0.293(1)
— 1 Er(1)	0.3655(4)	— 2 Er(2)	0.295(2)
		— 2 Er(1)	0.3227(9)

* $M(2)=\text{Ga}_{0.29(4)}\text{Si}_{0.71(4)}$, $M(3)=\text{Ga}_{0.07(4)}\text{Si}_{0.93(4)}$.

У порівнянні з типом $\text{Pr}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3$ у структурі сполуки $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$ має місце розщеплення одного з двох положень атомів великого розміру (Er(1)) та інший розподіл по правильним системам точок атомів меншого розміру. Впорядковані положення атомів Al та Ge, характерні для прототипу, в силіциді зайняті статистичною сумішшю атомів Ga та Si з переважаючим вмістом Si (71 та 93 % відповідно). Положення, що займає суміш атомів Al та Ge в прототипі, в силіциді розщеплено та зайнято виключно атомами Ga. Більше того, кращі фактори достовірності нам вдалося досягнути уточненням структури в нецентросиметричній просторовій групі $C2cm$ (нестандартна установка просторової групи $Ama2$ [27]).

Структури типів $\alpha\text{-GdSi}_2$ та $\alpha\text{-ThSi}_2$,

в яких кристалізуються нові сполуки $\text{ErGa}_{0.41-0.58}\text{Si}_{1.21-1.11}$ та $\text{ErGa}_{1.48}\text{Si}_{0.52}$, близькоспоріднені. Ромбічна структура типу $\alpha\text{-GdSi}_2$ є деформованою похідною тетрагональної структури типу $\alpha\text{-ThSi}_2$. Вони характеризуються виключно тригонально-призматичною координацією атомів Ga та Si. Більше того, простір у цих структурах повністю викладений тригональними призмами, у вершинах яких знаходяться атоми рідкісноземельного металу. Структури типів $\alpha\text{-GdSi}_2$ та $\alpha\text{-ThSi}_2$ (рис. 3) є похідними гексагонального типу AlB_2 з іншим варіантом укладки тригональних призм R_6 .

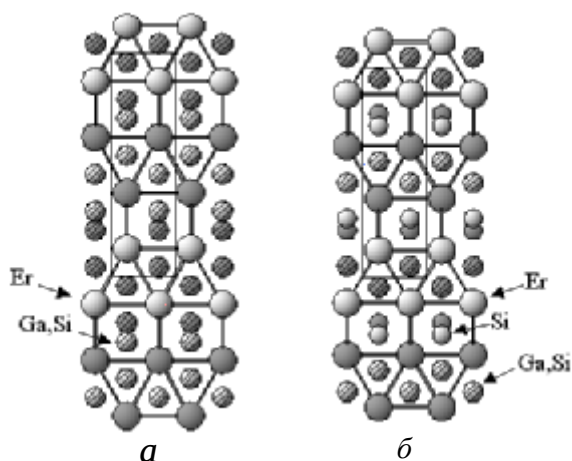


Рис. 3. Проекції кристалічних структур типів $\alpha\text{-ThSi}_2$ (а) та $\alpha\text{-GdSi}_2$ (б) вздовж напрямку [100].

На відміну від структури типу AlB_2 , в якій кожен наступний шар тригональних призм аналогічний попередньому, осі призм у структурах типів $\alpha\text{-GdSi}_2$ та $\alpha\text{-ThSi}_2$ у кожному наступному шарі повернені на 90° . Атоми Ga та Si утворюють каркас, у якому кожен атом має трьох сусідів, тоді як у структурі типу AlB_2 атоми меншого розміру утворюють плоскі гексагональні сітки. В структурах нових тернарних силіцидів для атому Er характерне координаційне число 20 і його координаційним многогранником є гексагональна призма складу $(\text{Ga, Si})_{10}\text{Er}_2$ з додатковими атомами навпроти кожної грані (рис. 4). Як вже зазначалося, атоми Ga та Si знаходяться в центрах тригональних призм Er_6 з трьома додатковими атомами меншого розміру, які розміщені навпроти прямокутних граней призми; координаційне число — 9.

У структурі сполуки $\text{ErGa}_{1.48}\text{Si}_{0.52}$ (тип $\alpha\text{-ThSi}_2$) атоми Ga та Si займають одне кристалографічне положення, а в структурі сполуки $\text{ErGa}_{0.41-0.58}\text{Si}_{1.21-1.11}$ (тип $\alpha\text{-GdSi}_2$) — два.

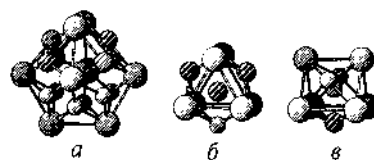


Рис. 4. Координаційні многогранники атомів Er (а), статистичної суміші Ga, Si (б) та атомів Si (в) у структурі сполуки $\text{ErGa}_{0.41-0.58}\text{Si}_{1.21-1.11}$.

Причому має місце часткове впорядкування, тому останню структуру можна вважати тернарним варіантом бінарного типу $\alpha\text{-GdSi}_2$. Ромбічна (псевдотетрагональна) симетрія структури сполуки $\text{ErGa}_{0.41-0.58}\text{Si}_{1.21-1.11}$, мабуть, є результатом впорядкування атомів малого розміру. В їхньому каркасі можна виділити два види зигзагоподібних ланцюжків — з атомів Si та із статистичної суміші атомів Ga і Si. Ланцюжки —Si— простягаються вздовж напрямку [100], тоді як ланцюжки —Ga, Si— — вздовж [010]. В результаті параметр комірки a менший від параметру b , оскільки радіус атома Si менший від радіусу атома Ga (0.132 нм в порівнянні з 0.141 нм).

У структурі сполуки $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$ для атомів Ga та Si також характерна тригонально-призматична координація, однак простір не повністю викладений з тригональних призм Er_6 . На рис. 5 зображено проекції структур $\text{Pr}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3$ та $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$. Ці структури вибудовані з тришарових бло-

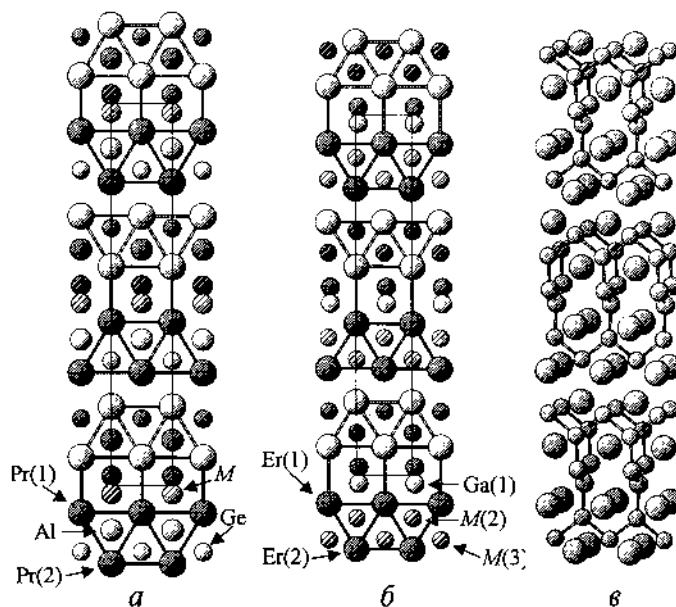


Рис. 5. Проекції кристалічних структур типів $\text{Pr}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3$ (а) та $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$ (б) вздовж напрямку [001] і каркас із атомів меншого розміру (в).

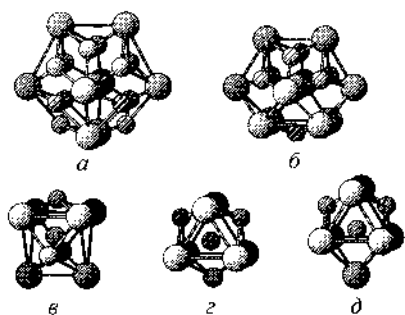


Рис. 6. Координаційні многогранники атомів у положеннях Er(1) (а), Er(2) (б), Ga(1) (в), M(2) (г) та M(3) (д) структури сполуки $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$.

ків тригональних призм, розділених шаром структури типу W (незаповнені тетраедри Er_4). Орієнтація призм у сусідніх шарах блоку аналогічна орієнтації призм у структурах типів $\alpha\text{-ThSi}_2$ та $\alpha\text{-GdSi}_2$. У структурі германіду статистична суміш атомів Al та Ge розміщена в центральному шарі блоку, а в структурі силіциду в цьому шарі має місце впорядкування (однак положення розщеплене), тоді як в двох інших шарах міститься статистична суміш атомів Ga та Si. Атоми меншого розміру утворюють розірвані каркаси.

У структурі $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$ атоми Er, в основному, знаходяться в двох кристалографічно незалежних положеннях і характеризуються координаційним оточенням із 20 та 17 атомів (рис. 6). Їхні поліедри — гексагональні $\text{Ga}_6(\text{Ga},\text{Si})_4\text{Er}_2$ та пентагональні $(\text{Ga},\text{Si})_4\text{Er}_6$ призми з додатковими атомами навпроти усіх граней. Тригональні призми навколо атомів меншого розміру мають по три додаткові атоми (навпроти прямокутних граней).

Отож, у потрійній системі Er—Ga—Si в області 33.3—40 % ат. Er утворюються три сполуки. В їхніх структурах атоми меншого розміру розміщені в центрах тригональних призм з атомів Er. Для двох сполук спостерігається тенденція до впорядкування атомів Ga та Si.

РЕЗЮМЕ. В системі Er—Ga—Si синтезовані три нові трійні сполуки. Методом рентгеноструктурного аналізу полікристалічних образців встановлена структура сполука $\text{ErGa}_{0.41-0.58}\text{Si}_{1.21-1.11}$ (варіант упорядкування ромбічного типу $\alpha\text{-GdSi}_2$, *Imma*, $a=0.39544(1)$ — $0.39646(5)$, $b=0.40185(1)$ — $0.40385(5)$, $c=1.33897(4)$ — $1.3467(2)$ нм) і $\text{ErGa}_{1.48}\text{Si}_{0.52}$ (тетрагональна структура типу $\alpha\text{-ThSi}_2$, *I4₁/amd*, $a=0.40547(4)$, $c=1.4310(2)$ нм). Кристалічна структура сполука $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$ решена методом монокристалла; вона належить до власного ромбічного типу (*C2cm*, $a=0.38290(10)$, $b=2.4791(8)$, $c=0.41998(13)$ нм). Цей структурний тип родственный типу $\text{Pr}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3$, но характе-

ризуется расщеплением двух из пяти положений атомов и иным распределением атомов *p*-элементов по правильным системам точек.

SUMMARY. Three new ternary compounds have been synthesized in the Er—Ga—Si system. The crystal structures of the compounds $\text{ErGa}_{0.41-0.58}\text{Si}_{1.21-1.11}$ (ordering variant of the orthorhombic structure type $\alpha\text{-GdSi}_2$, *Imma*, $a=0.39544(1)$ — $0.39646(5)$, $b=0.40185(1)$ — $0.40385(5)$, $c=1.33897(4)$ — $1.3467(2)$ nm) and $\text{ErGa}_{1.48}\text{Si}_{0.52}$ (tetragonal structure type $\alpha\text{-ThSi}_2$, *I4₁/amd*, $a=0.40547(4)$, $c=1.4310(2)$ nm) were established by means of X-ray powder diffraction. The crystal structure of the compound $\text{Er}_4\text{Ga}_{2.72}\text{Si}_{3.28}$ was solved by the single-crystal method; it belongs to own orthorhombic type (*C2cm*, $a=0.38290(10)$, $b=2.4791(8)$, $c=0.41998(13)$ nm). This structure type is closely related to the type $\text{Pr}_4\text{Al}_3\text{Ge}_3$, but is characterized by a split of two from five atom sites and a different distribution of the atoms of the *p*-elements in Wyckoff positions.

1. Felten E.J. // J. Amer. Chem. Soc. -1956. -78. -P. 5977—5978.
2. Янсон Т.И. // Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. -Львов, 1975.
3. Ляковська Н.М., Мелешко О.Я., Наконечна Н.З. та ін. // Тези доп. XV Укр. конф. з неорган. хімії. -Київ, 2001. -С. 50.
4. Kuprysyuk V. Praca doktorska / UMCS. -Lublin, 2005.
5. Kranenberg C., Mewis A. // Z. Anorg. Allg. Chem. -2000. -626. -S. 1448—1453.
6. Гладышевский Е.И., Федоров Т.Ф., Кузьма Ю.Б., Сколородова Р.В. // Порошк. металлургия. -1966. -4. -С. 55—60.
7. Rieger W., Nowotny H., Benesovsky F. // Monatsh. Chem. -1966. -97. -P. 378—382.
8. Наконечна Н., Стародуб П., Гладышевський Є. // VII наук. конф. "Львівські хімічні читання – 99". -Львів, 1999. -С. 22.
9. Gladyshevskii E.I., Nakonechna N.Z., Gladyshevskii R.E. // Coll. Abstr. VII Inter. Conf. Crystal Chem. Internet. Compd. -Lviv, 1999. -P. B5.
10. Brauer G., Mitius A. // Z. Anorg. Allg. Chem. -1942. -249. -S. 325—339.
11. Perri J.A., Binder I., Post B. // J. Phys. Chem. -1959. -63. -P. 616—619.
12. Tokajchuk Ya.O., Fedorchuk A.A., Mokra I.R. // Pol. J. Chem. -2000. -74. -P. 745—748.
13. Токайчук Я., Федорчук А., Мокра І., Бодак О. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. -2002. -41. -С. 40—45.
14. Токайчук Я., Федорчук А., Мокра І. // Там же. -2000. -39. -С. 25—29.
15. Tokajchuk Ya.O., Fedorchuk A.O., Bodak O.I., Mokra I.R. // J. Alloys Compd. -2004. -367. -P. 64—69.
16. Токайчук Я., Федорчук А., Мокра І. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. -1999. -38. -С. 31—33.
17. Головата Н., Білобородова О., Марків В., Белявіна Н. // Тези доп. міжнар. конф. "Конструкційні та функціональні матеріали". -Львів, 1997. -С. 80, 81.
18. Belyavina N.M., Markiv V.Ya., Speka M.V. // Coll. Abstr. 5 Inter. School-Seminar "Phase Diagrams in

- Material Science". -Katsyveli (Crimea), 1996. -P. 23.
19. Голдак О.С., Токайчук Я.О., Федорчук А.О., Мокра І.Р. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. -2004. -**44**. -С. 41—43.
 20. Schwarzenbach D. LATCON: Refine Lattice Parameters. -Lausanne, Switzerland: University of Lausanne, 1966.
 21. Boultif A., Louer D. // J. Appl. Crystallogr. -1991. -**24**. -P. 987—993.
 22. Kraus W., Nolze G. PowderCell for Windows. -Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.
 23. Parthe E., Gelato L., Chabot B. et al. TYPX. Standardized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types. -Heidelberg: Springer-Verlag, 1993. -**1—4**. -1596 p.
 24. Villars P., Cenzual K., Daams J.L.C. et al. Pauling File. Inorganic Materials Database and Design System. Binaries Edition. -Bonn: Crystal Impact (Distributor), 2001.
 25. Young R.A., Larson A.C., Paiva-Santos C.O. Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. -Atlanta (GA): School of Physics. Georgia Institute of Technology, 1998.
 26. Sheldrick G.M. SHELX-97 - WinGX Version. Release 97-2. -Gottingen: University of Gottingen, 1997.
 27. International Tables for Crystallography, Vol. A / Ed. T. Hahn. -Dordrecht: Kluwer, 2002.

Львівський національний університет ім. Івана Франка
Лабораторія кристалографії, Женеvський університет, Швейцарія

Надійшла 25.02.2007

УДК 546.831'643

К.В. Кравчик, А.Г. Белоус, Е.В. Пашкова

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА МЕДИ НА СТЕПЕНЬ СТАБИЛИЗАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРУ СПЕКАНИЯ ZrO_2 и $Ce-ZrO_2$

Методом рентгенофазового анализа исследовано влияние оксида меди на степень стабилизации оксида циркония, стабилизированного церием ($Ce-ZrO_2$). Показано, что введение небольших добавок CuO способствует снижению температуры спекания, а также существенно повышает плотность керамики $t-ZrO_2$.

Материалы на основе тетрагонального диоксида циркония находят широкое применение в качестве конструкционных [1] и функциональных [2—5] материалов. Тетрагональная модификация диоксида циркония может быть стабилизирована при введении небольших количеств оксидов редкоземельных элементов, в частности, 3—6 % мол. Y_2O_3 [6] или 8—12 % мол. CeO_2 [7]. Стабилизированный CeO_2 диоксид циркония ($Ce-ZrO_2$) характеризуется большей устойчивостью структуры во времени и при циклических нагреваниях по сравнению с $Y-ZrO_2$ [8]. Кроме этого, материалы на основе $Ce-ZrO_2$ характеризуются более высокой вязкостью разрушения ($>25 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) и меньшей стоимостью [9]. Поэтому система ZrO_2-CeO_2 изучается в настоящее время как альтернативная системе $ZrO_2-Y_2O_3$.

Однако одним из главных недостатков материалов на основе ZrO_2 , в частности и $Ce-ZrO_2$, является их высокая температура спекания [8, 10]. Поэтому в последнее время ученые активно занимаются поиском новых модифицирующих добавок, которые бы понизили температуру спека-

ния $Ce-ZrO_2$ -керамики. Так, было найдено [12, 13], что небольшие количества оксида меди снижают температуру спекания с 1600 до 1450 °С и способствуют образованию плотной керамики на основе ZrO_2-CeO_2 с малыми размерами зерен. Однако несмотря на ряд проведенных исследований [12—14], влияние оксида меди на полиморфные превращения при термообработке и спекание керамики на основе системы ZrO_2-CeO_2 исследовано не достаточно.

Исходя из вышеизложенного, целью данной работы является исследование влияния меди на стабилизацию тетрагональной модификации ZrO_2 и температуру спекания керамики на основе ZrO_2-CeO_2 .

Исследовали порошкообразные и керамические образцы, отвечающие составам $(1-x)ZrO_2 \cdot xCuO$ (I), $(1-x)(0.9ZrO_2 \cdot 0.1CeO_2) \cdot xCuO$ (II) ($x = 0, 0.0025, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1$). Порошкообразные образцы подвергали термообработке в интервале температур 870—1620 К и охлаждению с печью до комнатной температуры. Контроль и регулирование температуры проводили с помощью

Фазовый состав образцов I и II в зависимости от концентрации оксида меди и температуры прокаливания

T, K	(1-x)ZrO ₂ •xCuO (I)					(0.9ZrO ₂ •0.1CeO ₂)•xCuO (II)						
	x=0	x=0.005	x=0.01	x=0.05	x=0.1	x=0	x=0.0025	x=0.005	x=0.0075	x=0.01	x=0.05	x=0.1
870	C	C+M	C+M	C+M	C+M	T	T	T	T	T	T	T
970	C+M	C+M	C+M	C+M	C+M							
1070	C+M	C+M	M	M	M	T	T+M	T+M	T+M	T+M	T+M	T+M
1470	M	M	M	M	M	T+M	T+M	T+M	T+M	T+M	T+M	T+M
1570	M	M	M	M	M	T+M	T+M	T+M	T+M	T+M	T+M+ +CuO	T+M+ +CuO

терморегулятора РИФ-101 с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

В качестве исходных солей использовали 2 М водные растворы ZrOCl_2 , $\text{Ce(NO}_3)_4$ и 0.15 М раствор $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$. Осаждение ZrO(OH)_2 и Ce(OH)_4 проводили концентрированным водным раствором аммиака. От маточного раствора осадок отмывали дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах ионов Cl^- и NO_3^- . Рассчитанное количество раствора $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ приливали в отмытый гидроксидный осадок при перемешивании. Гомогенизировали на водяной бане и сушили в сушильном шкафу при 350 К.

Термообработку полученного прекурсора перед стадией прессования проводили при температуре 1120 К/2 ч. При приготовлении пресс-порошка вводили 10 % пятипроцентного раствора поливинилового спирта (ПВС). Прессовали таблетки диаметром 15 мм и высотой 5 мм на гидравлическом прессе при давлении 200 МПа. Спрессованные образцы спекали при температуре 1670 К на протяжении 2 ч.

Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН 4-07 (CuK_α -излучение, 40 кВ, 20 мА). Дифрактограммы получали в интервале углов $2\theta = 10\text{--}150^\circ$ в дискретном режиме с интервалом $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ и экспозиции в каждой точке 10 с. В качестве внешних стандартов использовали SiO_2 (стандарт 2 θ) и сертифицированный стандарт интенсивности Al_2O_3 [15]. Для рентгенофазового анализа использовали базу данных JCPDS. Количественное содержание полиморфных модификаций ZrO_2 определяли в соответствии с уравнениями, приведенными в работах [16, 17].

Рентгенографические исследования оксидов I показали, что образцы, не содержащие меди ($x=0$), после прокалики при температуре 770 К характеризуются однофазной структурой флюорита ($C_m=0$). Медьсодержащие образцы при этих же условиях термообработки содержат $\approx 80\%$, а при температу-

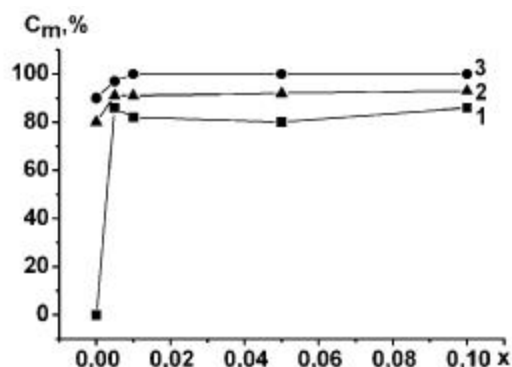


Рис. 1. Концентрационная зависимость количества моноклинной модификации ZrO_2 (C_m) образцов $(1-x)\cdot\text{ZrO}_2\cdot x\text{CuO}$ от температуры прокаливания (T): 1 — 770; 2 — 970; 3 — 1070 К.

ре 1070 К — уже 100 % m -фазы (см. таблица, рис. 1). Полученные результаты указывают на то, что оксид меди не является стабилизатором c - и t -модификаций ZrO_2 . Однако авторы [19], проводившие исследования систем CuO—ZrO_2 и $\text{CuO—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$, полученных прокаливанием золь-гель осадков при температурах 770—870 К, считают, что CuO стабилизирует c - ZrO_2 . Как известно, для этих температур характерно сохранение метастабильных форм за счет поверхностной энергии [20—22]. Последняя определяется дисперсностью диоксида циркония, влиянием примесей, дефектностью, упругими напряжениями в кристаллической решетке. Поэтому практически в каждом эксперименте получается свой критический размер кристаллитов, при котором происходят превращения c - $\text{ZrO}_2 \rightarrow m$ - ZrO_2 или t - $\text{ZrO}_2 \rightarrow m$ - ZrO_2 [20]. Очевидно, при условиях синтеза и термообработки образцов, применяемых в работе [19], оксид меди способствует увеличению удельной поверхности диоксида циркония и сохранению метастабильных форм диоксида циркония (c - ZrO_2 и t - ZrO_2).

Рентгенограммы прокаленных образцов (870—1570 К), отвечающих формуле $(0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CeO}_2) \cdot x\text{CuO}$ (II), показали что во всем исследуемом температурном интервале образуется тетрагональная фаза оксида циркония или смесь тетрагональной и моноклинной фаз (рис. 2). Полиморфный состав образцов I и II в зависимости от количества CuO и температуры прокаливания представлен в таблице. Следует отметить, что свободные фазы оксидов меди на дифрактограммах прокаленных ($T=870\text{—}1570\text{ К}$) образцов I—II в исследуемых интервалах $0\text{—}0.1$ мы наблюдали только для образца II ($x=0.05\text{—}0.1$) при $T=1570\text{ К}$ (рис. 3). Концентрационные зависимости моноклинной фазы (рис. 4) для образцов II указывают на то, что в процессе термообработки происходят сложные физико-химические процессы. Метастабильная t -фаза сохраняется для всех составов при $T=870\text{ К}$. При последующем нагревании появляется фаза $m\text{-ZrO}_2$, содержание которой начинает медленно

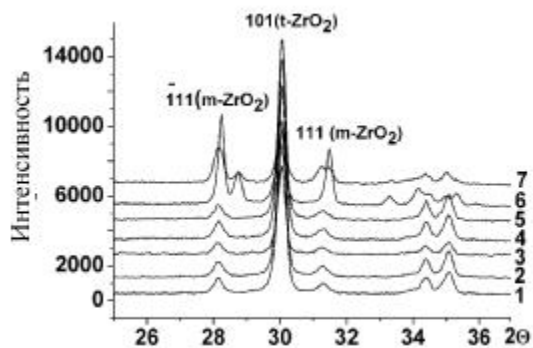


Рис. 2. Рентгенограммы прокаленных при 1570 К образцов $(1-x)(0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CeO}_2) \cdot x\text{CuO}$ (II) с разным содержанием CuO; $x = 0$ (1); 0.0025 (2); 0.005 (3); 0.0075 (4); 0.01 (5); 0.05 (6); 0.1 (7).

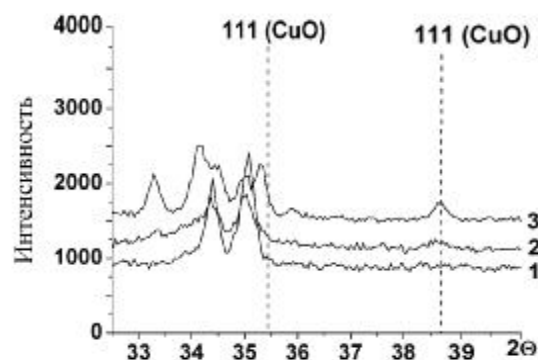


Рис. 3. Рентгенограммы прокаленных при 1570 К образцов $(1-x)(0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CeO}_2) \cdot x\text{CuO}$ (II) с разным содержанием CuO; $x = 0.01$ (1); 0.05 (2); 0.1 (3).

