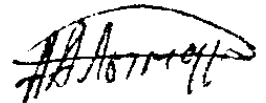


02.00.04

1884

На правах рукописи



Лымарь Андрей Анатольевич

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПРОЦЕССОВ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ
ОКСИГИДРАТОВ ЦИРКОНИЯ**

Специальность 02.00.04 – “Физическая химия”

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Челябинск
2003

Работа выполнена на кафедре общей и инженерной экологии
Южно-Уральского государственного университета

Научный руководитель — действительный член РАЕН,
доктор химических наук,
профессор Ю.И. Сухарев.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических
наук, профессор В.П. Бескачко;
кандидат химических наук,
доцент Е.В. Барташевич.

Ведущее предприятие — Уральский государственный
технический университет
(УГТУ – УПИ).

Защита состоится 15 октября 2003 г., в 14.00, на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете

Адрес: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ.
Учёный совет университета, тел. (3512) 67-91-23.

Автореферат разослан "15" сентября 2003 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических
наук, профессор



Б.Р. Гельчинский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Аморфные оксигидраты циркония интерпретируют как неорганические полимерные соединения. Они привлекают внимание простотой синтеза и высокими сорбционными характеристиками, сравнительно дешёвы, обладают высокой термической, радиационной и химической устойчивостью по сравнению с органическими сорбентами.

Известно, что свойства оксигидратов циркония закладываются процессами формообразования на стадии синтеза. Данные соединения состоят из областей с различной степенью полимеризации и надмолекулярной организацией. Свойства образцов определяются соотношением низко- и высокомолекулярных полимерных фрагментов и конформацией полимерных цепей.

Оксигидратные гели представляют собой неравновесные системы, которые формируются и эволюционируют по автоволновому механизму. Оксигидраты тяжёлых металлов претерпевают периодические изменения физико-химических характеристик вследствие непрерывных процессов формообразования. Последние обусловлены реакциями эволюции термодинамически неравновесных полимерных цепей: изменение конформации, обмен, поглощение и выделение молекул воды, а также низкомолекулярных фрагментов.

Природа и свойства индивидуальных оксигидратов разнообразны, что в сочетании с их стехиометрической и структурной неопределённостью в момент образования значительно осложняет воспроизводимость свойств данных соединений.

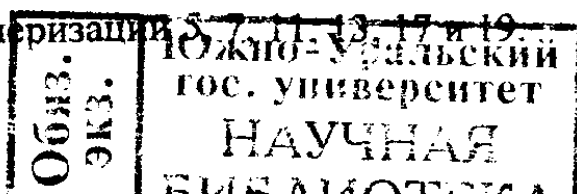
Исследование оксигидратных материалов затруднено, так как это аморфные вещества, зачастую оптически непрозрачные. Это делает практически невозможным исследование их структурно-морфологических особенностей, затрудняет классификацию составляющих их фаз.

Целью работы является изучение формообразования и эволюции оксигидратных гелей циркония на молекулярном уровне. В соответствии с поставленной целью решались следующие основные задачи:

- исследовать процесс образования низкомолекулярных фрагментов гелей оксигидратов циркония;
- изучить конформационное разнообразие низкомолекулярных фрагментов и показать влияние условий синтеза на воспроизводимость гелей;
- выявить особенности гидратации низкомолекулярных полимерных частиц;
- рассчитать спектральные характеристики полученных фрагментов;
- сформировать ассоциаты из низкомолекулярных структур.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые:

- Дан систематический анализ низкомолекулярных фрагментов гелей оксигидрата циркония.
- Показано, что при полимеризации на основе $ZrO(OH)_2$ наиболее выгодными являются частицы со степенями полимеризации 5, 7, 11, 13, 17 и 19.