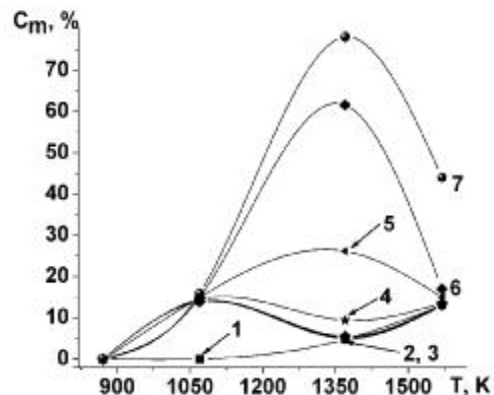


Рис. 4. Температурная зависимость концентрации моноклинной модификации ZrO_2 (C_m) образцов $(1-x)(0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CeO}_2) \cdot x\text{CuO}$ (II) от содержания CuO; $x = 0$ (1); 0.0025 (2); 0.005 (3); 0.0075 (4); 0.01 (5); 0.05 (6); 0.1 (7).

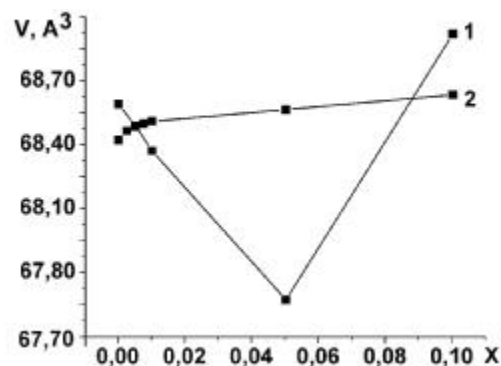


Рис. 5. Концентрационная зависимость объема кристаллической решетки (V) образцов состава $(1-x)(0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CeO}_2) \cdot x\text{CuO}$ (II) от температуры прокаливания (T): 1 — 1370; 2 — 1570 К.

увеличиваться и достигает практически одинаковой концентрации $\approx 15\%$ мол. при $T=1070\text{ К}$ для всех составов, за исключением базового состава, где реализуется полная стабилизация ZrO_2 ($C_m = 0$). При дальнейшем повышении температуры в интервале $1070\text{—}1570\text{ К}$ зависимость $C_m\text{—}x$ проходит через минимум для составов с $x=0\text{—}0.01$ и максимум — для составов с $x=0.01\text{—}0.1$.

Объемы кристаллической решетки $t\text{-ZrO}_2$ (V) образцов II, прокаленных при 1370 и 1570 К, в зависимости от x изменяются согласно правилу Vegarda. Причем при 1370 К происходит уменьшение ($x=0\text{—}0.05$) и увеличение ($x=0.05\text{—}0.1$), а при 1570 К — только увеличение объема кристаллической решетки (рис. 5). Изменение наклона зависимости $V\text{—}x$ для образцов, прокаленных при температуре 1370 К, указывает на различие механизмов образования твердых растворов. В этих интер-

валах составов серии II образуются твердые растворы замещения ($x=0-0.05$ (1370 K) и $x=0-0.1$ (1570 K)), а также замещения с внедрением ($x=0.05-0.1$ (1370 K)) [23]. В работах [14, 24] было показано, что CuO неустойчив и при термообработке в интервале температур 1290—1320 K начинает разлагаться на Cu_2O и O_2 . Уменьшение V в интервале $x=0-0.05$ при 1370 K связано с замещением ионов Zr^{4+} ($r_{\text{к.ч.8}} = 0.84 \text{ \AA}$) и Ce^{3+} ($r_{\text{к.ч.8}} = 1.143 \text{ \AA}$) [25] в структуре базового состава $0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CeO}_2$ ($r=0.870 \text{ \AA}$) на ионы Cu^{2+} меньшего размера ($r_{\text{к.ч.6}} = 0.73 \text{ \AA}$ [25]), а увеличение ($x=0-0.1$ (1570 K)) — с преобладанием в кристаллической решетке Ce-ZrO_2 ионов Cu^+ большего размера по сравнению с размерами Cu^{2+} ($r_{\text{к.ч.6}} = 0.86 \text{ \AA}$ [25]). При $T=1370 \text{ K}$, очевидно, только малая часть двухвалентной меди переходит в одновалентную. Вероятно, что количество ионов Cu^+ увеличивается с увеличением количества меди (x) и температуры прокаливания образцов II до 1570 K. Возможно, поэтому изменяется наклон зависимости $V-x$ для образцов, прокаленных при 1370 K в интервале $x \geq 0.05$ и при 1570 K — во всем интервале концентраций x . Увеличение объема кристаллической решетки при 1370 K в интервале составов ($x=0.05-0.1$), возможно, связано также с тем, что в составах, обогащенных оксидом меди, может происходить катионное замещение с внедрением ионов $\text{Cu}^{2+}(\text{Cu}^+)$ [23]. Введение добавок CuO способствует снижению температуры спекания до 1670 K, что на 100°C ниже температуры спекания Ce-ZrO_2 , не содержащих CuO [12].

Результаты изменения плотности образцов II от состава ($x=0-0.1$) после спекания при 1670 K представлены на рис. 6. Видно, что зависимость плотности образцов II от их состава проходит через максимум для составов, где $x=0.075-0.01$. Известно, что незначительные добавки оксида меди ($\sim 0.3\%$ мол.) способствуют спеканию стабилизированного оксида циркония за счет образования жидкой фазы (плавление Cu_2O) [12, 13]. Согласно нашим результатам, увеличение плотности образцов II происходит для составов до 1 % мол. CuO ($x \leq 0.01$). Уменьшение плотности керамических образцов для составов с $x > 0.01$ (1570 K) (см. рис. 5) можно объяснить тем, что при больших концентрациях оксида меди процесс кипения жидкой фазы Cu_2O происходит интенсивнее, что вызывает разрыхление керамики. Кроме этого, возможно, при образовании твердых растворов внедрения, внедренные ионы Cu^{2+} и особенно Cu^+ , занимающие свободные междоузлия, создают напряжения в кристаллической решетке ZrO_2 , что

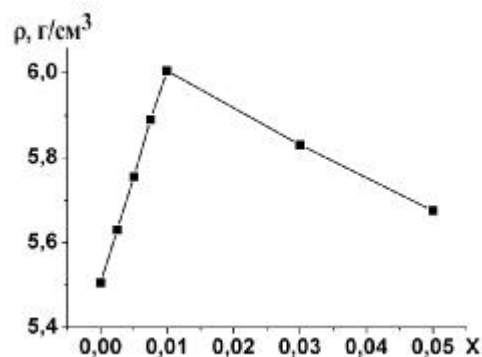


Рис. 6. Зависимость плотности спеченных при 1670 K образцов состава $(1-x)(0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CeO}_2) \cdot x\text{CuO}$ (II) от содержания CuO.

вызывает уменьшение спекаемости керамики.

Таким образом, исследовано влияние оксида меди на полиморфные превращения в системах $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{CuO}$ (I) и системах $(0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CeO}_2) \cdot x\text{CuO}$ (II). Показано, что в процессе термообработки возможно образование двух типов твердых растворов — замещения и замещения с внедрением ионов $\text{Cu}^{2+}(\text{Cu}^+)$. Показано, что введение добавок CuO способствует снижению температуры спекания до 1670 K, что на 100°C ниже температуры спекания Ce-ZrO_2 , не содержащих CuO. Установлено, что оксид меди в количестве до 1 % мол. существенно повышает плотность керамики на основе ZrO_2 .

Результаты данного исследования могут быть полезны при выборе оптимальных условий (количества CuO и температурного режима) спекания ZrO_2 -керамики.

РЕЗЮМЕ. Методом рентгенофазового аналізу досліджено вплив оксиду міді на ступінь стабілізації оксиду цирконію, стабілізованого церієм (Ce-ZrO_2). Показано, що введення невеликих домішок CuO сприяє зниженню температури спікання, а також суттєво підвищує щільність кераміки $t\text{-ZrO}_2$.

SUMMARY. The effect of copper oxide on the stabilization degree of cerium-stabilized zirconium dioxide (Ce-ZrO_2) has been investigated using X-ray powder diffraction. It has been shown that doping of small additives of copper oxide promotes decrease of sintering temperature and also significantly increases the density of ceramics $t\text{-ZrO}_2$.

1. Clough D.J. // J. Amer. Ceram. Soc. -1983. -9, № 9-10. -P. 1244.
2. Chiodelli G., Flor G., Scagliotti M. // Solid State Ionic. -1996. -91. -P. 109.
3. Lee, J. H., Kim, J., Kim, S.W. et al. // Ibid. -2004. -166. -P. 45.

4. Kawamura K., Watanabe K., Hiramatsu T. et al. // Ibid. -2001. -**144**. -P. 11.
5. Naito H., Sakai N., Otake T. et al. // Ibid. -2000. -**135**. -P. 669—673.
6. Ruiz L., Readey M.J. // J. Amer. Ceram. Soc. -1996. -**79**, № 9. -P. 2331—2340.
7. Wang J., Zheng X.H., Stevens R. // J. Mater. Sci. -1992. -**27**, № 19. -P. 5348—5356.
8. Duh J.G., Lee M.Y. // Ibid. -1989. -**24**. -P. 4467—4474.
9. Андреевская Е.Р., Герасимюк Г.И., Корниенко О.А. и др. // Порошк. металлургия. -2006. -№ 9/10. -С. 54—63.
10. Zhu H.Y. // J. Mater. Sci. -1994. -**29**. -P. 4351—4356.
11. Duh J.G., Dai H.T. // J. Amer. Ceram. Soc. -1988. -**71**, № 10. -P. 813—819.
12. Foschini C.R., Souza D.P., Filho P.I., Varela J.A. // J. Eur. Ceram. Soc. -2001. -**21**. -P. 1143—1150.
13. Maschio S., Sbaizero O., Mariani S., Bischoff E. // J. Mater. Sci. -1992. -**27**. -P. 2734—2738.
14. Seidensticker J.R., Mayo M.J. // J. Amer. Ceram. Soc. -1996. -**79**, № 9. -P. 401—406.
15. Certificate of Analysis: Standard Ref. Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction. -Gaithersburg: Natl. Inst. of Standards and Technology, 1991. -P. 1—4.
16. Чусовитина Т.В., Торопов Ю.С., Третникова М.Г. // Огнеупоры. -1991. -№ 6. -С. 14—16.
17. Белоус А.Г., Пашикова Е.В., Макаренко А.Н. и др. // Неорган. материалы. -2001. -**37**, № 3. -С. 314—319.
18. Накамото Н. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966.
19. Dongare M.K., Dongare A.M., Tare V.B., Kemnitz E. // Solid State Ionics. -2002. -**152–153**. -P. 455—462.
20. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения. -М.: Наука, 1987.
21. Krauth A., Meyer H. // Ber. Dt. Keram. Ges. -1965. -**42**, № 3. -S. 61—72.
22. Garvie R.C. // J. Phys Chem. -1965. -**69**, № 4. -P. 1238—1243.
23. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. -1988. -М.: Мир. -Т. 1.
24. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. -М.: Мир, 1969.
25. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Cryst. -1969. -**25**. -P. 925—946.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 23.02.2007

УДК 546.289'57+546.289'623+546.289'59+546.28'57

А.В. Самсонников, В.П. Казимиров, А.С. Роик, В.Э. Сокольский

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ МОДЕЛЕЙ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ (Na, K, Al), ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ И ОБРАТНОГО МОНТЕ-КАРЛО

С использованием методов молекулярной динамики (МД), обратного Монте Карло (RMC) и данных рентгенодифракционного эксперимента получены структурные модели для жидких Na, K и Al. Потенциал межчастичного взаимодействия рассчитан по методу псевдопотенциала с учетом обменно-корреляционных взаимодействий в электронном газе. Для всех металлов рассчитанные из полученных моделей кривые парного распределения атомов согласуются с экспериментальными. Установлено, что для жидких Na и K значения коэффициента сферичности, его среднеквадратичного отклонения и топологических индексов полиэдров Вороного ($n_4 n_5 n_6$) для моделей, полученных указанными методами и характеризующих локальную структуру атомов в расплаве, согласуются между собой с незначительными отклонениями в ту или иную сторону. Детальный анализ количества и типов политетраэдрических кластеров показывает, что RMC-модели дают более разупорядоченную картину распределения атомов, чем МД-модели.

Дифракционный эксперимент является единственным и надежным методом получения информации о структуре вещества в конденсированном состоянии. Однако в случае неупорядоченных систем есть определенные сложности, обусловленные как характером полученной дифракционной картины, так и методикой интерпретации полученной информации с использованием кривых стру-

ктурного фактора (СФ) и радиального распределения атомов. Действительно, указанные кривые являются достаточно размытыми и, как следствие, слабо информативными, хотя они и являются единственным источником информации о структуре исследуемого объекта. Таким образом, повышения эффективности дифракционного метода применительно к неупорядоченным системам сводится, при

© А.В. Самсонников, В.П. Казимиров, А.С. Роик, В.Э. Сокольский, 2007

наличии необходимой точности экспериментальных данных, к усовершенствованию методики интерпретации экспериментальных данных. Существенный успех в этом направлении достигнут благодаря использованию статистических методов, позволяющих генерировать трехмерную структурную модель в виде массива координат атомов, которая наилучшим образом согласуется с данными дифракционного эксперимента. Сравнительно молодой метод обратного Монте-Карло, известный как метод RMC (Reverse Monte Carlo method) [1], реконструирует структурную модель из экспериментальной кривой СФ, используя стандартный алгоритм метода Монте-Карло. Оптимизация модели осуществляется путем минимизации суммы квадратов разности между модельной и экспериментальной кривой СФ. Метод молекулярной динамики (МД) для генерации структурной модели использует потенциал межчастичного взаимодействия, а адекватность ее проверяется сравнением рассчитанной кривой $g(R)$ с экспериментальной. Считается, что метод RMC дает более разупорядоченную, по сравнению с МД, модель, поскольку здесь явно не присутствует потенциал межчастичного взаимодействия. Вместе с тем использование экспериментальной кривой СФ, в которой в той или иной мере отражены эффекты взаимодействия, несколько сглаживает эту некорректность метода. Существующая в литературе дискуссия относительно метода RMC в достаточной мере отражена в обзорах [2, 3]. Для обоих методов важным является точность экспериментальных данных, однако здесь следует иметь в виду, что на кривую $g(R)$, кроме экспериментальных, накладываются ошибки, связанные с применением Фурье-преобразования к кривой СФ. Поскольку оба метода интенсивно применяются при исследовании и интерпретации структуры металлических расплавов, нами была предпринята попытка проанализировать адекватность полученных моделей на примере жидких Na, K и Al.

Моделирование структуры жидких металлов методом RMC проводилось для расплавов натрия (373, 473 К), калия (338, 508 К) и алюминия (973, 1073, 1173 К). Кривые СФ для щелочных металлов брались из работы [4], для жидкого алюминия — определялись экспериментально на рентгеновском $\Theta-\Theta$ дифрактометре с использованием монохроматизированного MoK_α -излучения. Исходная конфигурация задавалась случайным образом и содержала 5000 атомов в основной ячейке, размеры которой согласовывались с плотностью расплава при температуре исследования. Оп-

тимизация моделей проводилась минимизацией выражения:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N (a^M(s_i) - a^E(s_i))^2 / \sigma^2(s_i), \quad (1)$$

где $a^M(s)$ и $a^E(s)$ — соответственно модельный и экспериментальный СФ; (σ_{si}) — экспериментальная ошибка.

Моделирование структуры расплавов методом МД проводилось для NTV-ансамбля частиц в системах, содержащих 5832 (18^3), 10648 (22^3) и 15625 (25^3) атомов металла. Весь цикл моделирования выполнялся с помощью программного пакета DL_POLY 2.14. Начальная ячейка строилась путем линейной трансляции микроячейки, содержащей один атом по трем измерениям. Размеры микроячейки согласовывались с плотностью расплава при температуре исследования. Временной шаг моделирования составил 0.002 пс для всех систем. Моделирование проводилось на протяжении 75000 шагов (150 пс). Время выхода системы на равновесие было установлено на уровне 50000 шагов (100 пс), хотя реально оно достигалось за 3—5 пс, что контролировалось путем анализа значений внутренней энергии. Начиная с 50000 шагов, рассчитывались кривые парного распределения атомов $g(R)$ и усреднялись на всем временном диапазоне моделирования. Для всех металлов парный потенциал межчастичного взаимодействия $U(R)$ рассчитывался по методу псевдопотенциала [5]:

$$U(R) = \frac{Z^2 e^2}{R} - \frac{2Z^2 e^2}{\pi} \int_0^\infty G(s) \frac{\sin(sR)}{sR} ds, \quad (2)$$

где $G(s)$ — характеристическая функция вида:

$$G(s) = \left[\frac{4\pi Z e^2}{\Omega_0 s^2} \right]^{-2} |W(s)|^2 \frac{\epsilon(s) - 1}{[1 - f(s)] \epsilon(s)}. \quad (3)$$

Здесь $W(s)$ — формфактор псевдопотенциала; Z и e — валентность металла и заряд электрона соответственно; Ω_0 — атомный объем; $f(s)$ — функция, учитывающая обменно-корреляционные взаимодействия в электронной подсистеме через модифицированную диэлектрическую функцию Хартри $\epsilon(s)$. В уравнении (2) первый член описывает ион-ионное отталкивание, второй — прямое ион-электрон-ионное взаимодействие. В качестве псевдопотенциала использовался однопараметрический модельный потенциал Ашкрофта [5], форм-фактор которого задается уравнением:

$$W(s) = - \left(\frac{4\pi Z e^2}{\Omega_0 s} \right) \cos(sR_c a_0), \quad (4)$$

где a_0 — радиус Бора; R_c — параметр, который имеет смысл радиуса ионного остова.

Для аппроксимации функции $f(s)$ использовали уравнение, предложенное в работе [6]:

$$f(s) = A(1 - \exp[-B(s/k_F)^2]), \quad (5)$$

которое наилучшим образом зарекомендовало себя при расчете электросопротивления жидких щелочных металлов [7]. В уравнении (5) A и B — параметры, зависящие от электронной плотности металла. Значение параметра R_c оптимизировали таким образом [8], чтобы положение первого минимума кривой $U(R)$ согласовывалось со значением наиболее вероятного ближайшего межатомного расстояния R_1 , определенного из экспериментальной кривой радиального распределения атомов. Полученные таким образом значения R_c составили 0.88 Å для Na, 1.115 Å — для K и 0.57 Å — для Al. Рассмотренный подход к расчету потенциала межатомного взаимодействия широко используется при МД-моделировании жидких непериодических металлов [9—11]. Для алюминия дополнительно использовали потенциал из работы [12], полученный по методу внедренного атома, который, по мнению авторов, успешно описывает многие свойства металла (рис. 1). Обрыв потенциала во всех случаях производился при 7 Å.

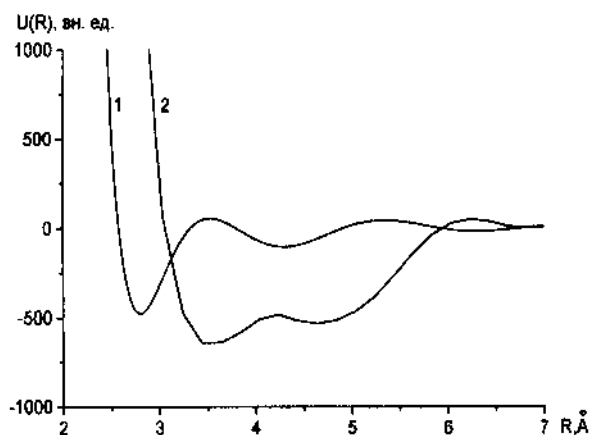


Рис. 1. Потенциалы межатомного взаимодействия для жидкого алюминия при 973 К: 1 — расчет по методу псевдопотенциала; 2 — из работы [12] (1 в.е.д. = $1.6605402 \cdot 10^{-23}$ Дж).

Для проверки корректности полученных моделей проводилось сравнение рассчитанных и экспериментальных кривых $g(R)$. Как видно из рис. 2, модельные кривые удовлетворительно согласуются с экспериментальными, что позволяет говорить об адекватности МД- и RMC-моделей реальной структуре исследованных металлов.

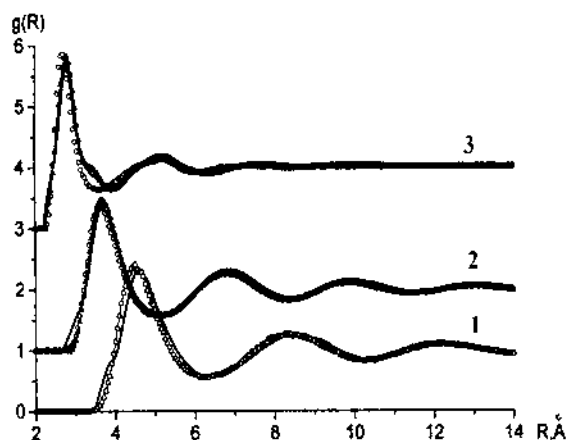


Рис. 2. Кривые парного распределения атомов, полученные методом МД (о), методом RMC (—) и экспериментально (Δ) для жидких металлов: 1 — K, 338 К; 2 — Na, 373 К; 3 — Al(P₃-P), 973 К.

Наблюдаемые расхождения в кривых в области первого минимума, скорее всего, связаны с “эффектом обрыва”.

Полученные МД- и RMC-модели анализировались статистически-геометрическим методом Вороного–Делоне, который на количественном уровне позволяет описывать локальную структуру атомов, а также исследовать ее на более далеких расстояниях [13, 14]. Последнее связано с нахождением структурных образований (кластеров) нанометрического размера, определяющих так называемый “средний порядок”. Согласно методу Вороного–Делоне конфигурационное пространство моделей разбивалось на полиэдры Вороного с последующим расчетом метрических и топологических параметров, которые количественно характеризуют локальную структуру атомов. Наиболее информативными метрическими и топологическими параметрами являются значения коэффициента сферичности ($K_{сф} = 3\pi V^2/S^3$, где V — объем, а S — площадь поверхности полиэдра Вороного), среднеквадратичного отклонения коэффициента сферичности (σ) и содержание полиэдров с топологическими индексами $n_4 n_5 n_6$. Для нахождения наиболее характерных локальных конфигураций (кластеров), образованных атомами расплава, был проведен перколяционный анализ сетки симплексов Делоне, являющихся слабодеформированными тетраэдрами. При анализе закономерностей расположения симплексов выделялись только те узлы (центры симплексов), у которых мера тетраэдричности была равна или меньше 0.018 [13].

Полученные в ходе анализа значения метри-

Металл	T, К	$K_{сф}$		σ , %		$x(n_4n_5n_6)$, %		x_a , %		$D \cdot 10^9$, м ² /с
		МД	RMC	МД	RMC	МД	RMC	МД	RMC	
Na	373	0.699	0.698	2.46	2.67	27.08	24.86	13.17	12.58	5.58
	473	0.688	0.689	2.69	2.76	20.23	19.78	5.02	4.64	10.01
K	338	0.698	0.699	2.49	2.58	27.14	25.12	14.70	12.84	5.33
	508	0.690	0.694	2.66	2.63	21.60	21.30	6.32	7.76	8.48
Al	973	0.676	0.687	2.63	2.58	13.14	19.30	5.34	5.64	7.56
	973 [12]	0.703	—	2.26	—	32.78	—	27.91	—	4.52
	1073	0.681	0.688	2.63	2.57	16.88	17.56	8.50	5.10	9.57
	1173	0.679	0.685	2.65	2.64	15.80	17.00	6.78	3.52	10.92

* Все значения рассчитаны для систем, содержащих 10648 атомов.

ческих и топологических параметров сведены в таблице. Видно, что для жидких щелочных металлов значения указанных параметров хорошо совпадают для разных методов получения моделей. Некоторое отличие в значениях среднеквадратичного отклонения коэффициента сферичности для МД-моделей указывают на чуть большую локальную упорядоченность атомов в данных моделях по сравнению с RMC-моделями, что также отображается на повышенном содержании полиэдров с топологическими индексами $n_4n_5n_6$ и доли атомов (X_a), входящих в состав замкнутых политетраэдрических кластеров. Иная картина наблюдается для моделей жидкого алюминия. Разные методы моделирования дают значения параметров, которые существенно отличаются между собой. Для МД-моделей, полученных при использовании псевдопотенциала, по сравнению с RMC-моделями значения коэффициента сферичности и содержание полиэдров с топологическими индексами $n_4n_5n_6$ меньше, что свидетельствует о менее плотной упаковке атомов в МД-моделях. Наряду с этим меньшие значения σ для МД-моделей свидетельствуют о более высокой однородности структуры расплава. Повышенные значения X_a , наряду с вышесказанным, свидетельствуют, что в МД-моделях подобных кластеров больше, но их размер меньше, нежели в RMC-моделях. Для МД-моделей, полученных при использовании потенциала из работы [12], значения всех параметров значительно отличаются от рассчитанных для моделей, полученных с использованием псевдопотенциала и указывают на столь высокую степень упорядочения и такое увеличение плотности упаковки атомов, которые нельзя считать реальными. Причина — чрезвычайно большая область притяже-

ния упомянутого потенциала (рис. 1), которая не имеет физического обоснования. Надо отметить, что все метрические и топологические параметры для МД-моделей жидкого алюминия имеют экстремальный характер при температуре 1073 К. Для RMC-моделей указанная особенность проявляется менее заметно. В литературе имеются указания на немонотонную зависимость структурных параметров жидкого Al, рассчитанных из данных рентгенодифракционного эксперимента, вблизи 1073 К [15] и 1233 К [16], что объясняется изменением структуры ближнего порядка расплава.

Анализ сетки Делоне показал, что в рамках выбранной меры тетраэдричности наиболее часто встречающиеся локальные группировки атомов реализуются в виде одиночных декаэдров (пентагональная бипирамида) (рис. 3, а) и двух взаимопроникающих декаэдров (рис. 3, б), которые являются фрагментами икосаэдра (рис. 3, в), поскольку последний можно рассматривать как два развернутых на угол $\pi/5$ декаэдра с общей вершиной. В меньшем количестве присутствуют группировки атомов из десяти и одиннадцати тетраэдров,

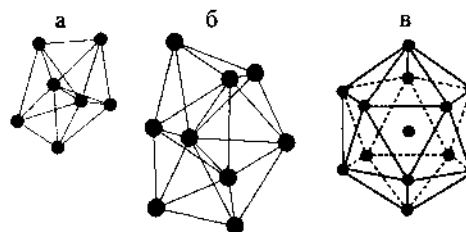


Рис. 3. Наиболее характерные замкнутые политетраэдрические кластеры в жидких металлах: а — декаэдр; б — кластер, состоящий из 8 тетраэдров, являющихся фрагментами икосаэдрической упаковки (в) 20 тетраэдров.