- Показано, что после образования какой либо частицы, полимеризация продолжится от данного состояния. Таким образом каждый конформер будет вести за собой целый ряд невыгодных ассоциатов и, как следствие, низкую воспроизводимость гелей.
- Установлено, что для конформационных перестроек необходимо преодоление высокого потенциального барьера. Вода в структуре геля снижает величину энергии активации. Значения необходимых энергий порядка энергии УФ-излучения. Поэтому, облучение гелей ультрафиолетом на стадии синтеза должно вести к образованию структур с небольшим разбросом свойств, т.е. к воспроизводимости, а синтез в темноте – к получению структурно-разнообразных гелей.
- Показано, что причиной появления окрашенности оксигидратных гелей может явиться высокая степень полимеризации. Под действием соседних звеньев в полимерной цепочке и гидратной оболочки происходит изменение энергий орбиталей (в частности снятие вырождения d -уровней), что может привести к батохромному сдвигу спектра.
- Обнаружено, что расположение некоторых частиц напоминает фрагмент спирали. Причём сами частицы являются уменьшенными копиями этой спирали. Таким образом подтверждается гипотеза о фрактальных свойствах гелей.

Практическая ценность работы. Для оксигидратных материалов вопросы формирования и эволюции осложняются явлениями структурирования и мезофазообразования. Выявленные зависимости эволюции и формообразования гелевых систем, такие как временная периодичность свойств оксигидратов, зависимость воспроизводимости от освещённости при синтезе, объясняют отклонения физико-химических свойств от классических представлений, наблюдаемые для других сорбционных материалов на основе переходных, редких и редкоземельных элементов. Накопленный материал позволит описать процессы, протекающие в гелевых системах на основе оксигидрата циркония на молекулярном уровне. Изучение формообразования гелей оксигидрата циркония необходимо для получения материалов с заданными свойствами, в частности это позволит получить сорбенты с высокой сорбционной активностью для извлечения радионуклидов из водных теплоносителей реакторов.

Апробация работы. Материалы доложены и обсуждены на следующих конференциях и симпозиумах: Уральской конференции по радиохимии (Екатеринбург, УГТУ-УПИ, 27–29 сентября 2001); XI симпозиуме “Межмолекулярное взаимодействие и конформации молекул” (Саратов, СГУ, 14–18 октября 2002).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 10 статьях и 1 тезисах докладов, 1 статья принята к печати.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка использованных источников из 198 наименований, содержит 170 страниц общего текста, включая 114 рисунков и 10 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко излагаются предпосылки для разработки темы диссертации, обосновывается актуальность выполненной работы, представляется научная новизна.

В первой главе представлен обзор литературных сведений, касающихся вопросов химии циркония. В ней, в частности, освещаются вопросы происхождения термина “оксигидрат” как более общего для систем, брутто-формула которых отвечает составу “оксид-вода”. Описаны методы синтеза оксигидрата (гидроксида) циркония. Далее приведены и проанализированы сведения относительно термоллиза данных материалов, полученные разными авторами. Делается вывод, что у исследователей нет единого мнения относительно схемы дегидратации аморфных образцов, состава промежуточных продуктов, температур дегидратационных максимумов и т.п. Описаны физико-химические свойства иона Zr^{4+} , а именно: склонность к гидратации, гидролизу и образованию гидроксокомплексов; отдельным пунктом отмечается склонность к образованию полигидроксоаквакомплексов. Затем представлены мнения авторов об образовании в подобных системах периодических коллоидных структур, о возможности существования мезофазоподобного состояния у полимерных оксигидратных матриц. Оксигидратные материалы содержат большое количество влаги; поэтому в литературном обзоре представлены мнения различных исследователей о природе связанной воды в данных веществах. Для объяснения эволюционных процессов, протекающих в оксигидратных материалах автором настоящей работы используются представления об автоволновом механизме структурирования оксигидратных гелей; в связи с этим в первой главе представлены основные положения автоволновой гипотезы и некоторые аспекты применения её к оксигидратным гелям, описанные в литературе. В конце первой главы на основании анализа литературных данных сформулированы задачи исследования.

Во второй главе представлены методики проведения численного эксперимента. При квантовохимических расчетах структур полимерных оксигидратных комплексов тяжелых металлов следует иметь в виду, что гели являются метастабильными системами, в которых может наблюдаться несколько видов упорядоченности. Поэтому для эффективного моделирования возможных структур логично использовать комбинированную методологию, включающую вероятностное моделирование структуры с последующей оптимизацией геометрии комплекса в рамках квантовохимических методов.

Определение путей формирования полимерной цепи во многом определяется возможностью расположения очередного мономерного звена у концов цепи и энергией взаимодействия. Для определения локальных структур типа "полимерная цепь – мономерное звено" используется вероятностный подход с использованием генетического алгоритма [1]. Данная методика заключается в следующем: Предположить строение ассоциата удобно в сферических координатах. Для этого достаточно задать расположение второй молекулы с помощью углов, образуемых с координатными осями прямой, соединяющей центры масс молекул, а также ориентацию в виде углов поворота относительно ее главных осей вращения. Если углы предположены правильно, то далее задача сводится к одномерной минимизации энергии по длине радиус-вектора, соединяющего центры масс молекул. В терминологии генетических алгоритмов набор параметров оптимизации (в данном случае углы и радиус-вектор) называются "генетическим кодом" ассоциата, каждый параметр оптимизации которого выполняет, в таком случае, роль "гена". Поскольку строение ассоциата заведомо неизвестно, то первоначально используется набор случайных структур. Данный набор множеств в генетических алгоритмах носит название "популяции". Из популяции выбирается пара "родителей", то есть две структуры ассоциатов и, соответственно, два множества параметров оптимизации. Выбор родителей осуществляется случайно. Далее производится операция "скрещивания", т.е. случайный участок генетического кода одного из родителей заменяет соответствующий участок у другого. При этом у полученных в результате "детей" может возникнуть "мутация", т.е. величина одного из параметров оптимизации, заключенная в случайно выбранном гене, заменяется на случайное значение. Таким образом, путем "скрещивания" и "мутации" создается новая пара множеств параметров структур ассоциатов (новое "поколение", в терминологии генетических алгоритмов). Для вновь полученных наборов параметров формируются структуры ассоциатов, производится оптимизация длин радиус-векторов и вычисляется потенциальная энергия [1]. Если вновь полученная структура имеет более низкую энергию, чем какая-либо структура популяции, то она заменяет одну из менее выгодных структур в "популяции" (слабая особь заменяется более сильной). Затем операция "скрещивания" повторяется. По окончании "эволюции" получается "популяция" наиболее выгодных структур ассоциатов, которые используются в качестве исходных при оптимизации.

Во избежание попадания в локальный минимум потенциальной энергии используется метод Монте-Карло с локальной оптимизацией в рамках полуэмпирического квантовохимического приближения ZINDO/1, при этом определялись структурные и термодинамические характеристики полученных частиц. Спектры поглощения, обусловленные электронными переходами, рассчитывались в рамках полуэмпирического квантовохимического приближения ZINDO/S с учётом 10 заполненных и 10 незаполненных орбиталей.

Гели оксигидрата циркония синтезировали методом медленного аммиачного осаждения из нитратных растворов при перемешивании механической мешалкой до заданного значения $pH = 9,05$, при этом варьировали освещенность (в темноте; при комнатном освещении; в УФ-излучении), стандартизируя все остальные параметры. Исходный объём реакционной смеси 4 л, конечный – 5 л. Так как объём смеси при синтезе меняется, более корректным, на наш взгляд, является использование в качестве параметра синтеза вводимого количества исходной соли n .

Для исследования сорбционных характеристик снимали концентрационную изотерму сорбции $\Gamma = f(C_p)$ (где Γ – величина изменения количества иона Y^{3+} в растворе, вызванное одним граммом оксигидрата, ммоль/г, C_p – равновесная концентрация ионов иттрия в системе) методом изомолярных серий, приводя навески геля в контакт с сорбатом разной концентрации и постоянной ионной силой (корректированной раствором KNO_3) на 24 часа.

Исследования оптических характеристик проводили при помощи метода, основанного на турбидиметрических измерениях на приборе СФ-26 [3]. Суспензию помещали в кюветы толщиной 1 мм. Спектр образцов (зависимость оптической плотности от длины волны) снимали в диапазоне 310...800 нм с шагом 5 нм. После снятия каждой кривой кювету выдерживали в темноте в течение часа; кюветное отделение прибора между измерениями прикрывали чёрной бумагой. Первое измерение начинали через 30 минут, второе через 2 часа после приготовления суспензии. По полученным зависимостям определили следующие характеристики: длины волн максимумов и минимумов поглощения; направление смещения (возрастание или уменьшение оптической плотности) спектральной кривой относительно оси ординат между двумя измерениями.