которые следует рассматривать как недостроенные икосаэдры.

Параллельно исследовалось влияние размера базовой ячейки и значений параметра R_c на характер упорядочения атомов в полученных моделях. Выяснилось, что увеличение числа атомов в базовой ячейке от 5832 до 15625 практически не влияет на такие среднестатистические характеристики локальной структуры атомов как коэффициент сферичности, величину его среднеквадратичного отклонения и топологические индексы полиэдров Вороного. Не установлено и определенной зависимости между содержанием замкнутых кластеров, числом атомов в базовой ячейке и температурой. Полученные результаты, скорее всего, свидетельствуют о слабых краевых эффектах для данных систем, хотя следует иметь в виду и то, что они получены на моделях, характеризующих мгновенную структуру расплава.

Влияние параметра R_c на форму потенциала проявляется в линейном увеличении глубины и положения первого минимума на кривой потенциала, и увеличении радиуса жесткой сердцевины атома, что обуславливает более высокую структурированность системы и отображается в увеличении значений коэффициента сферичности, содержания полиэдров с топологическими индексами $n_4 n_5 n_6$, доли атомов в замкнутых кластерах и уменьшении значений среднеквадратичного отклонения коэффициента сферичности.

Для проверки корректности использованных потенциалов взаимодействия были рассчитаны не только статические, но и динамические характеристики исследованных расплавов. Из таблицы видно, что полученные значения коэффициента самодиффузии (D) неплохо согласуются с известными в литературе (отклонения в пределах 20–30 %). Например, экспериментальные значения коэффициента самодиффузии составляют: для жидкого калия $3.85 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ (338 К) [9], для жидкого алюминия [17] — $(6.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ (1000 К), для жидкого натрия — $4.78 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ (388 К) и $8.40 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ (470 К) [18]. Значение коэффициента самодиффузии для жидкого алюминия, рассчитанное с использованием потенциала из работы [12], значительно отличается как от литературных данных, так и от значений, полученных для МД-моделей при использовании метода псевдопотенциала, что подтверждает недостаточную корректность указанного потенциала, о чем уже говорилось выше. При увеличении R_c происходит заметное уменьшение коэффициента самодиффузии, что обусловлено увеличением диаметра жесткой сердцевины

атома и, при сохранении постоянства объема системы, ограничивает перемещение атомов. Отдельно проводился сравнительный анализ МД- и RMC-моделей жидкого алюминия (973 К) на содержание политетраэдрических кластеров при мере тетраэдричности 0.018 и 0.036 (рис. 4). Для обоих значений общее число указанных кластеров в МД-моделях выше, чем в RMC-моделях, хо-

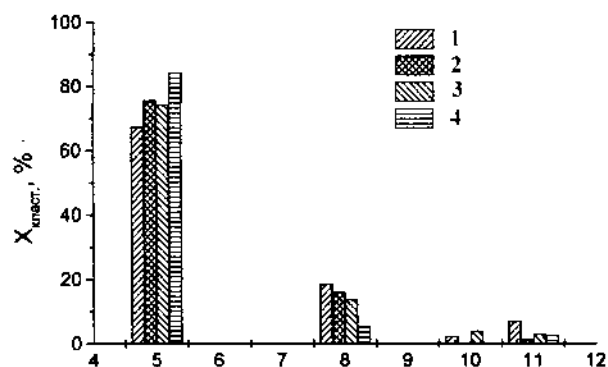


Рис. 4. Распределение типов замкнутых политетраэдрических кластеров в зависимости от размера МД-модели для жидкого алюминия при 973 К ($T=0.018$) в сравнении с RMC-моделью: 1 — МД 5832 ат; 2 — МД 10648 ат; 3 — МД 15625 ат; 4 — RMC 5000 ат.

тя при увеличении меры тетраэдричности различие уменьшается. Относительное содержание декаэдров в RMC-моделях выше, чем в МД-моделях за счет уменьшения количества более крупных кластеров. Следовательно, наличие притяжения в потенциале взаимодействия благоприятствует формированию более крупных политетраэдрических кластеров. Полученные результаты указывают на большую разупорядоченность атомов в RMC-моделях по сравнению с МД-моделями.

При выборе потенциала в МД-моделировании следует соблюдать определенную осторожность, поскольку, как следует из вышеизложенного, кривые $g(R)$ (или СФ) недостаточно чувствительны к конкретной форме используемого потенциала. Следовательно, совпадение модельных и экспериментальных кривых $g(R)$ (или СФ) является недостаточно полным критерием адекватности полученной модели реальной структуре исследуемого расплава. Дополнительным критерием выступает значение коэффициента самодиффузии, который достаточно чувствителен к потенциалу взаимодействия (таблица).

Таким образом, на микроскопическом уровне проведено сравнение структурных моделей жидких Na, K и Al, полученных МД- и RMC-методами. Потенциал межатомного взаимодействия

рассчитан в рамках метода псевдопотенциала. В качестве параметров, характеризующих локальную структуру атомов, выбраны значения коэффициента сферичности, его среднеквадратичное отклонение и топологические индексы $n_4n_5n_6$ полиэдров Вороного, усредненные по всем атомам системы. Для жидких Na и K получено удовлетворительное согласие указанных параметров в МД- и RMC-моделях. На основании количественного сопоставления типов политетраэдрических кластеров в жидком Al при температурах 973, 1073 и 1173 К показано, что RMC-модели дают более разупорядоченную картину распределения атомов, чем МД-модели. Для жидкого Al при 1073 К оба типа моделей показывают аномальное поведение параметров, характеризующих локальную структуру атомов.

РЕЗЮМЕ. З використанням методів молекулярної динаміки (МД), оберненого Монте-Карло (RMC) та даних рентгенодифракційного експерименту отримані структурні моделі для рідких Na, K та Al. Потенціал міжчастинкової взаємодії розрахований за методом псевдопотенціалу з урахуванням обмінно-кореляційних взаємодій у електронному газі. Для всіх металів розраховані з отриманих моделей криві парного розподілу атомів узгоджуються з експериментальними. Встановлено, що для рідких Na і K значення коефіцієнту сферичності, його середньоквадратичного відхилення і топологічних індексів поліедрів Вороного ($n_4n_5n_6$) для моделей, отриманих вказаними методами і такими, що характеризують локальну структуру атомів у розплаві, узгоджуються між собою з незначними відхиленнями в той чи інший бік. Детальний аналіз кількості і типів політетраедричних кластерів вказує, що RMC-моделі дають більш розупорядковану картину розподілу атомів, ніж МД-моделі.

SUMMARY. With use of molecular dynamic method (MD), reverse Monte-Carlo method and experimental diffraction data structural models for liquid Na, K and Al were obtained. The potential of interatomic interaction was calculated with a method of pseudo-potential in view of exchange-correlation interactions in electronic gas. For all metals the curves of atomic pair distribution obtained from received models are coordinated with experimental.

It is established, that for liquid Na and K values of factor of sphericity, its root-mean-square deviation and topological indexes of Voronoy polyhedrons ($n_4n_5n_6$) for the models received by the specified methods and describing local structure of atoms in melts, are coordinated among themselves to insignificant deviations in this or that side. The detailed analysis of quantity and types of polytetrahedron clusters shows, that RMC-models give more disordered picture of atomic distribution than MD-models.

1. McGreevy R.L., Pusztai L. // Mol. Simulation. -1988. -№ 1. -P. 359—367.
2. McGreevy R.L. // J. Phys.: Condens. Matter. -2001. -13, № 46. -P. R877—R913.
3. Fisher H.E., Barnes A.C., Salmon P.S. // Rep. Progr. Phys. -2006. -69. -P. 233—299.
4. Greenfield A.J., Wellendorf J. // Phys. Rev. -1971. -4, № 4. -P. 1607—1612.
5. Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. -М.: Мир, 1973.
6. Singwi K.S., Sjolander A., Tosi M.P., Land R.H. // Phys. Rev. B: Solid state. -1970. -2, № 3. -P. 1044—1053.
7. Казимиров В.П., Баталин Г.И., Шовский В.А. // Металлы. -1976. -№ 6. -С. 84—86.
8. Казимиров В.П., Баталин Г.И. // Физика металлов и металловед. -1974. -38, вып. 3. -С. 493—499.
9. Gonzales Miranda J.M. // J. Phys. F: Met. Phys. -1986. -16, № 1. -P. 1—10.
10. Canales M., Padro J.A. // Phys. Rev. E. -1997. -56, № 2. -P. 1759—1764.
11. Dong K.J., Liu R.S., Yu A.B. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. -2003. -15, № 6. -P. 743—753.
12. Mishin Y., Farkas D. // Phys. Rev. B. -1999. -59, № 5. -P. 3393—3407.
13. Медведев Н.Н. Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. -Новосибирск: Изд-во СО РАН НИЦ ОИГГМ, 2000.
14. Роик А.С., Казимиров В.П., Сокольский В.Э. // Журн. структур. химии. -2004. -45, № 4. -С. 682—691.
15. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А. Дифракционные исследования высокотемпературных расплавов. -М.: Наука, 1980.
16. Базин Ю.А., Емельянов А.В., Баум Б.А., Клименков Е.А. // Металлофизика. -1986. -8, № 2. -С. 11—15.
17. Alemany M.M.G., Gallego L.G., Gonzalez D.J. // Phys. Rev. B. -2004. -70, № 13. -P. 134206-1—134206-6.
18. Cocking S.J. // J. Phys. C: Solid State Phys. -1969. -2, № 2. -P. 2047—2062.

Л.А. Белякова, А.М. Варварин, Д.Ю. Ляшенко, О.В. Хора, Е.И. Оранская

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР
ТИПА "ХОЗЯИН-ГОСТЬ" ***

Синтезированы комплексы включения типа "хозяин-гость", образующиеся между β -циклодекстрином и салициловой кислотой. С помощью ИК- и УФ-спектроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализа доказано, что аксиальные комплексы "хвост вперед" состава 1:1 образуются за счет дисперсионных взаимодействий внутренней гидрофобной полости молекулы β -циклодекстрина с ароматическим ядром салициловой кислоты. Стабилизация салициловой кислоты достигается в результате размещения ее карбоксильной группы в плоскости верхнего края молекулы β -циклодекстрина, а также за счет слабой водородной связи между фенильным гидроксилом и гликозидным атомом кислорода. В результате капсулирования салициловой кислоты происходит изменение ее кристаллической структуры и термостабильности.

В настоящее время лекарственные соединения с пролонгированным действием получают путем капсулирования их в водо- и жирорастворимые полимеры [1]. Вместе с тем комплексы включения типа "хозяин-гость", которые образуют циклодекстрины с разнообразными органическими соединениями, можно рассматривать как наноразмерные капсулы, содержащие нанокочество "гостя" [2]. Учитывая то, что при образовании комплексов включения происходит изменение растворимости, биодоступности и стабильности биологически активных и лекарственных соединений [3, 4], можно ожидать, что такой вид капсулирования лекарственных соединений окажется перспективным для получения медицинских препаратов пролонгированного действия. В связи с этим в настоящей работе было изучено взаимодействие β -циклодекстрина с салициловой кислотой, которая входит в состав многих лекарств [1].

β -Циклодекстрин (Fluka, содержание основного вещества не менее 99 %) использовали без дополнительной очистки. Салициловую (2-гидроксibenзойную) кислоту (Реахим, ч.д.а., $pK_a = 2.9$, $T_{пл} = 159.5^\circ\text{C}$) очищали перекристаллизацией из этилового спирта.

УФ-спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Specord M-40 в интервале 220—360 нм. ИК-спектры записывали на однолучевом ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Thermo Nicolet NEXUS с использованием приставки диффузного отражения NEXUS Smart Collector. Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре ДРОН-4-07 (излучение CuK_α с никелевым фильтром). Термогравиметрический анализ выполняли на дериватографе Q-1500 D в интервале 20—1000 $^\circ\text{C}$. Скорость нагрева 10 град/мин. Чув-

ствительность ДТА = 250, ДТГ = 500, ТГ = 500.

УФ-спектр салициловой (2-гидроксibenзойной) кислоты HSA в *n*-гексане в концентрационном интервале 0.1—1.0 ммоль/л содержит две полосы поглощения — $\lambda_1 = 237.6$ нм, $\epsilon_1 = 7538$; $\lambda_2 = 307.1$ нм, $\epsilon_2 = 3959$, которые относятся к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам дизамещенного бензола и поэтому смещены в длинноволновую область по сравнению с их положением в бензоле ($\lambda_1 = 200.0$ нм, $\epsilon_1 = 8000$; $\lambda_2 = 250.0$ нм, $\epsilon_2 = 230$). Положение основной полосы $\lambda_1 = 237.6$ нм хорошо совпадает с расчетными данными ее максимума по сравнению с полосой поглощения для бензойной кислоты (230 нм) при введении инкремента (+7 нм) для заместителя в орто-положении (ОН-группы) [5]. Длинноволновую полосу поглощения HSA в *n*-гексане (307.1 нм), по-видимому, следует отнести к локальному возбуждению фенильного ядра. Для фенола эта полоса находится при $\lambda_2 = 270$ нм, $\epsilon_2 = 1450$. Замена неполярного растворителя на полярный (рис. 1) приводит к сдвигу обеих полос поглощения салициловой кислоты в коротковолновую область спектра ($\lambda_1 = 233.1$ и $\lambda_2 = 298.2$ нм), а также к уменьшению их интенсивности ($\epsilon_1 = 6553$, $\epsilon_2 = 3292$). Длинноволновая полоса поглощения салициловой кислоты в полярном растворителе претерпевает bathochromic смещение ($\lambda_2 = 298.2$ нм) по сравнению с фенолом, а ее интенсивность увеличивается. Это является доказательством участия фенильного кольца HSA в образовании водородной связи [6].

β -Циклодекстрин не имеет характеристических полос в УФ-области спектра. При добавлении к 1 мМ водному раствору салициловой кислоты увеличивающихся количеств β -CD в электронном спектре HSA (рис. 2) наблюдается длин-

* Работа выполнена при финансовой поддержке комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины "Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии" N 0103U006289.

новолновый сдвиг обеих полос поглощения ($\lambda_1 = 235.3$ нм, $\lambda_2 = 301.8$ нм), а также увеличение их интенсивности ($\epsilon_1 = 6695$, $\epsilon_2 = 3412$). Такое изменение УФ-спектра можно объяснить появлением неполярного окружения у молекул HSA. Это возможно в случае образования комплекса включения типа "хозяин-гость", когда молекула салициловой кислоты входит во внутреннюю гидрофобную полость β -циклодекстрина. Идентичность УФ-спектров (рис. 2) в широком интервале соотношений $[\beta\text{-CD}]:[\text{HSA}] = 0.1:1.0\text{—}10.0:1.0$ дает основание считать, что образуются комплексы одного и того же состава. Поскольку в выбранной концентрационной области салициловая кислота существует в виде мономера, а также учитывая тот факт, что при образовании комплексов включения $\beta\text{-CD}$ —HSA не выявлено существенного вклада водород-

ных связей, наиболее вероятным представляется образование комплексов состава 1:1 в результате дисперсионного взаимодействия ароматического ядра молекулы HSA с гликозидными звеньями $\beta\text{-CD}$:

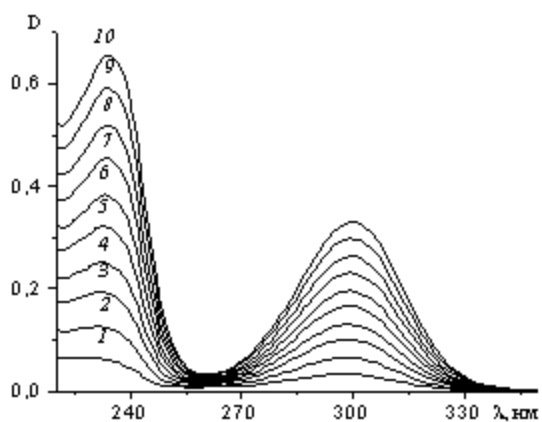
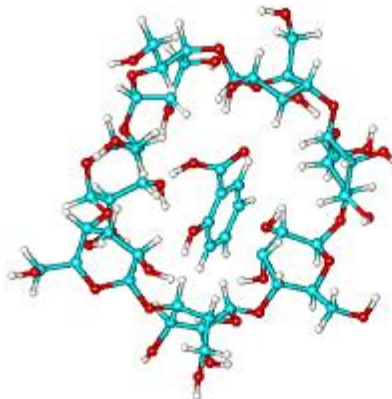


Рис. 1. УФ-спектры поглощения салициловой кислоты в воде в интервале концентраций 0.1—1.0 ммоль/л.

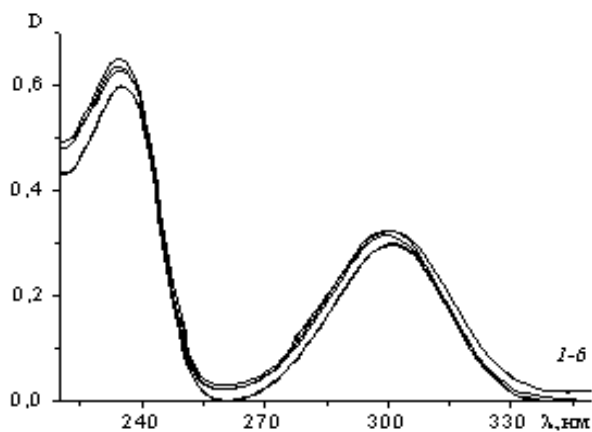


Рис. 2. УФ-спектры поглощения 1 ммоль водного раствора салициловой кислоты в присутствии β -циклодекстрина (время контакта 168 ч, $t = 25^\circ\text{C}$ при мольном соотношении $[\beta\text{-CD}]:[\text{HSA}] = 0.1:1.0$ (1), $0.5:1.0$ (2), $1:1$ (3), $2:1$ (4), $5:1$ (5) и $10:1$ (6).

Комплексы включения $\beta\text{-CD}$ —HSA были получены жидкофазным способом (1 мМ водные растворы с pH 2), а также путем растирания сухой эквимольной смеси $\beta\text{-CD}$ и HSA и выделены в твердом виде.

На дифрактограммах β -циклодекстрина и салициловой кислоты (рис. 3) присутствует ряд интенсивных пиков, подтверждающих индивидуальность кристаллической структуры этих соединений. Дифрактограмма механической смеси $\beta\text{-CD}$ и HSA представляет собой суперпозицию спектров отдельных химических соединений. Дифрактограммы всех продуктов взаимодействия β -циклодекстрина с салициловой кислотой отличаются от смеси $\beta\text{-CD}$ и HSA практически полным отсутствием пиков, характерных для кристаллической салициловой кислоты. Пики, присутствующие на дифрактограммах продуктов взаимодействия $\beta\text{-CD}$ с HSA, уширены, интенсивность их незначительно (в пределах одного порядка) отличается от интенсивности пиков β -циклодекстрина. Однако положение пиков и их количество не совпадает с дифрактограммой кристаллического $\beta\text{-CD}$, а также зависит от способа получения продуктов. Характерным для этих дифрактограмм является также наличие аморфного гало. Выявленные отличия дифрактограмм продуктов взаимодействия $\beta\text{-CD}$ с HSA от дифрактограммы их механической смеси свидетельствуют об образовании новых фаз с различной степенью кристалличности. Это может быть следствием образования комплексов включения типа "хозяин-гость", а именно, вхождения молекулы салициловой кислоты во внутреннюю гидрофобную полость молекулы β -циклодекстрина [7, 8]. Формирование различных кристалличес-

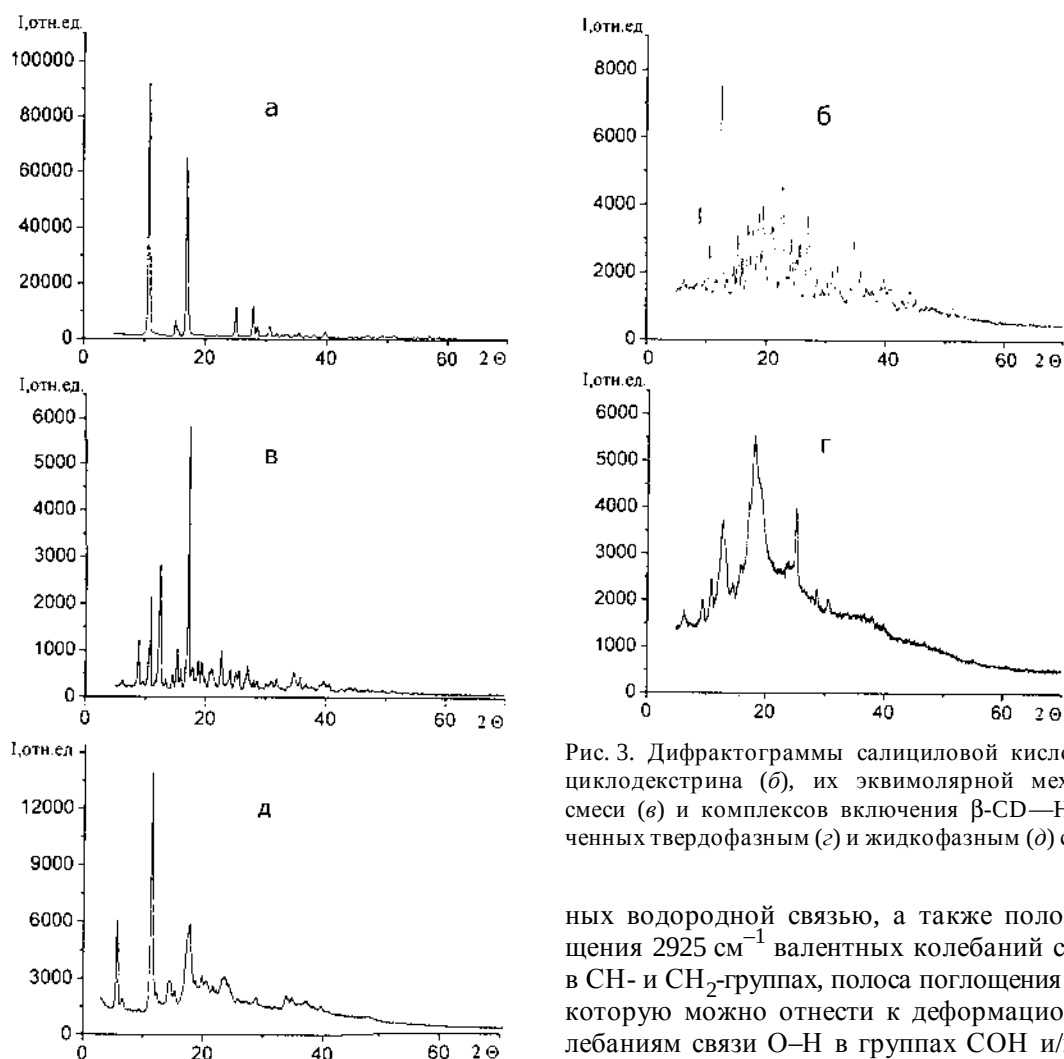


Рис. 3. Дифрактограммы салициловой кислоты (а), β -циклодекстрина (б), их эквимольной механической смеси (в) и комплексов включения β -CD—HSA, полученных твердофазным (г) и жидкофазным (д) способами.

ких фаз, очевидно, обусловлено способом синтеза комплексов включения β -CD—HSA. Более высокая степень кристалличности комплекса включения, полученного жидкофазным способом, может быть связана также с длительностью синтеза (168 ч по сравнению с 6 ч для твердофазного способа).

В ИК-спектре салициловой кислоты (рис. 4, кривая 1) регистрируется полоса поглощения валентных колебаний связи О—Н фенольного гидроксила (3240 см^{-1}), полосы поглощения валентных — в виде плеча (3050 см^{-1}) и деформационных (1298 см^{-1}) колебаний связи С—Н ароматического кольца, полоса поглощения связи С=О с двумя максимумами ($1675, 1664\text{ см}^{-1}$) и полосы поглощения связи С=С бензольного кольца ($1611, 1578, 1480, 1466\text{ см}^{-1}$) [9]. В ИК-спектре β -CD (рис. 4, кривая 2) регистрируется широкая полоса поглощения с максимумом при 3325 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями гидроксильных групп, связан-

ных водородной связью, а также полоса поглощения 2925 см^{-1} валентных колебаний связи С—Н в CH - и CH_2 -группах, полоса поглощения 1647 см^{-1} , которую можно отнести к деформационным колебаниям связи О—Н в группах CON и/или в молекулах воды, и полосы поглощения $1424, 1364, 1335\text{ см}^{-1}$, принадлежащие деформационным колебаниям связи С—Н в CH_2OH - и CHON -группах [10—12].

В ИК-спектрах комплексов включения (рис. 4, кривые 4, 5) появляются полосы поглощения связи С=С ароматического кольца HSA ($1611\text{--}1612, 1582$ и $1484\text{--}1486\text{ см}^{-1}$), которых нет в ИК-спектре эквимольной смеси (рис. 4, кривая 3). Это, по-видимому, вызвано ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями ароматического кольца HSA с внутренней гидрофобной полостью β -CD [13].

Учитывая размеры молекул салициловой кислоты и β -циклодекстрина, образование аксиальных комплексов включения типа "хозяин—гость" возможно только через более широкий край молекулы β -CD, причем в гидрофобную полость погружается ароматическое ядро HSA, а ее карбоксильная группа размещается в плоскости верхнего края молекулы β -циклодекстрина. Таким обра-

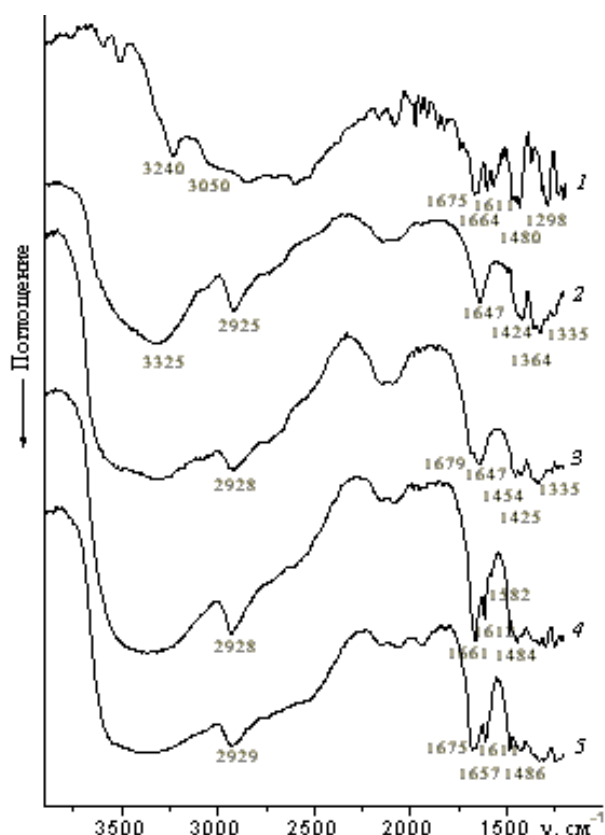
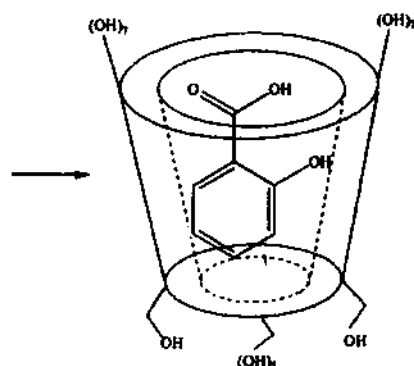


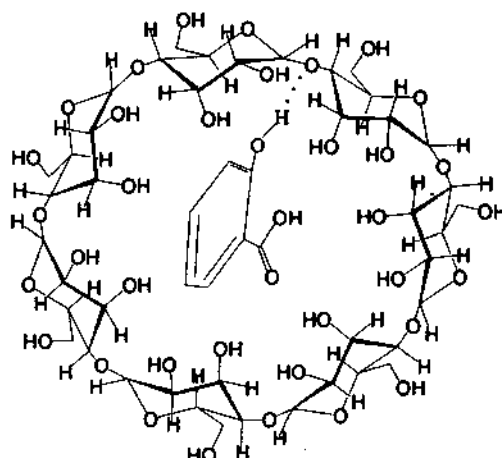
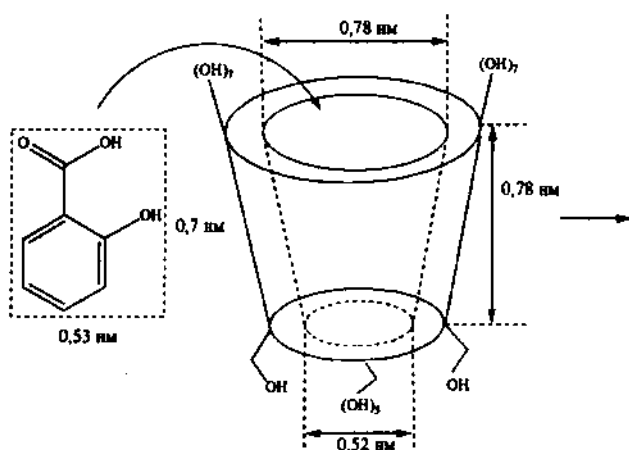
Рис. 4. ИК-спектры салициловой кислоты (1), β -циклодекстрина (2), их эквимольной смеси (3) и комплексов включения β -CD—HSA, полученных твердофазным (4) и жидкофазным (5) способами.

зом, образующийся комплекс включения β -CD—HSA имеет строение "хвост вперед" (схема ниже).

Стабилизация молекулы-"гостя" в полости β -циклодекстрина может происходить также за счет слабой водородной связи между функциональными группами "гостя" и "хозяина" [14]. В слу-



чае салициловой кислоты возможно образование водородной связи с участием карбонильной группы HSA и спиртовой группы β -CD [15] или гидроксильной группы ароматического кольца HSA с гликозидным атомом кислорода β -CD [13]. В ИК-спектре комплексов включения β -CD—HSA (рис. 4, кривые 4, 5) интенсивность полосы поглощения ν (C=O) карбоксильной группы молекулы салициловой кислоты существенно увеличивается по сравнению с эквимольной смесью β -CD и HSA (рис. 4, кривая 3), однако она практически не смещается в низкочастотную область. Это однозначно свидетельствует о вхождении молекулы HSA в полость β -CD и отсутствии водородной связи между атомом кислорода карбонильной группы и атомом водорода гидроксильной группы β -циклодекстрина. Вместе с тем в ИК-спектре комплексов включения (рис. 4, кривые 4, 5) полоса поглощения связи O—H фенольного гидроксила (3240 см^{-1}) не проявляется, что обусловлено, по-видимому, ее уширением, смещением в низкочастотную область и попаданием в область поглощения валентных колебаний связи C—H β -циклодекстрина в результате образования водородной связи с гликозидным атомом кислорода β -CD [13]:



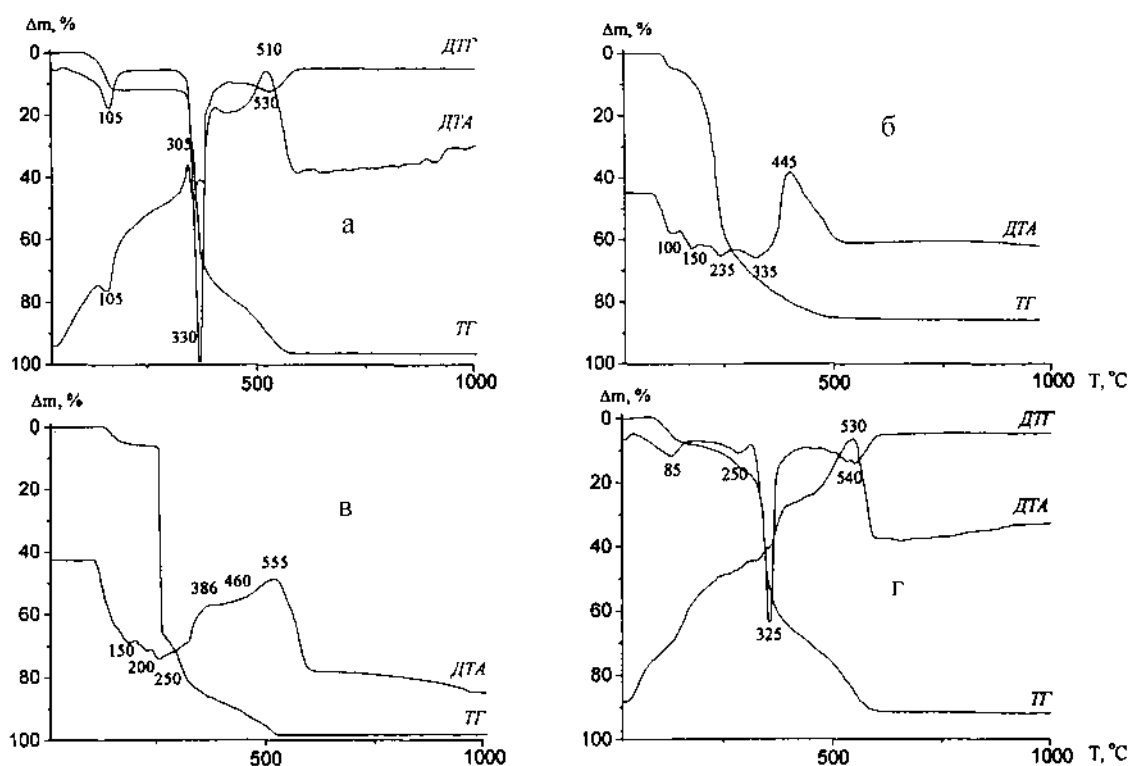


Рис. 5. Термограммы β -циклодекстрина (а), салициловой кислоты (б) и комплексов включения β -CD—HSA, полученных жидкофазным (в) и твердофазным (г) способами.

Отличия полосы поглощения связи ν ($C=O$) в ИК-спектрах комплексов включения (рис. 4, кривые 4, 5), связаны, по-видимому, с наличием примесей β -CD и HSA в комплексе, полученном растиранием эквимольной механической смеси (рис. 4, кривая 3).

На рис. 5 приведены термограммы β -циклодекстрина, салициловой кислоты, а также комплексов включения β -CD—HSA, синтезированных жидкофазным и твердофазным способами. На термограмме β -CD присутствуют два эндоэффекта (105 и 330 °C) и один экзоэффект при 510 °C, сопровождающиеся потерей массы на кривых ТГ и ДТГ. Низкотемпературный эндоэффект относится к удалению молекул воды, находящихся в полости β -CD. Два другие термоэффекта соответствуют деструкции спиртовых групп и разрушению глюкопиранозных звеньев β -CD. Термодеструкция салициловой кислоты сопровождается четырьмя эндоэффектами (100, 150, 235 и 335 °C) и интенсивным экзоэффектом при 445 °C. В комплексе включения, полученном твердофазным способом, присутствуют примеси β -CD (эндоэффект с максимумом при 325 °C) и HSA, поэтому характер его термодеструкции менее четкий, чем для комплекса, синтезированного в растворе. Дест-

рукция комплекса включения, полученного жидкофазным способом, происходит, как и в случае салициловой кислоты, в несколько этапов, однако все эндотермические (150, 200, 250, 300—335 °C) и экзотермический (555 °C) термоэффекты сдвинуты на 50—110 °C в высокотемпературную область. Повышение термостабильности комплексов включения типа "хозяин—гость" по сравнению с молекулой-"гостем" может служить косвенным доказательством отсутствия сильных специфических взаимодействий (водородных связей) между взаимодействующими молекулами [16—18]. Таким образом, при взаимодействии салициловой кислоты с β -циклодекстрином происходит образование комплексов включения типа "хозяин—гость" состава 1:1 за счет дисперсионного притяжения ароматического кольца HSA к внутренней полости молекулы β -CD. Стабилизация внутри торообразной молекулы β -циклодекстрина достигается также благодаря образованию слабых водородных связей между фенильным гидроксидом салициловой кислоты и гликозидным атомом кислорода молекулы β -циклодекстрина. В результате капсулирования салициловой кислоты происходит изменение ее кристаллической структуры и термостабильности.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано комплекси включення типу "господар–гість", які утворюються між β -циклодекстрином та саліциловою кислотою, що є нестероїдним лікарським препаратом з широким спектром протизапальної дії. За допомогою ІЧ- та УФ-спектроскопії, рентгенофазового та термогравіметричного аналізу показано, що аксиальні комплекси "хвіст вперед" складу 1:1 утворюються шляхом дисперсійних взаємодій внутрішньої гідрофобної порожнини молекули β -циклодекстрина з ароматичним ядром саліцилової кислоти. Стабілізація саліцилової кислоти досягається у результаті розміщення її карбоксильної групи в площині верхнього краю молекули β -циклодекстрина, а також шляхом слабого водневого зв'язку між фенільним гідроксидом та глікозидним атомом кисню. В результаті капсулювання саліцилової кислоти відбувається зміна її кристалічної структури і термостабільності.

SUMMARY. The inclusion complexes of the "host-guest" type between β -cyclodextrin and nonsteroid antiphlogistic drug (salicylic acid) have been synthesized. It was proved the formation of axial "tail first" complexes of 1:1 composition through dispersion interactions of inner hydrophobic cavity of β -cyclodextrin and aromatic ring of salicylic acid using IR spectroscopy, spectrophotometry, X-ray diffraction and thermogravimetric analysis with programmed heating. Stabilization of salicylic acid is accounted for by the location of carboxylic group in a plane of the upper edge of β -cyclodextrin molecule and the occurrence of weak hydrogen bond between phenolic hydroxyl and glycosidic oxygen atom. The crystalline structure and thermal stability of salicylic acid are changed as a result of its encapsulation.

1. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. -М.: Изд-во "Новая волна", 2000.
2. *Belyakova L.A., Varvarin A.M., Lyashenko D.Yu.,*

- Khora O.V.* // Ads. Sci. Techn. -2005. -**23**, № 9. -P. 703—719.
3. *Hedges A.R.* // Chem. Rev. -1998. -**98**, № 5. -P. 2035—2044.
4. *Uekama K., Hirayama F., Irie T.* // Ibid. -1998. -**98**, № 5. -P. 2045—2078.
5. *Rao C.N.R.* Ultra-violet and Visible Spectroscopy Chemical Applications. -London: Butterworths, 1961.
6. *Brand J.C.D., Eglinton G.* Applications of Spectroscopy to Organic Chemistry. - London: Oldbourne Press, 1965.
7. *Fernandes C.M., Vieira M.T., Veiga F.J.B.* // Eur. J. Pharm. Sci. -2002. -**15**. -P. 79—88.
8. *Calabro M.L., Tommasini S., Donato P. et al.* // J. Pharm. Biomed. Analysis. -2004. -**35**. -P. 365—377.
9. *Харитонов Ю.А., Туйебахова З.К.* // Докл. АН СССР. -1989. -**307**, № 6. -С. 1423—1428.
10. *Chemical Applications of Spectroscopy* / Ed. by W. West. -New York; London: Interscience, 1956.
11. *Phan T.N.T., Bacquet M., Laureyns J., Morcellet M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. -1999. -**1**. -P. 5189—5195.
12. *Gao Z.-W., Zhao X.-P.* // J. Colloid Interface Sci. -2005. -**289**. -P. 56—62.
13. *Huang M.-J., Watts J.D., Bodor N.* // Int. J. Quant. Chem. -1997. -**65**. -P. 1135—1152.
14. *Netto-Ferreira J.C., Ilharco L.M., Garcia A.R., Vieira Ferreira L.F.* // Langmuir. -2000. -**16**, № 26. -P. 10392—10397.
15. *Хора О.В., Ляшенко Д.Ю., Белякова Л.О.* // 36. наук. праць десятої наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2005". -Львів: Видавничий центр Львів. націон. ун-ту ім. Івана Франка, 2005. -О36.
16. *Mura P., Zerrouk N., Faucci M.T. et al.* // Eur. J. Pharm. Biopharm. -2002. -**54**. -P. 181—191.
17. *Haiyun D., Jianbin C., Guomei Z. et al.* // Spectrochim. Acta A. -2003. -**59**. -P. 3421—3423.
18. *Wen X., Tan F., Jing Z., Liu Z.* // J. Pharm. Biomed. Analysis. -2004. -**34**. P. 517—523.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 22.12.2006

УДК 541.128.3 + 542.943.7

В.Я. Забуга, Г.Г. Цапюк, В.К. Яцимирський, А.В. Романівська, Т.Г. Вербецька

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ОКСИДІВ МІДІ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ САЖІ

Досліджено окиснення сажі киснем повітря у присутності оксидів міді при атмосферному тиску у діапазоні температур 633—703 К. Визначено константи швидкості каталітичного процесу. Знайдено оптимальний діапазон значень вмісту каталізатора в зразку, за межами якого похибки константи швидкості значно зростають. Одержано порівняльні характеристики активності оксидів міді і марганцю.

Визначення активності гетерогенних каталізаторів у реакціях вуглецю з газами наштотується на ряд об'єктивних труднощів, пов'язаних з малою рухливістю молекул як каталізатора, так і

© В.Я. Забуга, Г.Г. Цапюк, В.К. Яцимирський, А.В. Романівська, Т.Г. Вербецька, 2007

одного з реагентів, а також з відносно високою хімічною активністю вуглецю. Ці обставини унеможливають усунення некаталітичного процесу, що відбувається паралельно з каталітичним, а також зумовлюють істотний вплив макрофакторів, які не завжди вдається усунути або врахувати. Через зазначені та ряд інших труднощів на сьогодні відсутні достатньо обґрунтовані методи оцінки активності каталізаторів в реакціях вуглецю з газами, а опубліковані різними авторами ряди їх активності не завжди співпадають між собою.

У попередній роботі [1] нами запропонований варіант визначення константи швидкості каталітичної реакції вуглецю сажі з киснем повітря шляхом вичленення її із сумарного процесу і оцінена активність оксидів марганцю в реакції окиснення сажі. За міру активності приймалося відношення констант швидкості каталітичного і некаталітичного процесів.

У даній роботі досліджували каталітичну активність міді в реакції окиснення сажі марки К354 з питомою поверхнею $88 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ і зольністю 0.05 %. Як і в попередній, оцінювали константу швидкості каталітичного процесу, вичленивши її з ефективної константи k_{ef} , яка характеризує сумарний процес і визначається при обробці експериментальної кінетичної кривої. Експеримент виконували при малому вмісті каталізатора в зразку. Каталізатор вводили змочуванням сажі водним розчином ацетату міді, що сприяє рівномірному його розміщенню на поверхні часточок сажі у вигляді йонів, а після висушування і термічного розкладу солі — у вигляді молекул оксиду. Ступінь покриття поверхні сажі молекулами каталізатора розраховували за формулою:

$$\theta = \frac{\omega N_A C}{MS(1-C)} = B \frac{C}{1-C}, \quad (1)$$

де N_A — число Авогадро, моль^{-1} ; M — молекулярна маса каталізатора, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$; S — питома поверхня сажі, $\text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$; C — масова частка каталізатора в вихідному зразку; ω — посадковий майданчик молекули каталізатора, см^2 , розрахований за формулою

$$\omega = \left(\frac{M}{dN_A} \right)^{2/3}, \quad (2)$$

де d — густина речовини каталізатора, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Кінетичне рівняння окиснення зразка (в кінетичному режимі) приймали у вигляді:

$$-\frac{dg}{dt} = k_C g(1-\theta)C_{O_2} + k_Z g \theta C_{O_2} =$$

$$= k_{ef} g C_{O_2}, \quad (3)$$

де k_C і k_Z — константи швидкості некаталітичного і каталітичного процесів відповідно; g — маса зразка, г; C_{O_2} — концентрація кисню в повітрі, $\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}$.

Зв'язок між константами швидкості виражається формулою:

$$k_Z = k_C + \frac{k_{ef} - k_C}{\theta}. \quad (4)$$

При вивченні активності каталізаторів окиснення вугілля істотне значення має величина вмісту каталізатора в зразку. Можна показати, що відносна похибка константи швидкості каталітичного процесу виражається формулою:

$$\delta k_Z = \frac{2 + \theta}{\gamma - 1 + \theta} \delta k_C + \frac{\gamma - 1}{\gamma - 1 + \theta} \delta \theta, \quad (5)$$

де $\gamma = k_{ef}/k_C$; $\delta \theta = \Delta \theta / \theta$ — відносна похибка ступеня покриття поверхні вугілля каталізатором.

При виведенні формули (5) приймали, що $\delta k_C = \delta k_{ef}$. Формула показує, що зменшення вмісту каталізатора приводить до зростання похибки константи швидкості каталітичного процесу. Справді, кожен із двох доданків у правій частині формули прямує до безмежності, коли вміст каталізатора прямує до нуля. Перший доданок — через те, що знаменник прямує до нуля (коли $C \rightarrow 0$, то і $\theta \rightarrow 0$, а $\gamma \rightarrow 1$), другий — через те, що $\gamma - 1$ в чисельнику скорочується з $\gamma - 1 + \theta$ в знаменнику, а $\delta \theta = \frac{dC}{C(1-C)} \rightarrow \infty$.

В останній колонці табл. 1 наведені відносні похибки δk_Z при температурі 690 К, розраховані за формулою (5) з використанням параметрів рівняння Арреніуса, представлених у табл. 2.

Величину відносної похибки ефективної константи швидкості приймали рівною $\delta k_C = 0.004$. В третій і четвертій колонках табл. 1 приведені ступені покриття поверхні сажі каталізатором, від-

Т а б л и ц я 1

Залежність відносної випадкової похибки k_Z від вмісту каталізатора у зразку згідно з формулою (5) і експериментально знайденим значенням γ при температурі 690 К

C_0	δC	θ_0	θ_t	γ	δk_Z
0.00025	0.016	0.0016	0.0022	1.7	0.027
0.0005	0.0080	0.0032	0.0046	2.4	0.014
0.001	0.0040	0.0065	0.015	4.2	0.0063
0.0025	0.0016	0.016	0.107	26	0.0019

повідно, у вихідних і у частково окиснених зразках, що відповідають відрізкам кінетичної кривої, з яких визначали ефективні константи швидкості. Обидві величини розраховували за формулою (1), використовуючи або початковий вміст каталізатора C_0 , або фактичний його вміст на оброблюваному відрізку кінетичної кривої C_t .

Вміст каталізатора в зразку в окремій точці кінетичної кривої розраховували за формулою:

$$C_i = \frac{g_0}{g_i} C_0, \quad (6)$$

а величину C_t знаходили як середнє арифметичне вмісту каталізатора в першій і останній точках оброблюваного відрізка.

Температурну залежність C_t виражали рівнянням:

$$\ln C_t = a_0 + \frac{a_1}{T}, \quad (7)$$

за допомогою якого перераховували C_t на необхідну температуру.

При збільшенні вмісту каталізатора і за умови, що каталізатор розміщується на поверхні часточок сажі моношаром, граничне значення похибки (при досягненні $\theta=1$) повинно було б виражатися формулою:

$$\delta k_Z = 3\delta k_{ef} + \left(1 - \frac{k_C}{k_{ef}}\right) \delta C. \quad (8)$$

Насправді ж умова моношару порушується уже при незначних “концентраціях” каталізатора, що спричиняє зростання похибки δk_Z при збільшенні C . Отже, повинен існувати досить вузький інтервал “концентрацій” каталізатора, сприятливий для визначення його активності. Приймаючи $\theta=1$, за формулою (1) можна розрахувати вміст каталізатора, достатній для покриття всієї поверхні сажі моношаром.

Якщо припустити, що мідь у каталізаторі знаходиться у вигляді CuO , то $C_m=0.1338$. Експериментально було знайдено, що відхилення k_Z від середнього значення різко зростають, коли вміст каталізатора стає меншим за 0.00025 і коли стає більшим за 0.0025. Слід також мати на увазі, що формула (5) характеризує лише випадкову похибку k_Z , яка визначається випадковою похибкою k_{ef} в межах даної кінетичної кривої, а також випадковою похибкою C . Систематична ж похибка k_Z , зумовлена не достатньою відтворюваністю всіх параметрів кінетичної кривої при повторенні експериментів, може бути значно більшою.

Кінетичний експеримент виконували на гравіметричній установці з використанням зразка “ву-

гілля в стаканчику” [2]. Обробку результатів здійснювали за допомогою рівняння кінетичної кривої (9):

$$t = t_1 + \frac{(g_1 - g) \left(G - \frac{g_1 + g}{2}\right)}{A C_{O_2}} + \frac{1}{k_{ef} C_{O_2}} \ln \frac{\text{sh}(h_1)}{\text{sh}(h)}, \quad (9)$$

де k_{ef} — константа швидкості сумарного процесу, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$; $A = \frac{2}{x+1} 60 M S^2 \rho D$ і $A^* = A \eta^2$

— дифузійні константи в газовій фазі і в зразку, $\text{г}^2 \cdot \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$; G — ефективна ємність стаканчика, виражена вагою сажі в грамах; g_0 , g_1 і g — вихідна, початкова і поточна маси зразка, г; $h_1 = (g_1 - g_0 C) \sqrt{k_{ef}/A^*}$ і $h = (g - g_0 C) \sqrt{k_{ef}/A^*}$ — початкова і поточна безрозмірні висоти зразка; t_1 і t — початковий і поточний час, хв; D — коефіцієнт дифузії кисню в повітрі, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; ρ — насипна маса зразка, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$; η — поруватість зразка; x — частка CO_2 в продуктах окиснення вуглецю; $M=12$ — атомна маса вуглецю, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ефективні константи швидкості визначали двома різними способами. Один з них полягав у мінімізації цільової функції F :

$$F = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(1 - \frac{t_i}{f_i}\right)^2, \quad (10)$$

де t_i — вимірний час; f_i — час, розрахований за рівнянням (9); N — кількість експериментальних точок на кінетичній кривій.

Знайдена цим способом константа позначена k_{mir} . Вона являє собою найбільш імовірне середнє значення ефективної константи швидкості для всього оброблюваного відрізка кінетичної кривої.

Окрім цього, ефективні константи швидкості розраховували за рівнянням:

$$k_i = \frac{\frac{\text{sh}(h_1)}{\ln \frac{\text{sh}(h_1)}{\text{sh}(h)}}}{(t - t_1) C_0 - \frac{(g_1 - g) \left(G - \frac{(g_1 + g)}{2}\right)}{A}}. \quad (11)$$

В останньому випадку розрахунок здійснювали ітераційним методом до сталого значення k_p , визначаючи в кожному циклі параметри h_1 і h з використанням значення k_p , знайденого в попередньому циклі. Цей спосіб дозволяє визначити константу швидкості в кожній експериментальній точці і, таким чином, оцінити ступінь її постійності по ходу кінетичної кривої. Середнє арифметичне значення констант k_i позначено k_{iter} . Цей спосіб дозволяє також розрахувати середньо-

квадратичне відхилення і відносну похибку ефективної константи швидкості, середня величина якої ($\delta k_{ef} = 0.004$) була використана вище.

Каталітичний вплив води враховували, визначаючи константу k_C при окисненні сажі, попередньо замоченої водою і висушеної в тому ж режимі, що й зразки з каталізатором. Оскільки температури експерименту при каталітичному і не каталітичному окисненні не співпадають, константи k_C і k_{ef} знайдені при різних температурах, обробляли з допомогою рівняння Арреніуса і далі обчислювали для однієї і тієї ж температури.

Через значну каталітичну активність оксидів міді на кінетичних кривих мають місце перегини [3], пов'язані з переходами від верхнього термічного режиму до нижнього при досягненні певного ступеня вигорання вуглецю. Константи швидкості визначали лише з тих відрізків кінетичних кривих, які відповідають нижньому режиму. Параметри рівняння Арреніуса, знайдені за ефективними константами швидкості k_{ef} , приведені в табл. 2.

З використанням параметрів рівняння Арреніуса, представлених у табл. 2, розраховували ефективні константи швидкості каталітичного процесу $k_{ef,min}$ і $k_{ef,iter}$ при тій чи іншій температурі і константи швидкості некаталітичного процесу $k_{C,min}$ і $k_{C,iter}$ при тій же температурі. За формулою (4) розраховували константи швидкості каталітичного процесу k_Z з використанням у формулі (1) як початкового значення вагової частки каталізатора в зразку C_0 , так і фактичного вмісту каталізатора на оброблюваному відрізку кінетичної кривої C_t . В табл. 3 для прикладу приведені їх значення при температурі 690 К.