Третья глава посвящена полимеризации оксигидрата циркония.

В качестве мономерного звена полимерной цепи такой системы могут выступать различные оксигидратные формы циркония общей формулы: $ZrO_2(H_2O)_n$. В настоящее время имеется достаточно сведений для утверждения,

что вначале образуется гидроксид циркония $Zr(OH)_4$, который дегидратируется до $ZrO(OH)_2$.

Для описания процесса полимеризации из рассчитанных, наиболее термодинамически выгодных мономерных фрагментов $ZrO(OH)_2$ (рис. 1) строились возможные димерные ассоциаты. Из полученных димерных частиц выбирался ассоциат с наименьшей теплотой образования. Далее к полученному ассоциату вновь добавлялся мономерный фрагмент и процедура повторялась. Таким образом были сформированы

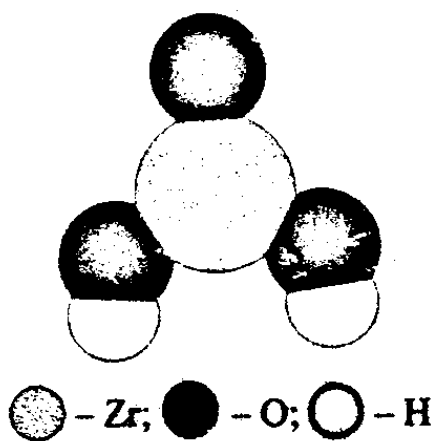


Рис. 1. Мономерный фрагмент $ZrO(OH)_2$

возможные варианты тримеров, тетрамеров и т.д. Для каждого из получаемых ассоциатов квантовохимическими методами рассчитывались значения энтальпий образования, а также энтальпий реакций: $M_{n-1} + M \xrightarrow{\Delta H} M_n$, где M – мономерное звено оксигидрата циркония ($ZrO(OH)_2$).

В процессе полимеризации между исходными фрагментами образуются ол-, оксо- и водородные связи. Эти реакции идут с выделением энергии, т.е. они являются термодинамически выгодными. Поэтому на стадии образования низкомолекулярных частиц гель, предоставленный самому себе, должен увеличивать степень полимеризации, что и наблюдается экспериментально [2]. Однако, при образовании некоторых частиц выделяется больше энергии (рис. 2). Образование частиц с минимумами ΔH более выгодно и соответственно таких частиц будет больше. Как видно из рис. 2 наиболее выгодными является частицы со степенями полимеризации 5, 7, 11, 13, 17 и 19. Нонадекамер является наиболее выгодной из рассчитанных (рис. 3). В реальном оксигидрате, как и в любой термодинамически незамкнутой системе, могут присутствовать частицы с различной степенью полимеризации.

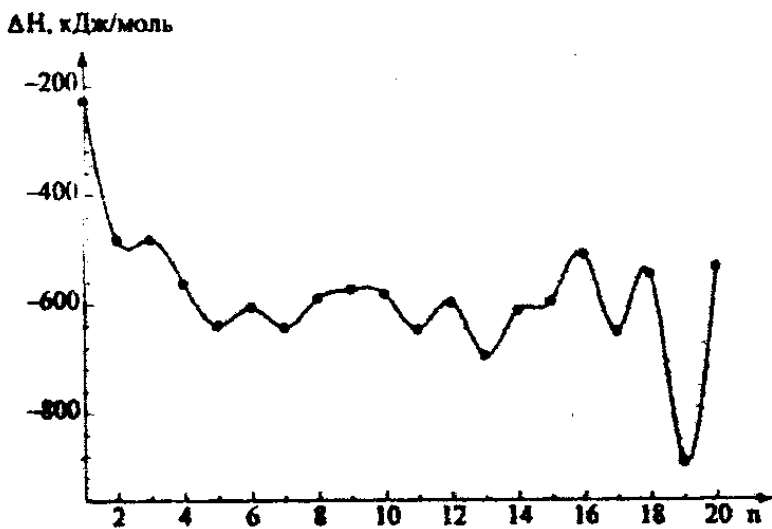


Рис. 2. Зависимость энтальпии реакций присоединения мономера от степени полимеризации