Видно, що при використанні початкового вмісту каталізатора в зразку C_0 розраховані величини k_Z зростають при збільшенні C_0 . У випадку

Т а б л и ц я 3

Значення констант k_Z , розрахованих із k_{min} при температурі 690 К на основі різних гіпотез щодо величини C у формулі (1)

Вагова частка каталізатора у зразку		k_Z при різних C у формулі (3)	
Початкова, C_0	На оброблюваному відрізку, C_t	$C=C_0$	$C=C_t$
0.00025	0.00034	39000	29000
0.0005	0.00070	38000	27000
0.001	0.0023	44000	20000
0.0025	0.037	140000	21000
$(k_Z)_{серед} \pm \Delta k_Z$		65000 ± 50000	23000 ± 4000
Відносна похибка $(k_Z)_{серед}$		0.76	0.18

лінійної апроксимації вільні члени не значимі, а коефіцієнт при C_0 демонструє залежність констант від вмісту каталізатора.

$$k_{Z,min}(C_0) = (1.5 \pm 5.4) \cdot 10^4 + (4.8 \pm 3.9) \cdot 10^7 \cdot C_0; \\ R_{xy} = 0.9650; \quad (12)$$

$$k_{Z,iter}(C_0) = (1.4 \pm 5.4) \cdot 10^4 + (4.8 \pm 3.9) \cdot 10^7 \cdot C_0; \\ R_{xy} = 0.9653. \quad (13)$$

Альтернативний розрахунок k_Z з використанням у формулі (1) фактичного вмісту C_t показав, що залежність константи від вмісту каталізатора відсутня, оскільки коефіцієнти при C_t не значимі. Натомість значимими стали вільні члени, які за змістом являються константами k_Z .

$$k_{Z,min}(C_t) = (2.8 \pm 1.3) \cdot 10^4 - (3.1 \pm 9.6) \cdot 10^6 \cdot C_t; \\ R_{xy} = 0.6958; \quad (14)$$

$$k_{Z,iter}(C_t) = (2.8 \pm 1.3) \cdot 10^4 - (3.0 \pm 9.6) \cdot 10^7 \cdot C_t;$$

Т а б л и ц я 2

Параметри рівняння Арреніуса для ефективних констант швидкості k_{min} та k_{iter}

Вміст каталізатора, ваг. ч.	Температурний інтервал, К	Передекспоненти і енергії активації			
		$k_{min}^0 \cdot 10^{-19},$ $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$	$E_{min},$ $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$k_{iter}^0 \cdot 10^{-19},$ $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$	$E_{iter},$ $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
0	703–776	28.6	244 ± 23	26.4	244 ± 23
0.00025	693–773	0.649	220 ± 16	0.631	220 ± 15
0.0005	673–743	4.10	228 ± 22	3.67	228 ± 22
0.001	664–723	0.0376	198 ± 23	0.0391	198 ± 23
0.0025	613–653	0.0000599	151 ± 24	0.0000637	151 ± 23

$$R_{xy} = 0.6903. \quad (15)$$

Наведені в табл. 3 результати показують, що розходження в величинах k_Z , розрахованих різними методами, зростають при збільшенні вмісту каталізатора. Тому можна було думати, що надійніші результати будуть одержані, якщо екстраполювати k_Z на нульовий вміст каталізатора. І справді, як видно з рівнянь (14) і (15), вільні члени близькі до середнього значення k_Z , розрахованого з використанням у формулі (1) фактичного вмісту каталізатора (див. табл. 3).

Таким чином, урахування того факту, що на відрізку кривої, з якого визначається k_{ef} вуглець в зразку частково уже вигорів і фактичний вміст каталізатора став більшим, ніж був початковий, дозволяє одержати k_Z з кращими статистичними характеристиками.

Як видно з табл. 3, відносне значення середньоквадратичного відхилення $k_{Z,min}(C_t)$ значно менше, ніж $k_{Z,min}(C_0)$.

Константа швидкості хімічної реакції не повинна залежати від концентрації реагентів. І справді, незалежність константи швидкості окиснення чистої сажі від її маси підтверджується постійністю $k_{C,iter}$ в межах оброблюваного відрізка кінетичної кривої. У випадку каталітичного процесу константа не повинна залежати також і від вмісту каталізатора в зразку. Як уже зазначалося, залежність значно зменшується, якщо при розрахунку константи замість C_0 використовувати C_t . Але і ця величина є лише наближеною оцінкою фактичного вмісту каталізатора, оскільки вона є усередненою не тільки по відрізку кінетичної кривої, але і в кожній точці кривої, де вона є середньою величиною для працюючого шару зразка, в якому ступінь вигорання вуглецю зменшується при заглибленні в зразок. Тому більш обґрунтованою повинна бути формула:

$$C_{ef} = (1 - \alpha)C_0 + \alpha C_t. \quad (16)$$

Ця формула дає середньозважене значення ефективного вмісту каталізатора C_{ef} . Величину коефіцієнта α , який визначає внески C_0 і C_t при оцінці k_Z , знаходили такою, щоб вона найкращим чином забезпечувала незалежність константи k_Z від вмісту каталізатора в зразку. Кількісним критерієм цього слугувала величина відносного середньоквадратичного відхилення k_Z від її середньоарифметичного значення при різних вмістах каталізатора, тобто величина $(\Delta k_Z / (k_Z)_{серед})^2$. В подальшому константа $(k_Z)_{серед}$ знайдена з використанням формули (16), позначається як $(k_Z)_{\alpha}$.

Т а б л и ц я 4

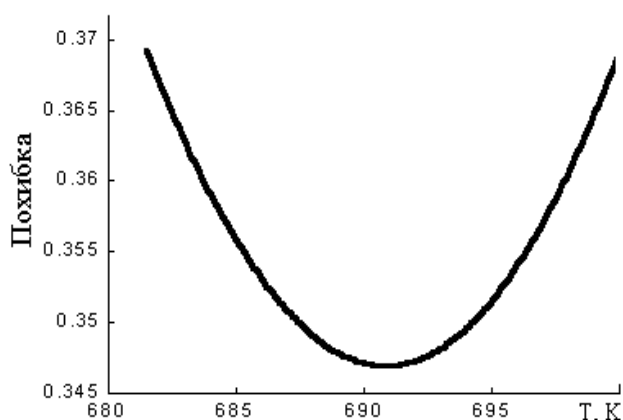
Значення констант $(k_Z)_{\alpha}$, розрахованих із k_{min} при температурі 690 К з використанням у формулі (1) $C = C_{ef}$ а у формулі (16) $\alpha_{min} = 0.6122$

Вагова частка каталізатора у зразку		$(k_Z)_{\alpha,min}$ $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$
Початкова, C_0	Ефективна, C_{ef}	
0.00025	0.00030	32200
0.0005	0.00062	30300
0.001	0.0018	25200
0.0025	0.0109	31900
$(k_Z)_{\alpha, серед}$		29900 ± 3300
Відносна похибка $(k_Z)_{\alpha, серед}$		0.109

В табл. 4 наведені значення нормуючого множника α_{min} ефективного вмісту каталізатора C_{ef} та константи швидкості каталітичного процесу $(k_Z)_{\alpha,min}$ при температурі 690 К. Цікаво відзначити, що середньоарифметичне значення цієї константи $((k_Z)_{\alpha,min, серед} = 29893 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1})$ практично збігається з вільним членом у рівнянні (14), який за змістом є граничним значенням $k_{Z,min}$ ($27524 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$) при нульовому вмісті каталізатора. Таке ж добре узгодження має місце і у констант, знайдених з використанням k_{iter} :

$$\begin{aligned} (k_Z)_{\alpha,iter,серед} &= 29858 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}, \\ (k_Z)_{iter}(C \rightarrow 0) &= 27517 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1} \\ (\alpha_{iter} &= 0.6180). \end{aligned}$$

Величина нормуючого коефіцієнта α зменшується з температурою. Пояснюється це зміною перехідного режиму в зразку в напрямку від кінетичного до внутрішньодифузійного. За кінетичного режиму відбувається вигорання вуглецю по всьому об'єму зразка, що призводить до збільшення концентрації каталізатора. Оскільки в цьому випадку весь каталізатор розподілений по об'єму зразка рівномірно і, отже, повністю використовується, то $C = C_t$ і коефіцієнт α в рівнянні (16) повинен дорівнювати одиниці. При високих температурах процес стає внутрішньодифузійним (область Зельдовича), вигорання вуглецю відбувається в тонкому шарі біля зовнішньої поверхні зразка, каталізатор, що знаходився в цьому шарі, звільняється від вуглецю і в подальшому участі в реакції не приймає. Отже, при високих температурах процес весь час перебігає в тонкому шарі при концентрації каталізатора, близькій до початкової, і кое-



Температурна залежність відносної похибки $(k_Z)_{\alpha, min}$.

фіцієнт α в рівнянні (16) повинен бути малим.

При зміні температури відносна величина середньоквадратичного відхилення $(k_Z)_{\alpha, min}$ від її середньоарифметичного значення при різних вмістах каталізатора проходить через мінімум при температурі 691 K (рисунок). Приблизно на цю ж температуру (690.5 K) приходить мінімальне відхилення і константи $(k_Z)_{\alpha, iter}$. Отже, незалежність констант швидкості каталітичного процесу $(k_Z)_{\alpha}$ від вмісту каталізатора найкраще реалізується при цих температурах. Наявність оптимальної температури для оцінки активності каталізатора, при відхиленні від якої в той чи інший бік статистичні характеристики погіршуються, зумовлена різницею температурних інтервалів, в яких було можливе визначення кінетичних параметрів некаталітичного і каталітичного процесів.

Параметри рівняння Арреніуса каталітичного процесу знаходили із температурної залежності констант швидкості. Для цього використовували значення похідних $\frac{d \ln(k_Z)_{\alpha}}{d(1/T)}$, знайдених при вказа-

них вище температурах. При 691 K величина константи швидкості $(k_Z)_{\alpha, min} = 30600 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$, енергії активації — $186.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, передекспоненційного множника — $4.01 \cdot 10^{18} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$. При обробці результатів експерименту ітераційним методом одержані такі значення: $(k_Z)_{\alpha, iter} = 30570 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$ (при 690.5 K), $(E_Z)_{\alpha, iter} = 185.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $(k_Z^0)_{\alpha, iter} = 3.48 \cdot 10^{18} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$. Якщо каталітичну активність домішки характеризувати відношенням констант швидкості каталітичного і некаталітичного процесів, то її температурна залежність виразиться рівнянням Арреніуса:

$$A_{\alpha, min} = \frac{(k_Z)_{\alpha, min}}{k_{C, min}} = 0.014 \exp\left(\frac{57800}{RT}\right); \quad (17)$$

$$A_{\alpha, iter} = \frac{(k_Z)_{\alpha, iter}}{k_{C, iter}} = 0.014 \exp\left(\frac{58200}{RT}\right). \quad (18)$$

Менше значення енергії активації каталітичного окиснення сажі, порівняно з некаталітичним, приводить до зменшення активності каталізатора з підвищенням температури.

Механізми окисно-відновних реакцій, що прискорюються сполуками перехідних металів, зазвичай стадійні, а каталізатор, поперемінно реагуючи з окисником і відновником, безперервно змінює ступінь свого окиснення. Описані вище розрахунки проведені з урахуванням того, що мідь в зразку знаходиться у вигляді CuO . Проте не можна виключати, що в умовах проведення реакції ступінь її окиснення менший. Щоб перевірити, як позначиться на оцінці каталітичної активності оксиду міді гіпотеза щодо ступеня її окиснення, були проведені розрахунки в припущенні, що під час проведення реакції мідь перебуває в основному у вигляді закису Cu_2O або навіть у вільному стані. Виявилось, що температури, при яких спостерігається найменша залежність k_Z від вмісту каталізатора в зразку, не залежать від гіпотези щодо ступеня окиснення міді в умовах перебігу реакції.

Прийняті значення густини міді і її оксидів [4, 5], а також розраховані значення посадкових майданчиків наведені в табл. 5.

Т а б л и ц я 5

Параметри гіпотетичних форм мідного каталізатора

Каталізатор	$M, \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$	$d, \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$	$\omega \cdot 10^{16}, \text{ см}^2$
Cu	63.546	8.93	5.19
Cu_2O	143.091	5.8	11.9
CuO	79.545	6.45	7.49

Дані табл. 6 засвідчують, що енергія активації і передекспоненційний множник константи швидкості каталітичного процесу k_Z практично не залежать від того, яка форма оксиду приймається при розрахунку константи. Те ж можна сказати і про активність, середня величина якої по всім оксидам при 690 K дорівнює 365 ± 27 . Використовуючи середньоарифметичне значення E і середньогеометричне k^0 для всіх трьох форм, одержали формулу температурної залежності каталітичної активності оксидів міді в реакції окиснення сажі:

$$A = \frac{k_Z}{k_C} = 0.015 \exp\left(\frac{58000}{RT}\right). \quad (19)$$

Якщо скористатися даними попередньої ро-

Т а б л и ц я 6

Параметри рівняння Арреніуса, константи (k_z)_a і каталітичні активності гіпотетичних форм каталізатора при температурі 690 К

Оксид	k_{ef}	E , кДж·моль ⁻¹	$k^0 \cdot 10^{18}$, см ³ ·моль ⁻¹ ·хв ⁻¹	A_{690}
Cu	k_{min}	186.6	4.60	385
	k_{iter}	185.8	3.99	385
Cu ₂ O	k_{min}	186.6	4.52	378
	k_{iter}	185.8	3.92	378
CuO	k_{min}	186.6	4.01	333
	k_{iter}	185.8	3.48	334
Середнє по оксидам	k_{min}	186.6	4.37	365
	k_{iter}	185.8	3.79	365
Середнє по оксидам k_{min} і k_{iter}		186.2	4.07	365

боти [1], то співвідношення між активностями оксидів марганцю і міді можна виразити формулою:

$$\frac{A_{MnO}}{A_{CuO}} = 0.105 \exp \left(\frac{16000}{RT} \right). \quad (20)$$

Оптимальна температура для визначення активності оксидів марганцю становила 666—667 К. При цих температурах марганець активніший за мідь в 1.88 раз, при температурі 690 К — в 1.70 раз.

РЕЗЮМЕ. Исследовано окисление сажи кислородом воздуха в присутствии оксидов меди при атмосферном давлении в диапазоне температур 633—703 К. Определены константы скорости каталитического процесса. Найден оптимальный диапазон значений содержания катализатора в образце, за пределами которого ошибки константы скорости значительно возрастают. Получены сравнительные характеристики активности оксидов меди и марганца.

SUMMARY. The soot oxidation by air oxygen in presence of copper oxides at atmospheric pressure in temperature interval 633—773 K is investigated. It is estimated rate constants of oxidation. The optimal diapason of containing of catalyst in samples is determined. Mistakes of estimation of rate constants increase with increasing of quantity of catalyst in samples. Comparative characteristics of activity of oxides of copper and manganese are obtained.

1. Забуга В.Я., Цапюк Г.Г., Яцимирський В.К. та ін. // Укр. хім. журн. -2006. -72, № 9. -С. 20—25.
2. Забуга В.Я., Даценко Д.Ф., Цапюк Г.Г., и др. // Химия тв. топлива. -1983. -№ 5. -С. 41—44.
3. Забуга В.Я., Цапюк Г.Г., Бударин В.Л. та ін. // Укр. хім. журн. -2004. -70, № 3. -С. 32—35.
4. Справочник химика. -Л.;М.: Химия, 1964. -Т. 2.
5. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г.В. Самсонова. -М.: Металлургия, 1969.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 01.06.2006

УДК 541.183.12+546.273+546.831.4-36

Ю.С. Дзязько, В.Н. Беляков

ИМПЕДАНС И АДМИТТАНС СМЕШАННЫХ ДИОКСИДОВ ТИТАНА И МАРГАНЦА, АППЛИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ Li^+

Методом импедансной спектроскопии исследованы сорбенты на основе смешанных диоксидов титана и марганца, апплицированных ионами Li^+ . Моделированием диаграмм Найквиста и частотной зависимости электрической проводимости оценено сопротивление объема материала и межзеренных границ. Проанализировано влияние условий синтеза материалов на их проводящие свойства.

Аппликационный метод является одним из способов получения оксигидратных и фосфатных сорбентов, селективных к тем или иным ионам [1—3]. Этот метод предполагает введение ионов-формователей (аплициентов) в матрицу сорбента непосредственно в процессе синтеза, а именно — при формировании гидрогеля, с последующим удалением апплицирующей добавки. Тем не менее процессы полимеризации, идущие в гелях при формировании их надмолекулярной структуры в условиях, далеких от состояния равновесия, обуславливают невоспроизводимость сорбционно-обменных характеристик неорганических сорбентов [3].

Высокой воспроизводимостью свойств характеризуются сорбенты, полученные введением апплицирующей добавки непосредственно в ксерогель сорбента с последующей термообработкой [4]. В результате формируются поры, размер которых соизмерим с размерами иона, что обуславливает высокую селективность материалов по отношению к ионам-аплициентам. Следует отметить, что механизм температурного воздействия на оксигидратные и фосфатные сорбенты остается невыясненным, хотя известно, что термообработка приводит к конденсации функциональных групп, и, следовательно, к снижению сорбционной емкости сорбентов [1]. С другой стороны, термообработка сопровождается изменением размеров и формы частиц, формирующих структуру неорганических материалов [5, 6]. Управление этими процессами, несомненно, дает возможность получения сорбентов с заданными сорбционно-селективными и ионпроводящими свойствами.

В ходе эволюции частиц изменяется сопротивление межзеренных границ (МЗ), а конденсация функциональных групп приводит к измене-

нию сопротивления объема материала (ОМ). Использование импедансной спектроскопии позволяет разделить вклады ОМ и МЗ [7], и, таким образом, дает информацию о процессах, происходящих при термообработке сорбентов.

В качестве объекта исследования был выбран неорганический материал на основе смешанных диоксидов титана и марганца (ОТМ), апплицированный ионами Li^+ . Методика синтеза и свойства исходного ОТМ (соотношение Ti и Mn в фазе сорбента составляло 1:1) приведены в работе [8]. Гранулированный сорбент (диаметр зерен составлял 1—2 мм) переводили в Li-замещенную форму обработкой 0.1 М раствором LiOH в течение 48 ч при объемном соотношении сорбента и раствора 1:100. Затем сорбент отделяли от раствора, промывали деионизированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы. Образцы сорбента в Li-форме термообрабатывали при различных температурах в интервале 573—873 К в течение 4 ч и охлаждали в эксикаторе над CaCl_2 . Для определения содержания ионов Li^+ образцы обрабатывали 0.1 М раствором HCl и анализировали элюат атомно-абсорбционным методом при помощи спектрометра PYE UNICAM SP 9. Полученные значения сорбционной емкости образцов по ионам Li^+ приведены в таблице.

Гранулы Li-замещенных образцов измельчали в агатовой ступке (размер зерен измельченной фракции не превышал 0.05 мм), спрессовывали в таблетки (диаметр — 15 мм, толщина ≈ 0.7 мм) при давлении 70 МПа. Для измерений импеданса использовали двухэлектродную ячейку конденсаторного типа с платиновыми электродами. Измерения осуществляли в интервале частот 10^{-2} — 10^6 Гц

Сорбционная емкость образцов ОТМ, значения элементов эквивалентной схемы и абсолютной погрешности (δ , %) их расчета

Температура предобра- ботки, К	Сорбционная емкость, моль·м ⁻³	R_1 , Ом	CPE_1-T	CPE_1-P	R_2 , Ом	$C_1 \cdot 10^{11}$, Ф
573	2594	$1.42 \cdot 10^5$ (33.72)	$3.32 \cdot 10^{-6}$ (17.21)	0.31 (4.51)	$1.62 \cdot 10^4$ (2.81)	7.61 (8.91)
673	1772	$1.43 \cdot 10^5$ (15.42)	$7.74 \cdot 10^{-7}$ (19.03)	0.43 (3.62)	$4.41 \cdot 10^4$ (2.72)	7.73 (3.03)
723	1344	$1.51 \cdot 10^5$ (9.41)	$5.47 \cdot 10^{-9}$ (66.21)	0.66 (6.15)	$6.60 \cdot 10^4$ (24.45)	7.24 (19.52)
773	1040	$7.72 \cdot 10^4$ (10.65)	$1.61 \cdot 10^{-8}$ (62.44)	0.65 (5.81)	$1.42 \cdot 10^5$ (6.30)	7.15 (5.84)
823	839	$7.96 \cdot 10^4$ (11.03)	$1.22 \cdot 10^{-8}$ (60.00)	0.70 (5.21)	$1.60 \cdot 10^5$ (5.90)	7.60 (5.23)
873	417	$1.03 \cdot 10^5$ (16.94)	$2.07 \cdot 10^{-9}$ (77.01)	0.75 (5.82)	$7.84 \cdot 10^4$ (22.82)	7.90 (21.20)

* В скобках приведены значения δ , %.

при помощи импедансной системы Autolab. Постоянную температуру при измерениях поддерживали при помощи водного термостата.

При расчете результатов импедансных измерений руководствовались следующими соображениями [7, 9].

Идеальный конденсатор без потерь (например, вакуумный) является чисто реактивным сопротивлением и характеризуется в цепях переменного тока сдвигом по фазе на 90° между током и напряжением. В реальных образцах, помещенных в электрическое поле, происходят активные потери энергии, и угол сдвига фаз между током и напряжением оказывается меньшим 90° . Для характеристики потерь используется понятие "угол потерь", ϕ :

$$\operatorname{tg} \phi = \frac{Y'}{\omega C}, \quad (1)$$

здесь Y' — действительная часть адмиттанса, ω — угловая частота ($\omega = 2\pi f$), C — емкость конденсатора.

Процессы, происходящие в образцах в электрическом поле, описываются, согласно уравнению Дебая, с помощью комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* :

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'', \quad (2)$$

здесь ϵ' и ϵ^* — диэлектрическая проницаемость и коэффициент диэлектрических потерь соответственно, $i = \sqrt{-1}$. Учитывая, что $\operatorname{tg} \phi = \epsilon''/\epsilon'$, $Y' = \sigma' S/l$ (где σ' — действительная часть электрической проводимости, S — площадь обкладок конденсатора, l — расстояние между обкладками), $Y'' = \omega C$ (Y'' — экспериментально определяемые значения), а $C = (\epsilon_0 \epsilon' S)/l$ (где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума), получаем:

$$\epsilon' = \frac{Y'' l}{\epsilon_0 S \omega} = \frac{\sigma'}{\epsilon_0 \omega}; \quad (3)$$

$$\epsilon'' = \frac{Y' l}{\epsilon_0 S \omega} = \frac{\sigma''}{\epsilon_0 \omega}, \quad (4)$$

где σ'' — мнимая составляющая проводимости.

Для интерпретации спектров адмиттанса использовали также величину комплексного электрического модуля (M^*), действительную (M') и мнимую (M'') составляющие которого рассчитывали по формулам:

$$M' = \frac{\epsilon'}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}; \quad (5)$$

$$M'' = \frac{\epsilon''}{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}. \quad (6)$$

Диаграммы Найквиста — зависимости мнимой составляющей импеданса (Z'') от действительной (Z'), полученные для исследуемых образцов при температуре 298 К, представлены на рис. 1. Видно, что кривая состоит из двух участков — фрагмента окружности (в высокочастотной области) и луча (при низких частотах). Характер диаграммы позволяет заключить, что соответствующая эквивалентная схема включает как резистивные, так и емкостные составляющие, о чем свидетельствует наличие окружности в области высоких частот, а также элемент CPE (смещение центра окружности ниже оси ординат и наличие луча в низкочастотной области). Тем не менее для получения более подробной информации необходим детальный анализ спектра.

На рис. 2, а в качестве примера приведены зависимости Z' и Z'' от частоты (f) в двойных логарифмических координатах для образцов, полу-

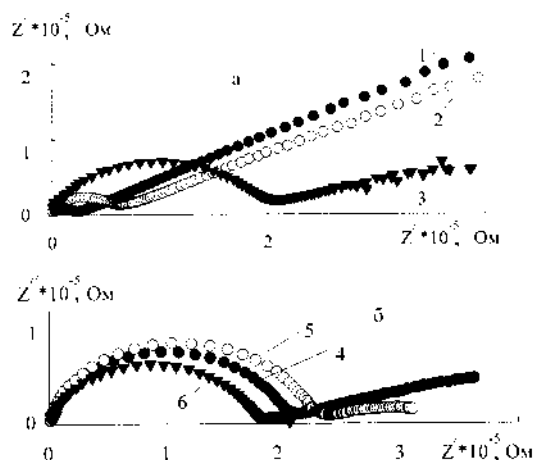


Рис. 1. Диаграммы Найквиста для образцов сорбентов на основе ОТМ, полученных при 573 (1), 673 (2), 723 (3), 773 (4), 823 (5), 873 (6). Измерения выполнены при 298 К.

ченных при 573 и 873 К. Видно, что в случае образца, термообработанного при 573 К, $\log Z'$ резко, а затем медленно уменьшается с некоторой тенденцией к стабилизации при возрастании частоты от 10^{-2} до 10^2 Гц и от 10^2 до 10^4 Гц соответственно и затем резко уменьшается при $f > 10^4$ Гц. Кривая $Z''-f$ демонстрирует спад в области 10^{-2} до 10^4 Гц и максимум, расположенный в интервале 10^4-10^6 Гц.

Для образца, термообработанного при 873 К, величина Z' практически не изменяется с частотой ($10^{-2}-10^4$ Гц) и в дальнейшем резко уменьшается с возрастанием f . В то же время на кривой $Z''-f$ наблюдаются два четко выраженных максимума в интервалах $10^{-2}-10^2$ и 10^2-10^4 Гц.

Рис. 2, б иллюстрирует частотные зависимости действительной и мнимой составляющих проводимости. Зависимости $\sigma'-f$ характеризуются двумя перегибами при $\approx 10^2$ и 10^5 Гц (для образца, прокаленного при 573 К) и одним выраженным перегибом при $\approx 10^4$ Гц для образца, полученного при 873 К). В то же время в низкочастотной области на кривых $\sigma''-f$ наблюдается максимум, смещающийся в сторону низких значений f по мере увеличения температуры предварительного прокаливания. В высокочастотной области прослеживается тенденция к стабилизации σ'' .

Частотные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь приведены на рис. 2, в. Из рисунка видно, что при низких частотах величины диэлектрической проницаемости достигают достаточно высоких значений (порядка 10^5-10^6), что обусловлено миграцией ио-

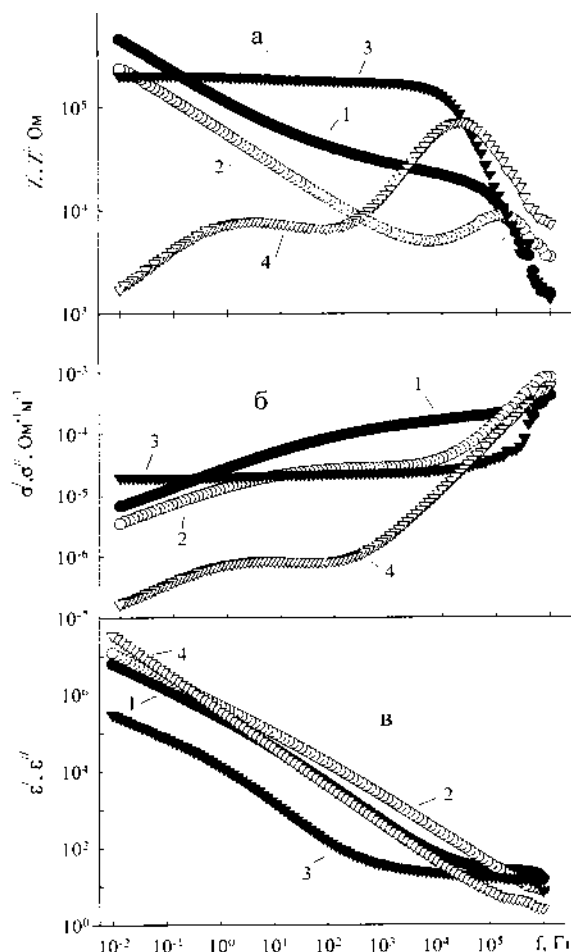


Рис. 2. Частотные зависимости действительной (1, 3) и мнимой (2, 4) составляющих импеданса (а), комплексной электрической проводимости (б) и комплексной диэлектрической проницаемости (в) для образцов, полученных при 573 (1, 2) и 873 К (3, 4).

нов на большие расстояния.

На кривых $\epsilon'-f$ наблюдаются 3 участка: прямопропорциональные зависимости от ($10^{-2}-10^4$ и $10^{-2}-10^3$ Гц для образцов, прокаленных при 573 и 873 К соответственно), причем при 1 Гц на кривых наблюдается перегиб, плато — при более высоких частотах и резкое уменьшение ϵ' с частотой при $f \rightarrow 10^6$ Гц. В случае образца, термообработанного при 573 К, зависимость $\log \epsilon''-\log f$ включает 2 прямолинейных участка с перегибом в области 10^1-10^2 Гц и небольшой участок стабилизации при $f \rightarrow 10^6$ Гц. Для образца, термообработанного при 873 К, зависимость $\log \epsilon''-\log f$ является прямолинейной в интервале $10^{-2}-10^5$ Гц, а при более высоких частотах скорость уменьшения $\log \epsilon''$ снижается с увеличением частоты.

Плато на частотных зависимостях диэлектри-

ческой проницаемости соответствует, очевидно, ее низкочастотному пределу. На рис. 2, в прослеживаются также небольшие области, соответствующие участкам кривых между высоко- и низкочастотными пределами. Очевидно, эти участки, а также высокочастотные ветви кривых расположены в диапазоне частот, превышающих 10^6 Гц, о чем свидетельствует отсутствие высокочастотных максимумов на частотных зависимостях диэлектрических потерь при тенденции к стабилизации величин ϵ'' при $f \rightarrow 10^6$ Гц.

Частотные зависимости коэффициента диэлектрических потерь демонстрируют экстремальный характер (рис. 3, а). Слабо выраженные максимумы проявляются в диапазоне 10^5 — 10^6 Гц, а наиболее интенсивные — при более низких частотах, причем положение максимумов сдвигается в низкочастотную область по мере увеличения температуры предварительной термообработки.

Зависимости действительной и мнимой составляющих электрического модуля от частоты приведены на рис. 3, б. Видно, что на частотных зависимостях M' наблюдаются две волны: низко- и высокочастотная, причем положение последней сдвигается в низкочастотную область по мере увеличения температуры предварительной термооб-

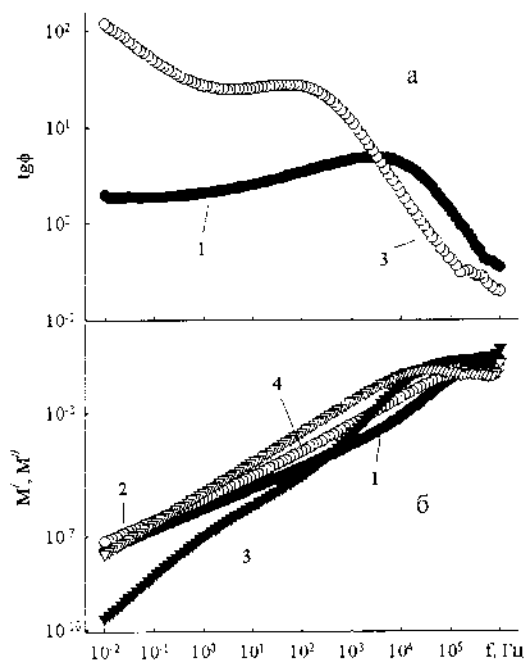


Рис. 3. Частотные зависимости коэффициента диэлектрических потерь (а), действительной (1, 3) и мнимой (2, 4) составляющих комплексного электрического модуля (б) для образцов ОТМ, полученных при 573 (1, 2) и 873 К (3, 4).

работки. На зависимости M'' — f в высокочастотном диапазоне наблюдается максимум, положение которого также смещается в низкочастотную область с увеличением температуры предобработки.

Анализ спектров, приведенных на рис. 2, 3, позволяет выделить области, соответствующие ОМ и МЗ, а также поляризации границы электрод—ОТМ (ПГ). Так, для образца, термообработанного при 573 К, эффект ОМ проявляется при $f > 10^4$ Гц (максимумы на спектрах Z'' , $\text{tg}\phi$, M'' , резкие спад и возрастание Z' и σ' соответственно, пологий участок на кривой ϵ' — f , а также тенденция к стабилизации ϵ'' и σ'' , указывающая на предэкстремальное состояние). В то же время влияние МЗ наблюдается в области 10^1 — 10^4 Гц (перегиб спектров Z' , σ' и ϵ' в низкочастотной области, максимумы на спектрах $\text{tg}\phi$ и σ''). В области инфранизких частот ($f < 10^1$ Гц) проявляется эффект ПГ.

Следует отметить сдвиг "зон влияния" ОМ, МЗ и ПГ в низкочастотную область по мере увеличения температуры предварительной термообработки, что, очевидно, связано с уменьшением проводимости образцов.

На основании полученных результатов построены эквивалентные схемы, соответствующие минимальному стандартному отклонению рассчитанных значений диаграмм Найквиста от экспериментальных (рис. 4). Эквивалентные схемы для всех образцов включают два контура, состоящих из па-

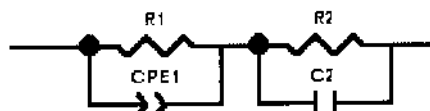


Рис. 4. Эквивалентная схема для образцов ОТМ.

раллельных пар резистор — конденсатор и резистор — CPE . Числовые значения элементов эквивалентных схем, а также абсолютные погрешности (δ) приведены в таблице.

Для идентификации контуров высокочастотные участки кривых σ' — f , где в наибольшей степени проявляется влияние ОМ, моделировали по уравнению Йончера:

$$\sigma' = \sigma'_{dc} + A\omega^p, \quad (7)$$

где A и p — эмпирические параметры, причем $0 < p < 1$, σ'_{dc} — проводимость на постоянном токе. Из ряда модельных кривых выбирали зависимость, отвечающую наименьшему стандартному отклонению от экспериментальной. Полученные величины σ'_{dc} сопоставляли со значениями, рассчи-

танными моделированием диаграмм Найквиста.

Найдено, что в случае образцов, термообработанных при 573 и 673 К, величины, полученные моделированием экспериментальных зависимостей, отвечают значениям R_2 . Таким образом, контур 2 отвечает объему материала, а контур 1 — межзеренным границам. Элемент CPE , обусловленный диффузией в порах, включен в контур МЗ. Для образцов, термообработанных при более высоких температурах, контур 1 соответствует ОМ, а контур 2 — МЗ. В этом случае элемент CPE включен в контур ОМ. Такая трансформация эквивалентных схем, очевидно, является результатом процесса эволюции частиц, формирующих структуру ОТМ.

На основании полученных результатов можно сделать некоторые количественные оценки.

Все ионы в твердом веществе обладают определенным запасом тепловой энергии. Вследствие этого они колеблются около своего равновесного положения с частотой ν_0 , которая составляет $\approx 10^{12}—10^{13}$ Гц. Электрическая проводимость на постоянном токе объема вещества (σ_{dc}) определяется выражением [7]:

$$\sigma_{dc} = \frac{e^2 d^2 \nu_0}{g k T} N e^{\frac{\Delta S_{обр}}{k}} e^{\frac{E_{обр}}{k T}} e^{\frac{\Delta S_{мигр}}{k}} e^{\frac{E_{мигр}}{k T}}. \quad (8)$$

Здесь e — заряд электрона; d — длина свободного пробега заряженной частицы (величина порядка 10^{-10} м); g — геометрический фактор, позволяющий учитывать вероятность того, что данный ион может перескакивать в нескольких направлениях; k — постоянная Больцмана; T — температура; N — общее число потенциально возможных подвижных ионов в структуре. Первая и вторая экспоненты в уравнении (1) связаны с образованием подвижных ионов (здесь $\Delta S_{обр}$ и $E_{обр}$ — энтропия и энергия активации образования соответственно), а третья и четвертая — с перемещением ионов из одной позиции в другую (здесь $\Delta S_{мигр}$ и $E_{мигр}$ — энтропия и энергия активации миграции соответственно). Число подвижных ионов ($N_{п}$), определяющих электрическую проводимость, равно αN

(где α — степень диссоциации, $\alpha = e^{\frac{\Delta S_{обр}}{k}} e^{\frac{E_{обр}}{k T}}$),

а частота перескока ионов $\nu = \nu_0 e^{\frac{\Delta S_{мигр}}{k}} e^{\frac{E_{мигр}}{k T}}$.

В области низких частот (исключая диапазон, где проявляется эффект поляризации материал—электрод) определяется проводимость межзеренных границ ($\sigma_{МЗ}$), которая теоретически может быть выражена уравнением:

$$\sigma_{МЗ} = \frac{e^2 d^2 \nu_0}{g k T} \alpha N_{МЗ} e^{\frac{\Delta S_{мигр, МЗ}}{k}} e^{\frac{E_{мигр, МЗ}}{k T}}. \quad (9)$$

Здесь $E_{мигр, МЗ}$ — энергия активации (некоторая эффективная величина), соответствующая перемещению иона от функциональной группы, расположенной на поверхности одного зерна к функциональной группе на поверхности другого, $S_{мигр, МЗ}$ — энтропия, связанная с перемещением иона от одного зерна к другому, $N_{МЗ}$ — количество потенциально возможных носителей заряда на гра-

ницах зерен, а величина $\nu_0 e^{\frac{\Delta S_{мигр, МЗ}}{k}} e^{\frac{E_{мигр, МЗ}}{k T}}$, равная $\nu_{МЗ}$, составляет частоту перескока ионов между зернами. Сопоставив уравнения (8) и (9), получаем:

$$\sigma_{МЗ} = \sigma_{dc} \frac{N_{МЗ}}{N} e^{(\Delta S_{мигр, МЗ} - \Delta S_{мигр})} e^{(E_{мигр} - E_{мигр, МЗ})}. \quad (10)$$

Если при термообработке не происходит изменений внешней поверхности и размеров частиц, формирующих структуру материала, соотношение $N_{МЗ}/N$, а также экспоненты уравнения (10) являются постоянными величинами и, следовательно, соотношение $\sigma_{МЗ}/\sigma_{dc}$ не изменяется.

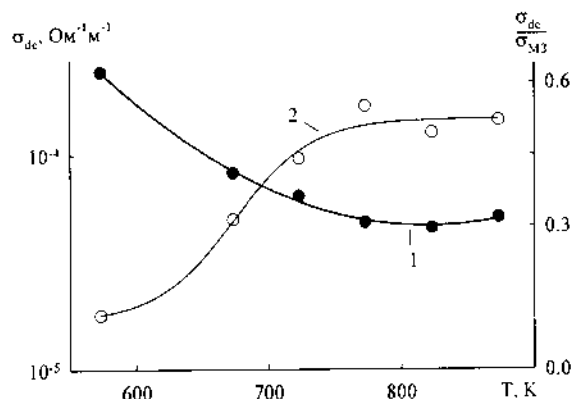


Рис. 5. σ_{dc} (1) и $\sigma_{МЗ}/\sigma_{dc}$ (2) как функции температуры предварительной термообработки ОТМ.

На рис. 5 представлены зависимости σ_{dc} и $\sigma_{МЗ}/\sigma_{dc}$ от температуры предварительной термообработки образцов. Видно, что с повышением температуры величина σ_{dc} резко (573—723 К) и медленно (723—823 К) уменьшается, а при $T > 823$ К слегка увеличивается. Это, вероятно, с одной стороны обусловлено уменьшением концентрации подвижных носителей заряда в результате конденсации функциональных группировок при термообработке (о чем свидетельствует также уменьшение сорбционной емкости образцов с увеличени-

ем T) и, с другой стороны, — уменьшением расстояния между функциональными группами вследствие сжатия ксерогеля.

Зависимость σ_{M3}/σ_{dc} возрастает в диапазоне 573—723 К, что, безусловно, свидетельствует об укрупнении частиц, формирующих структуру материала. Стабилизация соотношения σ_{M3}/σ_{dc} для образцов, полученных при более высокой температуре, указывает, очевидно, на постоянство формы и размера частиц. Результатом структурной трансформации ОТМ является, вероятно, перемещение элемента CPE из контура эквивалентной схемы, отвечающего $M3$, в контур, соответствующий OM .

Таким образом, процессы, происходящие при 573—723 К, включают, вероятно, как конденсацию функциональных групп, так и агрегацию структурных составляющих ксерогеля ОТМ, в то время как в диапазоне 723—873 К превалирует, очевидно, только конденсация. Укрупнение частиц, формирующих структуру ОТМ, возможно, является результатом конденсации функциональных групп, расположенных на внешней поверхности соседних частиц. Поскольку образование ультрапор, размеры которых соизмеримы с размерами ионов Li^+ , происходит за счет конденсационных процессов, можно предположить, что формирование селективных свойств ОТМ происходит во всем исследованном температурном диапазоне. Для подтверждения данных предположений необходимо исследование структуры и сорбционных свойств этих материалов.

Институт общей и неорганической химии
им В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

РЕЗЮМЕ. Методом импедансної спектроскопії досліджено сорбенти на основі змішаних діоксидів титана і марганцю, аплікованих йонами Li^+ . Шляхом моделювання діаграм Найквіста і частотної залежності електричної провідності оцінено опір об'єму матеріалу та міжзеренних границь. Проаналізовано вплив умов синтезу матеріалів на їх провідні властивості.

SUMMARY. Sorbent based on composite oxides of titanium and manganese modified with Li^+ ions were investigated with impedance spectroscopy method. The bulk and grain boundary resistance were estimated by means of simulation of Nyquist plots and frequency dependence of conductivity. The influence of condition synthesis on conductive properties of the materials was analyzed.

1. Сухарев Ю.И., Егоров Ю.В. Неорганические иониты типа фосфата циркония. -М.: Энергоатомиздат, 1983.
2. Sukharev Yu.I., Markov B.A., Matveychuk Yu.V. // Chem. Phys. Let. -2003. -373, № 5–6. -P. 513–519.
3. Sukharev Yu.I., Potyomkin V.A. // Colloids & Surfaces A: Physicochem. & Engineering Aspects. -2003. -221, № 1–3. -P. 197–207.
4. Беляков В.Н. // Дисс. ... докт. хим. наук. -Киев, 1991.
5. Шпак А.П., Шилов В.В., Дзязько Ю.С. и др. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -2004. -2, № 3. -С. 951–960.
6. Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. -2003. -72, № 8. -С. 731–763.
7. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. -М.: Мир, 1988. -Т. 2.
8. Атаманюк В.Ю., Бондарчук І.М., Пальчик А.В., Тимків О.С. // Наук. записки НАУКМА. Сер. Хім. науки і технології. -2006. -55. -С. 41–47.
9. Эме Ф. Диэлектрические измерения. -М.: Химия, 1967.

Поступила 18.01.2007

УДК 544.651.13

Я.Ю. Тевтуль, Р.В. Сенютович, В.Р. Водянка, І.І. Борук, В.І. Кривчанський

ПЕРЕНЕСЕННЯ ЙОНІВ НАТРІЄВОЇ СОЛІ ФТОРУРАЦИЛУ В СИСТЕМІ ЖЕЛАТИН—ВОДА

Подано результати дослідження перенесення йонів натрієвої солі фторурацилу в системі желатин—вода під впливом градієнтів електричного потенціалу та концентрації. Визначено деякі параметри водного розчину натрієвої солі фторурацилу. Отримано рівняння для прогнозу зміни концентрації фрагментів натрієвої солі фторурацилу в досліджуваному середовищі.

Перенесення заряджених частинок у системах з великою в'язкістю — досить поширене явище. До таких систем належать, наприклад, з'єднувальні містки електрохімічних ланцюгів, живиль-

ні середовища, що застосовуються у біологічних дослідженнях, м'які тканини організмів, гомогенні мембрани тощо. Деякі із них реалізуються під час електричних хімічних терапевтичних про-

© Я.Ю. Тевтуль, Р.В. Сенютович, В.Р. Водянка, І.І. Борук, В.І. Кривчанський, 2007

цедур (ЕХТП). Важливим при цьому є питання швидкості дифузії і міграції заряджених частинок, час та глибина проникнення заряджених фрагментів лікарських препаратів.

Якщо для проведення ЕХТП використовується розчин однієї речовини, то у системі існують градієнти електричного $\text{grad}\phi$ та хімічного $\text{grad}\mu_i$ потенціалів. За умови дисоціації розчиненої речовини необхідно враховувати градієнти хімічних потенціалів катіонів $\text{grad}\mu_{\kappa}$ та аніонів $\text{grad}\mu_{\alpha}$. Швидкість перенесення заряджених частинок пропорційна величині електричного струму. Густина електричного струму i зв'язана з густиною дифузійного потоку j_i у характеристичній системі Гітторфа [1] такою залежністю:

$$i = F \cdot \sum z_i \cdot j_i, \quad (1)$$

де z_i — заряд йонів; F — постійна Фарадея.

Якщо врахувати молярну об'ємну концентрацію заряджених частинок c_i і середню швидкість йонів v_i , то для густини електричного струму можна записати рівняння [1]:

$$i = F \cdot \sum z_i \cdot c_i \cdot v_i. \quad (2)$$

Описано [2] явище перенесення заряджених частинок у нерухомому середовищі; потік йонів

$$I_i = u_i \cdot c_i \cdot z_i \cdot F \cdot X_i \quad (3)$$

зв'язаний з макроскопічною силою $X_i = \text{grad}\phi - (z_i F)^{-1} \cdot \text{grad}\mu_i$, яку розглядають як складову зовнішнього (градієнт електричного потенціалу) та внутрішнього (градієнт хімічного потенціалу) факторів, де u_i — рухливість йонів. Використати рівняння (2) і (3) для розрахунку густини електричного струму чи потоку йонів у системі желатин—вода неможливо, оскільки відсутні значення середньої швидкості руху або рухливості йонів. Єдиний шлях вивчення параметрів процесів перенесення заряджених частинок — експериментальні дослідження.

Мета роботи — вивчення перенесення йонів натрієвої солі фторурацилу в органічному середовищі з великою в'язкістю.

Для дослідження вибрано середовище желатин—вода, використано желатин за ГОСТ 11293–89. Створено систему, яка містить 3 % желатину. Вибір вмісту желатину зумовлено тим, що система желатин—вода утворює студень при температурі 293 К, має невеликий електричний опір і сприятлива для вивчення міграції і дифузії йонів. Порівняно малий електричний опір системи желатин—вода пояснюємо наявністю у її складі низки органічних амінокислот [3].

Для дослідження транспортних явищ виготовлено спеціальну комірку (рис. 1). Вона складається з полівінілхлоридного каркасу, у якому закріплені електроди, виготовлені з сітки нержавіючої

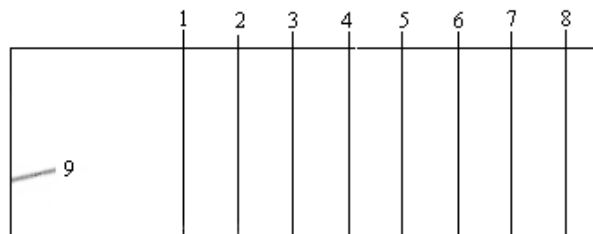


Рис. 1. Комірка для вимірювання електричного опору досліджуваних систем: 1–8 — електроди; 9 — каркас.

сталі. Аналіз сталі електродів виконано за допомогою атомно-абсорбційного спектрофотометра. Вміст компонентів сталі такий (% мас.): нікель — 7, хром — 13, манган — 2, мідь — 5, залізо — 73. Діаметр дротини сітки — 0.4 мм, геометричні розміри робочої частини кожного електроду 22×20 мм. Пристрій для досліджень містить 8 електродів. Відстань між електродами 5 мм. Електроди 1 і 8 служать для підключення до джерела напруги постійного струму ВС-25; електроди 2–7 використано для вимірювання електричного опору. Для цього застосовано міст змінного струму Р577, звуковий генератор ГЗ-34, осцилограф С9-1 і апробовану методику [4]. Основні дослідження проведені при температурі 293 ± 2 К.

Встановлено, що електричний опір між електродами 2–3, 2–4, 2–5, 2–6 і 2–7 системи желатин—вода в різних партіях виготовлення желатину неоднаковий, і для проведення серії досліджень використано желатин однієї партії виробництва.

Розраховано коефіцієнти рівнянь залежності опору R системи желатин—вода від відстані між електродами 2 і 3, 4, 5, 6 та 7; окремі пари електродів 2–3, 2–4, 2–5, 2–6 і 2–7 позначені цифрами (n — 1, 2, 3, 4 і 5). Рівняння залежності $R = f(n)$ при 293 і 308 К мають такий вигляд:

$$R(293 \text{ К}) = 65.0 + 72.4n - 9.2n^2, \quad r^2 = 0.974; \quad (4)$$

$$R(308 \text{ К}) = 33.0 + 49.1n - 5.4n^2, \quad r^2 = 0.953. \quad (5)$$

Результати вимірювання електричного опору досліджуваних систем використано для розрахунку питомої електропровідності. Цьому передувало розрахунок постійної комірки (К) для пар електродів 2–3, 2–4, 2–5 та 2–6, яка має такі значення (см^{-1}): $K(2-3) = 0.12789$, $K(2-4) = 0.18009$, $K(2-5) = 0.21598$, $K(2-6) = 0.22674$.

Оскільки метою роботи є вивчення перенесен-

ня йонів у електричному полі для заданої напруги між електродами 1–8, то зроблено аналіз вольтамперограми системи желатин—вода (рис. 2). Вольтамперна крива вказує, що електрохімічні процеси починають відбуватися за різниці потенціалів, більшій ніж 1.15 В. Візуально спостерігається виділення газу і утворення двофазної системи желатин (студень) — газ. З метою попередження виділення газу, зміни кількості і складу фаз дослідження явищ переносу проводили за різниці потенціалів 1.15 В між електродами 1–8.

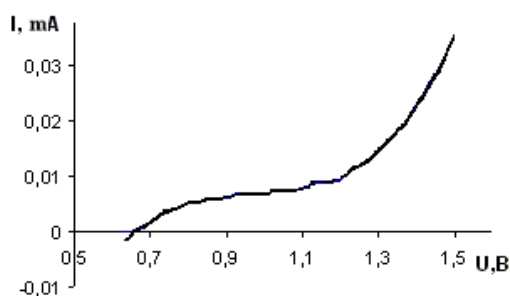


Рис. 2. Вольтамперна крива системи желатин—вода.

Наявність різниці потенціалів і проходження електричного струму між електродами 1–8 може супроводжуватися зміною температури та електричного опору системи. Для вивчення цього явища проведено вимірювання електричного опору (R) між електродами 2–3, 2–4, 2–5 та 2–6 при напрузі 1.15 В протягом 120 хв. Аналіз лінійних залежностей $R—t$ дозволяє говорити, що швидкість зміни електричного опору ($\Delta R/\Delta t$) між електродами 2–3, 2–4, 2–5 і 2–6 дорівнює -0.0214 , -0.0381 , 0.0127 і 0.0579 Ом/хв відповідно. Деяке зменшення електричного опору між електродами 2–3 і 2–4, можливо, зумовлене незначним збільшенням температури.

Визначено питому та еквівалентну електропровідності водних розчинів фторурацилу в інтервалі концентрацій $0.02636—0.31636$ г-екв/л. Залежності питомої κ (Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$) і еквівалентної λ (Ом $^{-1}$ ·см 2 ·г-екв $^{-1}$) електропровідностей від концентрації C (г-екв/л) розчинів фторурацилу описуються рівняннями: $\kappa = -7 \cdot 10^{-5} + 0.0509 \cdot C - 0.0636 \cdot C^2$ ($r^2 = 0.994$); $\lambda = 52.073 - 73 \cdot C + 13.594 \cdot C^2$ ($r^2 = 0.945$). Використовуючи ці дані, розраховували ступінь α і константу дисоціації $K_{\text{дис}}$ натрієвої солі фторурацилу, а також еквівалентну електропровідність λ_0 для нескінченного розведення розчину. Залежність α від C описується рівнянням: $\alpha = 0.8968 - 1.2572 \cdot C + 0.2341 \cdot C^2$ ($r^2 = 0.945$); $\lambda_0 = 58.06756$ Ом $^{-1}$ ·см 2 ·г-екв $^{-1}$; $K_{\text{дис}} = 1.0524 \cdot 10^{-1}$ г-екв/л.

Для вивчення транспортних явищ у систему желатин—вода вводили біля електроду 2 розчини натрій хлориду (1 % мас.) або натрієвої солі фторурацилу (5 % мас.). Досліджено вплив природи йона на зміну опору між електродами за певний проміжок часу при напрузі 1.15 В.

Залежності електричного опору системи желатин—вода ($R—t$) після введення розчину натрій хлориду (електрод 8 має позитивний заряд) описуються такими рівняннями:

$$R(2-3) = 163.57 - 0.427t, \quad r^2 = 0.914;$$

$$R(2-4) = 213.14 - 0.22t, \quad r^2 = 0.786;$$

$$R(2-5) = 265.00 - 0.211t, \quad r^2 = 0.924;$$

$$R(2-6) = 283.04 - 0.114t, \quad r^2 = 0.648.$$

Зміна електричного опору між окремими електродними парами зумовлена процесами міграції і дифузії. Під впливом дифузії відбувається перенесення йонів натрію і хлору. Додатково йони хлору переносяться шляхом міграції під впливом різниці електричних потенціалів між електродами 2–8. Основний вплив на зміну електричного опору чинить перенесення йонів хлору. Аналіз коефіцієнтів рівнянь $R—t$ дозволяє говорити, що швидкість зміни опору зменшується від електродної пари 2–3 до 2–6 (від 0.427 до 0.114 Ом/хв). Таку закономірність слід очікувати, адже електрод 3 знаходиться на найменшій, а 6 — на найбільшій відстані від електроду 2.

Зміна у часі електричного опору системи желатин—вода після введення 5 % ваг. розчину натрієвої солі фторурацилу (електрод 8 заряджений позитивно) описується такими рівняннями:

$$R(2-3) = -0.338t + 89.29, \quad r^2 = 0.853;$$

$$R(2-4) = -0.455t + 130.00, \quad r^2 = 0.946;$$

$$R(2-5) = -0.555t + 166.71, \quad r^2 = 0.843;$$

$$R(2-6) = -0.536t + 179.57, \quad r^2 = 0.790.$$

Зміна електричного опору зумовлена перенесенням катіонів натрію та аніонів фторурацилу під впливом градієнта концентрації і аніонів фторурацила — під впливом градієнта електричного потенціала.

Зміна у часі електричного опору системи желатин—вода після введення 5 % мас. розчину натрієвої солі фторурацилу (електрод 8 заряджений негативно) описується такими рівняннями:

$$R(2-3) = -0.364t + 84.267, \quad r^2 = 0.946;$$

$$R(2-4) = -0.288t + 100.27, \quad r^2 = 0.623;$$

$$R(2-5) = -0.579t + 155.07, \quad r^2 = 0.899;$$

$$R(2-6) = -0.684t + 172.73, \quad r^2 = 0.822.$$

Зміна електричного опору зумовлена перенесенням катіонів натрію і аніонів фторурацилу під впливом градієнта концентрації та катіонів натрію — під впливом градієнта електричного потенціалу.

Отримані результати, що характеризують транспорт йонів у електричному полі, можна використати для прогнозу перенесення активних форм лікарських препаратів у організмах.

Досліджено зміну електричного опору і питомої електропровідності системи желатин—вода після одноразового введення 1 %-го розчину натрій хлориду біля електроду 2. Оскільки електрод 8 мав негативний заряд, то зміна електропровідності зумовлена міграцією та дифузією йонів натрію. Значення електропровідності системи желатин—вода через 15 і 120 хв після введення розчину натрій хлориду подано у табл. 1.

Зменшення електропровідності системи у ряді електродів 2–3 — 2–7 є природним. Збільшення часу міграції та дифузії йонів з 15 до 120 хв супроводжується симбатною зміною електропровідності системи.

Т а б л и ц я 1

Значення електропровідності (в $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) системи желатин—вода через 15 ($\kappa(15)$) та 120 ($\kappa(120)$) хв після одноразового введення 1 %-го розчину натрій хлориду біля електроду 2

Електроди	$\kappa(15)\cdot 10^3$	$\kappa(120)\cdot 10^3$
2–3	0.670	0.841
2–4	0.617	0.703
2–5	0.584	0.622
2–6	0.504	0.532
2–7	0.463	0.532

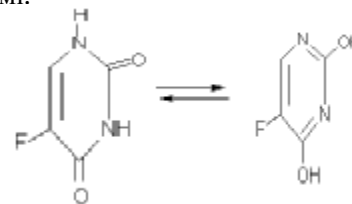
Т а б л и ц я 2

Значення електропровідності (в $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) системи желатин—вода через 15 ($\kappa(15)$) та 120 ($\kappa(120)$) хв після введення 5 %-го розчину натрієвої солі фторурацилу біля електроду 2

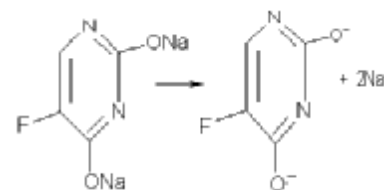
Електроди	Електрод 2 заряджено (–)		Електрод 2 заряджено (+)	
	$\kappa(15)\cdot 10^2$	$\kappa(120)\cdot 10^2$	$\kappa(15)\cdot 10^2$	$\kappa(120)\cdot 10^2$
2–3	0.1599	0.2325	0.1599	0.2325
2–4	0.1801	0.2251	0.1476	0.2119
2–5	0.1440	0.1963	0.1459	0.1963
2–6	0.1296	0.1890	0.1417	0.1814
2–7	0.1366	0.1890	0.1417	0.1744

Досліджено зміну електричного опору (R) і питомої електропровідності (κ) системи після введення 5 %-го розчину натрієвої солі фторурацилу біля електроду 2 по 1 мл з інтервалом 15 хв. Досліди проведено при різній полярності електродів; у першому досліді електрод 2 заряджено позитивно, а в другому — негативно (табл. 2).

Для пояснення зміни електропровідності системи желатин—вода під впливом міграції і дифузії йонів натрієвої солі фторурацилу ми приймали до уваги, що фторурацил може існувати у транс-формі:



Натрієва сіль транс-форми фторурацила дисоціює за такою схемою:



Отже, у результаті дисоціації одного моля натрієвої солі транс-форми фторурацилу утворюється один моль негативно зарядженого аніона та два моля катіонів натрію. Якщо електрод 8 заряджено позитивно, то зміна електропровідності системи зумовлена дифузією йонів натрію і міграцією та дифузією аніона фторурацилу. Якщо ж електрод 8 заряджено негативно, то зміна електропровідності системи зумовлена дифузією аніона фторурацилу і міграцією та дифузією йонів натрію.

Для інтерпретації явищ перенесення заряджених частинок у досліджуваній системі доцільно уявити, що вона складається із двох підсистем, які локалізовані між електродами 2–3 і 4–7. Простір між електродами 3–4 відіграє роль мембрани. Біля електроду 2 перед початком дослідів вводили розчин натрієвої солі фторурацилу. Цим самим створювали різницю хімічних потенціалів йонів $\Delta\mu$ між зонами 2–3 і 4–7. Різниця електричних потенціалів $\Delta\phi$ між вказаними зонами встановлювалася за допомогою випрямляча ВС-25. Вказані термодинамічні сили призводять до виникнення потоків заряджених частинок I і маси J . Відношення цих потоків описує явище електроосмосу [1, 5, 6] за умови, що різниця тисків між підсистемами

дорівнює нулю:

$$(J/I)_{\Delta P=0} = L_{JI}/L_{II},$$

де L_{JI} і L_{II} — коефіцієнти лінійних залежностей між термодинамічними потоками і силами. Коефіцієнт L_{II} обернено пропорційний електричному опору системи.

Для оцінки впливу концентрації натрієвої солі фторурацилу на електричний опір між електродами приготовлено дві модельні системи желатин—вода, які містять різну кількість фторурацилу. Для першої системи концентрація фторурацилу $C(1)$ дорівнює 0.0013518 моль/л, а для другої — $C(2) = 0.0053257$ моль/л. Залежності електричного опору R досліджуваної системи від концентрації фторурацилу C_M для різних пар електродів описуються рівняннями:

$$2-3: R = 295.31 - 11324C_M, r^2=1; \quad (6)$$

$$2-4: R = 257.63 - 10021C_M, r^2=1; \quad (7)$$

$$2-5: R = 208.16 - 6039.4C_M, r^2=1; \quad (8)$$

$$2-6: R = 169.18 - 6794.0C_M, r^2=1, \quad (9)$$

$$2-7: R = 103.40 - 2516.4C_M, r^2=1. \quad (10)$$

Рівняння (6)—(10) використані для оцінювання зміни концентрації внаслідок міграції і дифузії йонів натрієвої солі фторурацилу, зокрема, у вигляді:

$$2-3: C_M = (295.31 - R)/11324, \quad (11)$$

$$2-4: C_M = (257.63 - R)/10021, \quad (12)$$

$$2-5: C_M = (208.16 - R)/6039.4, \quad (13)$$

$$2-6: C_M = (169.18 - R)/6794.0, \quad (14)$$

$$2-7: C_M = (103.40 - R)/2516.4. \quad (15)$$

Отримані вище рівняння, зокрема (12), і результати вимірювання опору системи після введення фторурацилу використані для оцінювання зміни концентрації аніона фторурацилу між електродами 2–4. У цих дослідках 5 %-й розчин фторурацилу вводили між першим і другим електродом дозами 1 мл з інтервалом часу 15 хв; електрод 8 заряджено позитивно і між електродами 2–7 переноситься йон фторурацилу. Вимірювання електричного опору проводили протягом 120 хв. Результати вимірювань опору і значення концентрації подано у табл. 3.

Подібним чином можна прогнозувати зміну

Т а б л и ц я 3

Значення електричного опору R та концентрації C_M між електродами 2–4 через певні проміжки часу t після введення 5 %-го розчину фторурацилу

t , хв	$R \cdot 10^{-2}$, Ом	C_M , моль/л	t , хв	$R \cdot 10^{-2}$, Ом	C_M , моль/л
15	1.37	0.0120377	75	1.29	0.0128360
30	1.37	0.0120377	90	1.28	0.0129358
45	1.30	0.0127362	105	1.25	0.0132352
60	1.29	0.0128360	120	1.25	0.0132352

концентрації фторурацилу між іншими електродами.

Отже, визначено деякі параметри водного розчину натрієвої солі фторурацилу і особливості транспорту йонів фторурацилу за наявності градієнтів електричного і хімічного потенціалів.

РЕЗЮМЕ. Представлены результаты исследования переноса ионов натриевой соли фторурацила в системе желатин—вода под влиянием градиентов электрического потенциала и концентрации. Определены некоторые параметры водного раствора натриевой соли фторурацила. Получены уравнения для прогноза изменения концентрации фрагментов натриевой соли фторурацила в исследуемой среде.

SUMMARY. Results of investigation of fluorideuratsil sodium salt particles in system gelatin—water under the influence of gradient of electrical potential and concentration are given. Some parameters of water solution of fluorideuratsil sodium salt are defined. Equations for prognosis of change of concentration of fluorideuratsil sodium salt particles in investigated surrounding are obtained.

- Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. -М.: Мир, 1967.
- Захаров Э.М. // Журн. физ. химии. -1972. -**XLVI**, № 11. -С. 2829—2833.
- Краткая химическая энциклопедия. -М.: Сов. энциклопедия, 1963.
- Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. -М.: Мир, 2003.
- де Гроот С.Р. Термодинамика необратимых процессов. -М.: ГИТТЛ, 1956.
- Пригожин И., Конденуды Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. -М.: Мир, 2002.

УДК 543.572.3:544.42:547.236

В.Ю. Крамаренко

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ТРИМЕРИЗАЦИИ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭПОКСИД—ТРЕТИЧНЫЙ АМИН

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии в неизотермическом режиме исследован процесс отверждения гексаметилендиизоцианата в присутствии каталитической системы эпоксид—третичный амин. Предложен алгоритм расчетов и кинетическая модель, основанная на использовании изоконверсионного подхода. Показано, что простые кинетические модели не дают удовлетворительных результатов описания кинетики блочной циклотримеризации, которая может быть хорошо представлена в рамках уравнения Шестака—Бергрена.

Циклотримеризация изоцианатов находит широкое применение в химии гетероциклических полимерных сеток благодаря возможности получения термостойких материалов различного прикладного назначения. В настоящее время представлено и систематизировано в форме обзорных публикаций большое количество информации относительно использования различных катализаторов и каталитических систем для осуществления этой реакции [1—3]. Одной из таких каталитических систем является смесь эпоксидных соединений и третичных аминов. Высокая селективность образования полиизоциануратов, а также возможность проведения циклотримеризации в сравнительно мягких условиях предопределили повышенный интерес к этой каталитической композиции.

Анализируя проблемы, связанные с изучением кинетики формирования полиизоциануратов, можно согласиться с выводами авторов [3], что практический интерес к циклотримеризации значительно опередил исследования механизма этого процесса и поиск адекватных кинетических моделей. Как следствие, существует большое количество противоречивых данных относительно кинетических особенностей этой реакции даже при использовании модельных систем.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) является популярным методом исследования кинетики термореактивных полимерных композиций благодаря возможности непрерывного автоматического фиксирования экспериментальных данных, что имеет существенное преимущество по сравнению с приемами, связанными с от-

бором проб через определенные промежутки времени [4—6]. Использование метода ДСК для решения кинетических задач может быть осуществлено в форме как изотермических, так и неизотермических экспериментов. Несмотря на различное отношение к этим двум группам методов, неизотермические приемы имеют следующие преимущества: непрерывное исследование в полном интервале температур; возможность получения полной информации о кинетике с использованием единственного образца [6]. Поскольку рост температуры в неизотермическом эксперименте опережает растущее значение температуры стеклования, исключается ситуация, связанная с переходом образца в стеклообразное состояние, сопровождающееся неполным протеканием реакций отверждения термореактивных систем.

Существует ряд способов математической обработки результатов при использовании различных вариантов термического анализа, которые представлены как в сравнительно ранних [4, 7], так и в более поздних публикациях [6, 8—10]. Полное решение кинетической задачи сводится к определению так называемого кинетического триплета, включающего дифференциальную $f(\alpha)$ или интегральную $g(\alpha)$ форму кинетического уравнения, обусловленную механизмом химического процесса, а также значения предэкспоненциального множителя (A) и энергии активации (E), определяющие температурную зависимость константы скорости $k(T)$ в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$k(T) = A \exp(-E/RT). \quad (1)$$

Дифференциальное кинетическое уравнение для изотермических условий имеет следующий вид:

$$d\alpha/d\tau = k(T) \cdot f(\alpha_i), \quad (2)$$

где α_i — степень завершенности реакции к моменту времени τ_i .

Преобразование и интегрирование уравнения (2) позволяет перейти к интегральной форме кинетического уравнения:

$$\int_0^{\alpha_i} d\alpha / f(\alpha_i) = k(T) \int_0^{\tau_i} d\tau \quad \text{или} \quad g(\alpha_i) = k(T) \cdot \tau_i. \quad (3)$$

Для неизотермического эксперимента, осуществляемого при постоянной скорости нагревания $\beta = dT/d\tau = \text{const}$, преобразование уравнений (2) и (3) может быть представлено как:

$$g(\alpha_i) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_i} \exp(-E/RT) dT, \quad (4)$$

где T_0 — температура, отвечающая условию $\alpha_i=0$.

Решение интеграла правой части уравнения (4) может быть найдено только в приближенном виде путем разложения в ряд:

$$g(\alpha_i) = \frac{AE}{\beta R} [\exp(-E/RT_i)] \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} i! \left(\frac{RT_i}{E} \right)^{i+1}. \quad (5)$$

Это решение, называемое основным аналитическим уравнением (ОАУ) [9], может быть ограничено по числу членов ряда, если тепловая энергия, определяемая произведением RT много меньше E . При соблюдении условия $i=1$ интегральная форма кинетического уравнения упрощается:

$$g(\alpha_i) = \frac{ART_i^2}{\beta E} \exp(-E/RT_i). \quad (6)$$

Существует большое количество способов представления экспериментальных данных для последующего определения кинетических параметров ОАУ. Систематизация таких приемов позволяет классифицировать их как интегральные, дифференциальные и специальные методы [4, 7, 8—10]. Следует отметить, что все эти методы развиты для определения параметров так называемых простых реакций, дифференциальная и интегральная форма кинетического уравнения которых описывается соотношениями (7) и (8) соответственно:

$$f(\alpha_i) = (1 - \alpha_i)^n; \quad (7)$$

$$g(\alpha_i) = (1 - n)^{-1} [1 - (1 - \alpha_i)^{1-n}] \quad \text{для } n \neq 1,$$

$$g(\alpha_i) = -\ln(1 - \alpha_i) \quad \text{для } n=1, \quad (8)$$

где n — порядок реакции.

Ранее [11] установлено, что применительно к кинетике блочной циклотримеризации гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) в присутствии каталитической системы эпоксид—третичный амин, использование кинетического уравнения реакции первого порядка возможно только при достаточно высоких концентрациях эпоксидного компонента. Напротив, при небольшом его содержании, зависимость степени завершенности от времени в изотермических условиях характеризуется S-образной формой и, как следствие, требует привлечения уравнений, учитывающих этот эффект [11, 12]. Подобное поведение, характерное для рассматриваемой каталитической системы, отмечается и в работах [3, 13].

Одним из сравнительно новых приемов анализа данных неизотермической кинетики является изоконверсионный метод, предложенный Флинном, Уоллом и Озавой [7, 14] и развитый в работах Вязовкина [15, 16]. В соответствии с этим методом кинетику комплексного процесса можно изучать, анализируя зависимости энергии активации E_i от α_i . Определение такой зависимости осуществляется преобразованием уравнения (6):

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_i^2}\right) = \ln\left(\frac{A_i R}{E_i} \cdot \frac{1}{g(\alpha_i)}\right) - \frac{E_i}{R} \cdot \frac{1}{T_i}, \quad (9)$$

где индекс i соответствует фиксированным значениям конверсии α_i для каждой скорости нагревания β_i .

Значения E_i вычисляются графической обработкой уравнения (9) в координатах $\ln(\beta_i/T_i^2) = f(1/T_i)$ для фиксированных значений α_i (изоконверсионный принцип). Несложно показать, что для простых реакций такая форма представления экспериментальных данных должна определяться серией прямых с одинаковым наклоном, что соответствует единственным значениям параметров E и A в уравнении Аррениуса. Следует отметить, что такой способ математической обработки аналогичен методу Киссинджера [17], с той лишь разницей, что последний ограничивается использованием значений температур, соответствующих только положениям максимума тепловых эффектов для различных скоростей нагревания.

Существенным преимуществом изоконверсионного подхода является необязательность знания математического выражения $g(\alpha_i)$. Тем не менее форма зависимости $E_i(\alpha_i)$ позволяет классифицировать комплексные процессы как осложненные наличием конкурирующих, обратимых реакций или диффузионными изменениями в системе [15]. Однако такое представление результатов позволяет лишь качественно интерпретировать влияние

различных факторов на кинетику отверждения ГМДИ [18, 19].

Цель настоящей работы заключалась в оценке возможности использования изоконверсионного подхода для получения полной кинетической модели циклотримеризации ГМДИ, которая характеризовалась бы минимальным количеством кинетических параметров. В качестве модельной системы мы использовали композицию ГМДИ : эпоксидный олигомер ЭД-20 : триэтил-амин, взятых в соотношении 85:15:3 (% мас.). Метод ДСК использовался для исследования тепловых эффектов в неизотермическом режиме для четырех скоростей нагревания. Детали приготовления композиций и калориметрических измерений приведены в работе [18].

На рис. 1 представлены экспериментальные термограммы ДСК. Следует отметить, что для выбранного соотношения компонентов все термограммы характеризуются выходом на базовую линию, а значение теплового эффекта составляет $\Delta Q = 700 \pm 30$ Дж/г, независимо от скорости нагревания. Это позволяет перейти к температурной зависимости степени завершенности процесса (рис. 2):

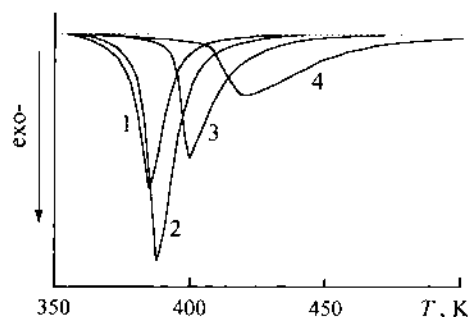


Рис. 1. Экспериментальные ДСК-термограммы для различных скоростей нагревания: 1 – 1.3; 2 – 1.7; 3 – 3.5; 4 – 8.1 К/мин.

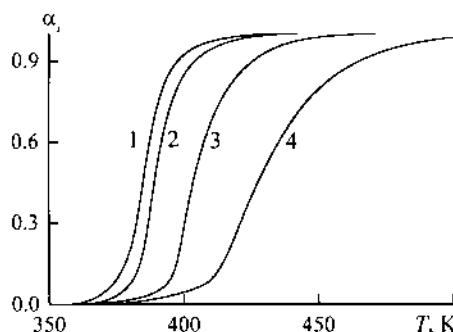


Рис. 2. Зависимость степени завершенности реакции от температуры для различных скоростей нагревания: 1 – 1.3; 2 – 1.7; 3 – 3.5; 4 – 8.1 К/мин.

$$\alpha_i = \frac{\partial q_i}{\partial T_i} \cdot \frac{1}{\Delta Q}, \quad (10)$$

где ∂q_i — тепло, выделившееся при T_i .

В табл. 1 представлены некоторые характеристики тепловых эффектов, а именно значения температур максимума теплового эффекта ($T_{\max}$), значение степени завершенности ($\alpha_{\max}$) и скорости процесса $(\partial \alpha / \partial T)_{\max}$ при $T_{\max}$.

Т а б л и ц а 1

Характеристики тепловых эффектов для различных скоростей нагревания

β , К/мин	$T_{\max}$, К	$\alpha_{\max}$	$(\partial \alpha / \partial T)_{\max} \cdot 10^2$, мин ⁻¹
1.3	384.5	0.42	6.66
1.7	387.6	0.38	6.74
3.5	399.6	0.27	5.23
8.1	420.9	0.29	2.38

Использование значений $T_{\max}$ по методу Киссинджера дает удовлетворительное спрямление в координатах уравнения (9), соответствующего следующим кинетическим параметрам: $E_a = 60.7 \pm 5.4$ кДж/моль и $A = (1.20 \pm 0.15) \cdot 10^7$ с⁻¹. Однако расчет температурной зависимости α_i с использованием этих параметров предсказывает протекание тримеризации со значительно большей скоростью, чем это следует из экспериментальных данных для всех скоростей нагревания [18]. Аналогичное отклонение наблюдалось при использовании метода Киссинджера для изучения кинетики отверждения эпокси-аминных систем [19]. Это означает, что кинетика этих процессов не подчиняется кинетическому уравнению первого порядка, что, в принципе, очевидно из значений $\alpha_{\max}$ (табл. 1), которые значительно меньше универсальной величины 0.5, являющейся характеристической для $n=1$.

Как было установлено, основное аналитическое уравнение позволяет хорошо описывать процесс тримеризации для каждой скорости нагревания при ограничении $i=1$ в уравнении (5) и переменном значении n . Однако поиск оптимального соотношения трех варьируемых параметров (n , E , A) с использованием уравнения (8) приводит к тому, что каждому значению соответствует собственный набор этих параметров (табл. 2). С другой стороны, абсолютные значения всех трех параметров, определенные с использованием такой процедуры, являются аномально высокими. Таким образом, можно сделать промежуточный вы-

Т а б л и ц а 2

Кинетические параметры, определенные основным аналитическим уравнением

β , К/мин	n	E , кДж/моль	$\ln(A, \text{мин}^{-1})$
1.3	2.34	265	73.2
1.7	3.40	371	106.1
3.5	4.14	361	99.9
8.1	3.06	167	38.8

вод, что приемы, связанные с оценкой кинетических параметров в неизотермических условиях с использованием единственного измерения, могут привести к получению неправильной информации, несмотря на визуальное хорошее качество подгонки. Причина этого эффекта может быть связана с использованием заведомо неправильной формы кинетического уравнения. Результаты изоконверсионного анализа представлены на рис. 3.

Уравнения прямолинейных зависимостей, определенные методом наименьших квадратов, характеризуются значениями коэффициента линейной корреляции от $\langle r \rangle = 0.99$ (при малых и средних α_i) до $\langle r \rangle = 0.96$ при $\alpha_i > 0.7$. Определенные зависимости энергии активации и приведенного значения предэкспоненциального множителя от степени завершенности процесса показаны на рис. 4.

Вид зависимостей E_i и $\ln[A_i/g(\alpha)]$ позволяет классифицировать процесс отверждения как осложненный реологическими изменениями [15, 20]. Этот результат является вполне ожидаемым, поскольку циклотримеризация сопровождается увеличением вязкости и при 60 %-й конверсии изоцианатных групп ГМДИ реакционная масса теряет текучесть из-за перехода в трехмерный гель [21]. Примечательно, что парная зависимость кинетических параметров является прямолинейной в соответствии с изокинетическим соотношением $\ln A_i = b_0 + b_1 E_i$ [22].

Отличительной особенностью изоконверсионного подхода является возможность осуществить переход к интегральной форме кинетического уравнения для изотермических условий эксперимента преобразованием уравнений (1) и (3):

$$\ln\left(\frac{g(\alpha_i)}{A_i}\right) = \ln \tau_i - \frac{E_i}{R} \cdot \frac{1}{T_{\text{изо}}}, \quad (11)$$

$T_{\text{изо}}$ — температура изотермического эксперимента.

Использование уравнения (11) позволяет решить обратную задачу, а именно, определить значения τ_p , которые должны соответствовать фикси-

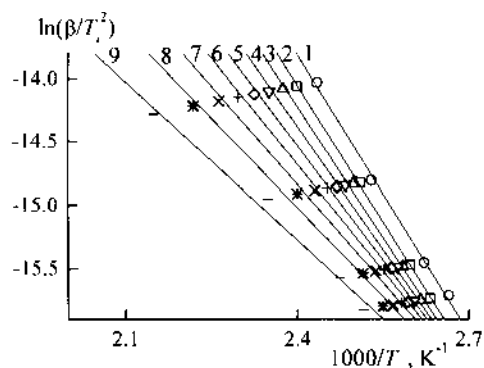


Рис. 3. Изоконверсионный анализ экспериментальных данных. Символами показаны экспериментальные данные; прямые линии соответствуют результатам математической обработки в координатах уравнения (9).

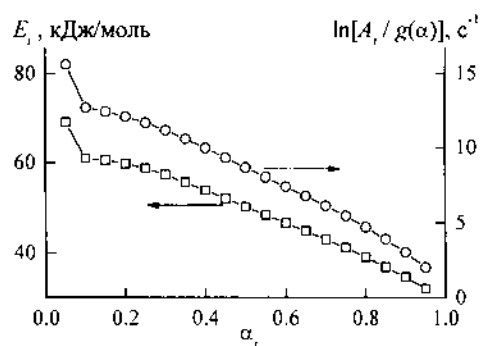


Рис. 4. Зависимости энергии активации и приведенного значения предэкспоненциального множителя от степени завершенности процесса.

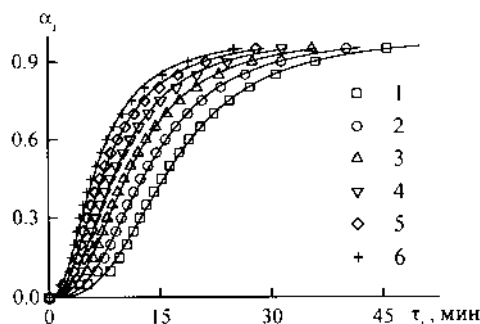


Рис. 5. Интегральная форма кинетических кривых для различных температур: 1 — 388; 2 — 393; 3 — 398; 4 — 403; 5 — 408; 6 — 413 К. Сплошные линии соответствуют уравнению (13).

рованным значениям α_p , определяемым изоконверсионной процедурой. Такие зависимости для нескольких температур представлены на рис. 5.

Расчетные результаты хорошо согласуются с данными, полученными непосредственно в ходе изотермических исследований для композиций с невысоким содержанием ЭД-20 [11]. Все кривые харак-

теризуются S-образной формой и находятся в реальном временном интервале протекания реакции тримеризации при выбранных условиях отверждения.

Для поиска оптимальной модели процессов, характеризующихся индукционным периодом или автокатализом, предложено несколько алгоритмов, которые построены на переборе различных уравнений. Критерием выбора является нахождение максимального приближения расчетных зависимостей к экспериментальным данным [8, 23–25]. В рассматриваемом случае число возможных моделей можно существенно сократить. Несмотря на неплохой результат, получающийся при использовании уравнения Аврами–Колмогорова [11, 12], такой подход справедлив для гетерогенных реакций, то есть на стадии процесса, когда система характеризуется возникновением частиц микрогеля [26]. Уравнение Малкина [27], предусматривающее возможность автоускорения, дает сравнительно низкое качество подгонки [11]. Наконец, использование эмпирического уравнения Камала [27, 28], предлагаемое для описания процессов отверждения эпоксидных композиций, в данном случае не может быть обоснованным, поскольку предполагает использование двух констант скорости реакции, что справедливо для кинетических схем, включающих несколько элементарных стадий.

Одним из уравнений, описывающих S-образные интегральные зависимости, является уравнение Шестака–Бергрена [8, 23–25, 29]:

$$f(\alpha_i) = \alpha_i^m (1 - \alpha_i)^n. \quad (12)$$

По мнению одного из авторов [8], это уравнение следует рассматривать как эмпирическое, однако многие варианты описания кинетики, основанные на использовании полиноминой аппроксимации при решении ОАУ, сводятся к этой сравнительно простой форме. Более того, поскольку значения m находятся в интервале $1 \geq m \geq 0$ [23] и возможно ограничение суммы показателей $m+n=2$ [25], уравнение (12) может быть преобразовано к следующей интегральной форме:

$$g(\alpha_i) = \frac{1}{n-1} \left(\frac{\alpha_i}{1-\alpha_i} \right)^{n-1} = k(T) \cdot \tau_i. \quad (13)$$

В рамках указанных выше соотношений уравнения (12) и (13) отвечают следующим граничным условиям. При $m=0$ ($n=2$) они трансформируются в обычную форму кинетических уравнений гомогенных реакций 2-го порядка. При $m=n=1$ дифференциальная форма уравнения (12) соответствует кинетике автокаталитической реакции 1-го порядка. Очевидно, что промежуточные значения n явля-

ются математической мерой отклонения зависимости $\alpha_i(\tau_i)$ от простой экспоненциальной формы.

Определение ориентировочного значения n может быть осуществлено при помощи процедуры, рекомендованной в работе [23]. Так, соотношение показателей уравнения (12) должно подчиняться следующему уравнению:

$$\frac{m}{n} = \frac{\alpha_{\max}}{1 - \alpha_{\max}}, \quad (14)$$

где $\alpha_{\max}$ — степень завершенности реакции, соответствующая максимальной скорости реакции.

Поскольку $m+n=2$, значение n может быть найдено из простого соотношения $n=2(1-\alpha_{\max})$. Графически положение $\alpha_{\max}$ оценивается точкой на интегральных зависимостях (рис. 5), тангенс угла наклона касательной к которой является максимальной величиной. Значения этого параметра находятся в интервале 0.24–0.26, что значительно ниже 0.5, соответствующего граничному условию $m=n=1$ и позволяют определить порядок величины $n \approx 1.48$ –1.52. Более точно этот параметр рассчитывался путем минимизации среднеквадратичного отклонения в форме линейных зависимостей, определяемых уравнением (13) (рис. 6).

Следует отметить, что значения n , найденные по этой процедуре, демонстрируют очень слабую тенденцию к росту по мере увеличения температуры и находятся в интервале 1.41 ± 0.06 . Более того, температурная зависимость константы скорости реакции (тангенс угла наклона зависимостей на рис. 6) отлично спрямляется в координатах уравнения Аррениуса (рис. 7) в соответствии со следующими значениями кинетических параметров: $E=33.7 \pm 0.2$ кДж/моль; $A=(3.60 \pm 0.15) \cdot 10^5$ с⁻¹.

Таким образом, предложенный алгоритм, основанный на использовании изоконверсионного анализа данных дифференциальной сканирующей калориметрии в неизотермическом режиме, поз-

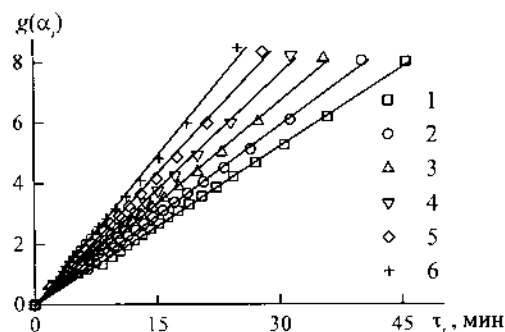


Рис. 6. Анаморфозы кинетических кривых для различных температур. Обозначения те же, что и на рис. 5.

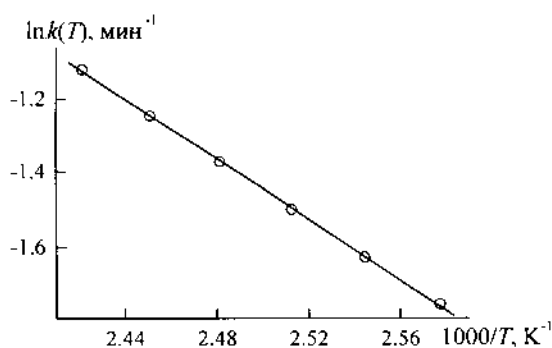


Рис. 7. Зависимость константы скорости от температуры в координатах уравнения Аррениуса.

воляет охарактеризовать кинетику тримеризации гексаметилендиизоцианата как отвечающую уравнению Шестака–Бергрена. При этом достаточно знания всего трех кинетических параметров для полного описания кинетики этого процесса как в неізотермических, так и в ізотермических условиях. Использование предложенной модели может быть способом разрешения противоречий, которые связаны с проблемой описания кинетики циклотримеризации изоцианатов в присутствии каталитической системы эпоксид–третичный амин.

РЕЗЮМЕ. Методом диференційної скануючої калориметрії у неізотермічному режимі досліджено процес твердіння гексаметилендиізоціанату в присутності каталітичної системи эпоксид–третинний амін. Запропоновано алгоритм розрахунків та кінетичну модель, оснований на використанні ізоконверсійного підходу. Показано, що прості моделі не дають задовільних результатів опису кінетики блочної циклотримеризації, яка може бути добре представлена в рамках рівняння Шестака–Бергрена.

SUMMARY. The process of cure of hexamethylenediisocyanate in the presence of epoxy–tertiary amine catalytic system has been investigated by means differential scanning calorimetry in non-isothermal regime. An algorithm of calculations and kinetics model based on iso-conversional approach has been proposed. It was shown, that using of simple models did not produced satisfactory results of description of bulk cyclotrimerization kinetics, but this process could be good presented in the frameworks of the Sestak–Berggren equation.

1. Погосян Г.М., Панкратов В.А., Заплишний В.Н., Мацюян С.Г. // Политриазины. -Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1987.
2. Житинкина А.К., Шибанова Н.А., Тараканов О.Г.

- // Успехи химии. -1985. -54, № 11. -С. 1686—1698.
3. Козак Н.В., Низельский Ю.Н. // Композиционные полимерные материалы. -1996. -57. -С. 3—18.
4. Уэндландт У. // Термические методы анализа. -М.: Мир, 1978.
5. Берштейн В.А., Егоров В.М. // Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. -Л.: Химия, 1990.
6. Hatakeyama T., Quinn F.X. // Thermal analysis. Fundamentals and applications to polymer science: -West Sussex: John Wiley&Sons, 1995.
7. Flynn J.H., Wall L.A. // J. Res. Nat. Bur. Standarts -1966. -70A, № 6. -P. 487—523.
8. Шестак Я. // Теория термического анализа. -М.: Мир, 1987.
9. Carrasco F. // Thermochim. Acta -1993. -213. -P. 115—134.
10. Popescu C., Segal E. // Int. J. Chem. Kinet. -1998. -30, № 5. -P. 313—327.
11. Privalko V.P., Kramarenko V.Yu. // J. Polym. Eng. -1994. -13, № 3. -P. 223—239.
12. Privalko V.P., Kramarenko V.Yu., Feinleib A.M. // Macromol. Chem., Macromol. Symp. -1991. -44. -P. 247—252.
13. Бонецкая А.К., Кравченко М.А., Френкель Ц.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1985. -27, № 6. -С. 1269—1273.
14. Ozawa T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. -1965. -38, № 11. -P. 1881—1886.
15. Vyazovkin S. // Int. J. Chem. Kinet. -1996. -28, № 2. -P. 95—101.
16. Vyazovkin S. // J. Comp. Chem. -2001. -22, № 2. -P. 178—183.
17. Kissinger H.E. // Anal. Chem. -1957. -29, № 11. -P. 1702—1706.
18. Privalko V.P., Kramarenko V.Yu., Sokol V.L., Karateev A.M. // Polym. & Polym. Comp. -1998. -6, № 5. -P. 331—336.
19. Kramarenko V.Yu., Sokol V.L., Karateev A.M., Privalko V.P. // Ibid. -1998. -6, № 5. -P. 337—341.
20. Vyazovkin S., Sbirrazzuoli N. // Macromolecules -1996. -29, № 6. -P. 1867—1873.
21. Крамаренко В.Ю. // Вестн. НТУ-“ХПИ”. -2004. -№ 14. -С. 87—92.
22. Linert W., Jameson R.F. // Chem. Soc. Rev. -1989. -18. -P. 477—505.
23. Malek J. // Thermochim. Acta -1992. -200. -P. 257—269.
24. Montserrat S., Malek J. // Ibid. -1993. -228. -P. 47—60.
25. Ramis X., Salla J.M., Cadenato A., Moranco J.M. // J. Therm. Anal. Cal. -2003. -72, № 2. -P. 707—718.
26. Лунатова Т.Э. // Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. -Киев: Наук. думка, 1974.
27. Малкин А.Я., Бегишев В.П. // Химическое формирование полимеров. -М.: Химия, 1991.
28. Kamal M.R., Sourour S. // Polym. Eng. Sci. -1973. -13, № 1. -P. 59—64.
29. Sestak J., Berggren G. // Thermochim. Acta. -1971. -3, № 1. -P. 1—12.

Национальный технический университет
“Харьковский политехнический институт”

Поступила 25.10.2006

Р.А. Рожнова, Н.А. Галатенко, Л.І. Замуліна, І.І. Гладир

**ВИВЧЕННЯ БІОДЕСТРУКЦІЇ ЛАКТОЗОВМІСНИХ ПОЛІМЕРІВ
У МОДЕЛЬНОМУ СЕРЕДОВИЩІ МЕТОДОМ РІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ**

Методом ексклюзійної рідинної хроматографії визначено молекулярні маси і молекулярно-масові розподілення лактозовмісних сегментованих поліуретанів до і після експозиції їх у модельному середовищі. Показано, що на молекулярно-масові характеристики впливають як тривалість інкубації досліджуваних полімерів у модельному середовищі, так і вміст природного фрагменту в полімерному ланцюзі.

Введення в головний ланцюг поліуретанів фрагментів природних сполук надає полімерам здатність до біодеструкції під дією внутрішнього середовища організму [1]. Так, відомо [2], що блок-сополіуретани, які містять у головному ланцюзі олігосахариди, підлягають ферментативному розщепленню. Характеристична в'язкість поліуретанів, що містять в головному ланцюзі різні цукри — мальтозу, целобіозу, лактозу, сорбіт, маніт, ксиліт, значно знижувалась [3] на 21 добу інкубації в однопроцентному розчині α -амілози і β -галактозидази.

З метою вивчення біодеструкції лактозовмісних полімерів були використані синтезовані нами [4] полімери на основі 1,4-бутандіолу (1,4-БД) і лактозовмісного мономеру 2,4-толуїлен-діуретанолактози (2,4-ТДУЛ) у співвідношенні 0:1 для поліуретану Л-4, у співвідношенні 3:1 — для поліуретану Л-6 та поліуретану Р-5, що не містить лактозовмісного фрагменту (співвідношення 1:0).

У роботі [5] було показано, що серед модельних біологічно-активних середовищ найбільшу деструктивну дію на лактозовмісні полімери має модельне середовище 199, яке моделює тканинну рідину організму. Тому ми спостерігали біодеструкцію обраних полімерів у цьому середовищі, використовуючи ексклюзійний метод рідинної хроматографії, зважаючи на те, що розподілення по молекулярним вагам досліджуваних поліуретанів може відображати їх фізичні властивості.

При визначенні молекулярно-масових характеристик досліджувались контрольні зразки Л-4, Л-6 та Р-5, а також ці ж самі зразки після витримання їх у модельному середовищі протягом 1 та 6 міс.

Для виконання експерименту наважки обраних зразків полімерів розчиняли в диметилформаміді (концентрація розчинів становила 0.1 % мас.). Експеримент проводився при температурі 500 °С і тиску 43—44 бар.

Хроматографічні дослідження проводили на комплекті для рідинної хроматографії фірми Du

Pont [6]. В якості елюенту був вибраний диметилформамід тому, що область прозорості чистого елюенту є достатньою для фіксування ультрафіолетовим датчиком. Вибір датчика обумовлений задовільною видимістю полімера в даній області спектра. Датчик був налагоджений на довжину хвилі 280 нм, що відповідає поглинанню фенільного кільця в цій області.

Для визначення молекулярних параметрів використані бімодальні колонки Zorbax PSM-100 та 1000 з диференційним розподіленням пор за розміром, що охоплюють щонайширший діапазон молекулярних мас. Розрахунок констант калібровки колонки проводився по полістирольному стандарту Du Pont з молекулярною масою $M_w = 50000$ та $M_w/M_n = 1.1$ за допомогою програми Insoftus MWD.

Результати вимірювання молекулярно-масових характеристик зведені в таблицю. Всі приведені на рисунку, а хроматограми, побудовані в залежності від розрахованих молекулярних мас, мають бімодальне розподілення, тому в таблиці вказуються дані для кожного піку окремо.

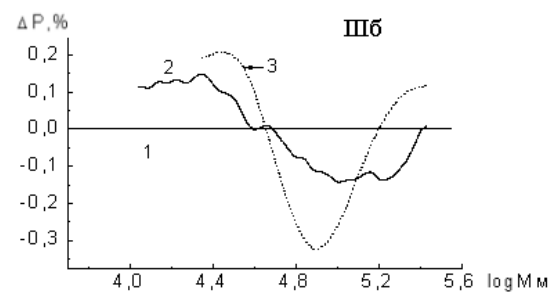
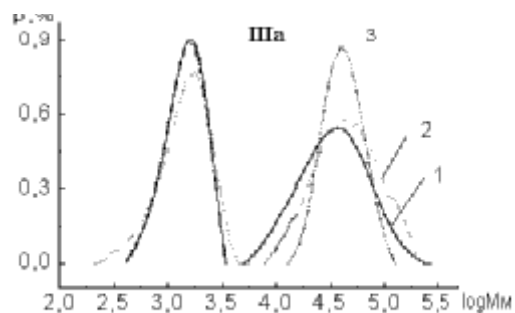
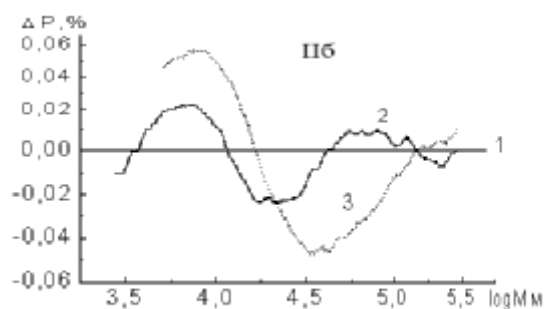
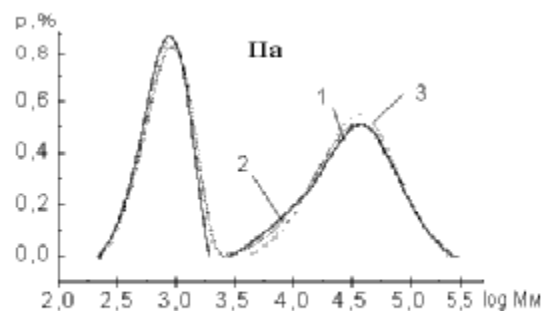
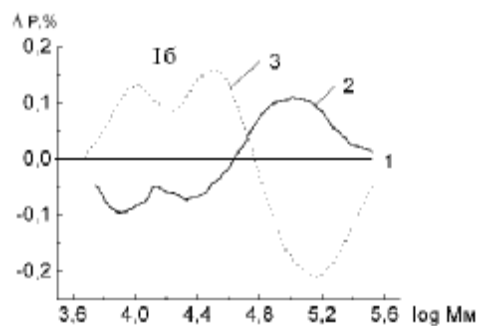
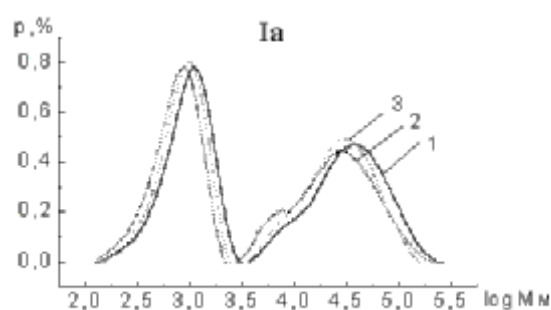
Програма розрахунку дає можливість одержувати кількісну різницю вмісту фракцій різних молекулярних мас для полімерів до і після інкубації їх в модельному середовищі.

Дані, що характеризують зміну молекулярно-масового розподілення (ММР), представлені двома типами рисунків. На рисунках з позначкою "а" показані криві ММР для контрольних зразків та цих же зразків після експозиції їх в модельному середовищі. На рисунках з позначкою "б" зображені різниці між вмістом даної фракції в контрольному і дослідному зразках. Програма розрахунку дозволяє знаходити різницю величин процентного вмісту фракції відповідних молекулярних мас.

Знаючи процентний вміст i -тої фракції в контрольному зразку (P_i^0) і після експозиції (P_i), ми визначили зміну вмісту фракцій різних молеку-

Результати вимірювання молекулярних характеристик досліджуваних полімерів

Зразок полімеру	Контрольний полімер		Термін експозиції в модельному середовищі			
			1 міс		6 міс	
	Низькомолекулярний пік	Високомолекулярний пік	Низькомолекулярний пік	Високомолекулярний пік	Низькомолекулярний пік	Високомолекулярний пік
Л-4	$M_M = 846$	$M_M = 43200$	$M_M = 814$	$M_M = 34000$	$M_M = 930$	$M_M = 34000$
	$M_n = 650$	$M_n = 23400$	$M_n = 626$	$M_n = 16800$	$M_n = 726$	$M_n = 19800$
	$M_M/M_n = 1.3$	$M_M/M_n = 1.84$	$M_M/M_n = 1.3$	$M_M/M_n = 2.01$	$M_M/M_n = 1.28$	$M_M/M_n = 1.72$
Л-6	$M_M = 948$	$M_M = 12400$	$M_M = 910$	$M_M = 42000$	$M_M = 870$	$M_M = 34000$
	$M_n = 716$	$M_n = 21800$	$M_n = 6705$	$M_n = 22000$	$M_n = 670$	$M_n = 17800$
	$M_M/M_n = 1.32$	$M_M/M_n = 1.94$	$M_M/M_n = 1.29$	$M_M/M_n = 1.9$	$M_M/M_n = 1.3$	$M_M/M_n = 1.9$
Р-5	$M_M = 878$	$M_M = 43000$	$M_M = 803$	$M_M = 55000$	$M_M = 870$	$M_M = 45000$
	$M_n = 658$	$M_n = 25500$	$M_n = 607$	$M_n = 35800$	$M_n = 648$	$M_n = 37900$
	$M_M/M_n = 1.33$	$M_M/M_n = 1.67$	$M_M/M_n = 1.32$	$M_M/M_n = 1.54$	$M_M/M_n = 1.34$	$M_M/M_n = 1.19$



Криві молекулярно-масового розподілення (а) полімерів Л-4 (I), Л-6 (II), Р-5 (III) і зміна вмісту фракцій різних молекулярних мас (б) в залежності від терміну експозиції в модельному середовищі: 1 — до експозиції; 2 — після 1 міс експозиції; 3 — після 6 міс експозиції.

лярних мас за формулою:

$$\Delta P = P_i^0 - P_i,$$

де P_i^0 — вміст (%) i -тої фракції контрольного зразка; P_i — те ж для дослідного зразка; ΔP — відхилення від вмісту даної фракції в дослідному зразку від контрольного зразка.

Похибка розрахункових величин розподілення становить $\pm 1\%$.

На залежностях ΔP , %— $\log M_m$ (рисунок, б) позитивні значення ММР відповідають процентному вмісту фракцій полімера, що знизився після інкубації його в модельному середовищі. Негативні значення — це процентний вміст фракцій, що збільшили внесок в ММР.

Як видно з рисунку 1а, для зразка Л-4 спостерігається незначне відхилення ММР у бік мультимодальності після витримування його в модельному середовищі протягом 1 міс зі значним зниженням (таблиця) вагової і чисельної молекулярної ваги. Через 6 міс експозиції цього зразка спостерігається стабілізація молекулярних мас.

Для зразка Л-6 (рисунок 1а і таблиця) спостерігається поступове зниження вагових і чисельних молекулярних мас. Полімер Р-5 (рисунок 1а і таблиця) характеризується значним зростанням молекулярних характеристик після одного місяця перебування його в модельному середовищі і різким звуженням молекулярно-масового розподілення після 6 міс експозиції, що можна пояснити можливою рекомбінацією молекул зі зниженням вмісту низькомолекулярних фракцій.

Таким чином, дослідження показали, що найбільшу деградуючу дію модельне середовище справляє на полімер Л-4 (втрачає 9200 одиниць молекулярної ваги за весь період дослідження), що містить максимальну кількість лактозовмісного фрагменту.

Зі зниженням вмісту природної сполуки в полімерному ланцюзі (полімер Л-6) деградація набуває поступового характеру і ступінь деградації помітно знижується (за весь період дослідження молекулярна вага знизилась на 4000 одиниць).

Дія модельного середовища на полімер Р-5, що не містить лактозовмісного фрагменту, сприяє рекомбінації молекул, про що свідчить значне підвищення значення молекулярної ваги і суттєве звуження молекулярно-масового розподілення (рисунок 1а).

Проведені дослідження дають змогу стверджувати, що, змінюючи вміст лактозовмісного фрагменту в полімерному ланцюзі, можна регулювати і прогнозувати термін і ступінь біодеградації полімерів у живому організмі.

РЕЗЮМЕ. Методом ексклюзійної жидкостної хроматографії определены молекулярные массы и молекулярно-массовые распределения лактозосодержащих сегментированных полиуретанов до и после экспозиции их в модельной среде. Показано, что на молекулярно-массовые характеристики влияют как продолжительность инкубации исследуемых полимеров в модельной среде, так и содержание природного фрагмента в полимерной цепи.

SUMMARY. The molecular weights and molecular-mass distributions of the lactose-containing segmented polyurethanes before and after their exposition in the modelling environment were determined by the exclusion liquid chromatography method. It is shown, that on molecular-mass characteristics influence as duration incubation as containing natural fragment in polymeric chain.

1. Буренко Г. В., Галатенко Н. А., Кабак К. С. и др. Морфологические и биохимические аспекты биодеструкции полимеров / Под ред. Г.А. Пхакадзе. -Киев: Наук. думка, 1986.
2. Lynn M.M., Stannet V.T., Gibbert R.D. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. -1980. -18, № 6. -P. 1967—1977.
3. Липатова Т.Э., Снегирев А. И., Пхакадзе Г.А. // Укр. биохим. журн. -1983. -19, № 2. -С. 539—543.
4. Рожнова Р.А., Галатенко Н.А., Замулина Л.И., Гладир Л.И. // Полімерна технологія. -2005. -№ 6. -С. 96—100.
5. Рожнова Р.А., Н.А. Галатенко, Замулина Л.И. та ін. // Полімерний журнал. -2006. -28, № 3. -С. 195—199.
6. Stynder L.R., Kirkland J.J. Introduction to Modern Lipid Chromatography. -New-York: John Wiley and Sons, 1979.