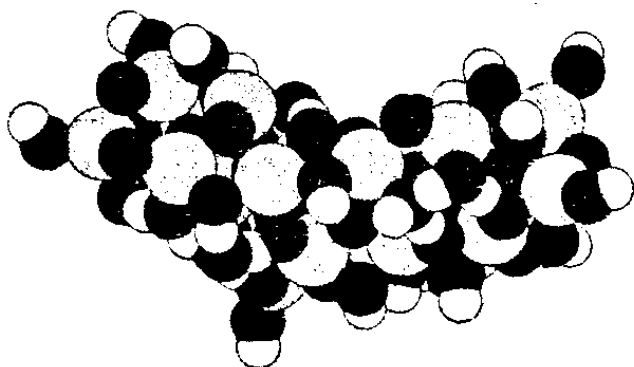


Рис. 3. $[ZrO(OH)_2]_{19}$

Как известно, электрические и оптические свойства связаны с зонной структурой вещества. Зонная структура имеет вид, характерный для диэлектриков, причём она не сильно меняется уже при $n > 10$. Изменения в зонной структуре связаны лишь с уменьшением ширины запрещённой зоны и появлением дополнительных уровней. В связи с этим меняются и характеристики, обусловленные электронными переходами. Как показывают расчёты полоса поглощения, обусловленная электронными переходами, имеет тенденцию к расширению в длинноволновую область спектра с увеличением степени полимеризации (рис. 4). Таким образом для соединений с большей степенью полимеризации возможно смещение полос поглощения электромагнитного излучения в видимую область спектра.

На рис. 5 приведены спектры поглощения реальных оксигидратов с

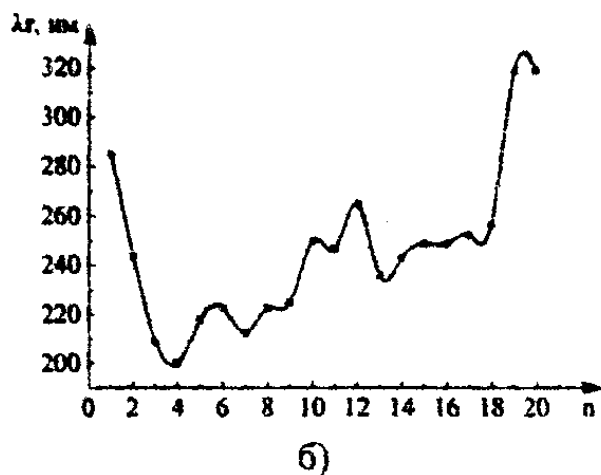
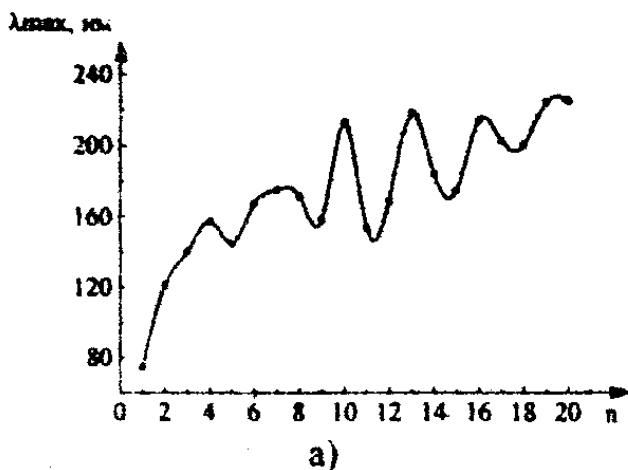


Рис. 4. Зависимости от степени полимеризации а) положения максимума полосы поглощения (λ_{\max}); б) края полосы поглощения с красной стороны (λ_r)

разными степенями полимеризации. Из рисунка видно, что с увеличением степени полимеризации пики на кривых смещаются в сторону увеличения длин волн. Таким образом рассчитанные тенденции согласуются с экспериментально наблюдаемыми. Высокие значения длин волн, соответствующих пикам, по сравнению с рассчитанными, могут обуславливаться более высокой степенью полимеризации в реальных системах.

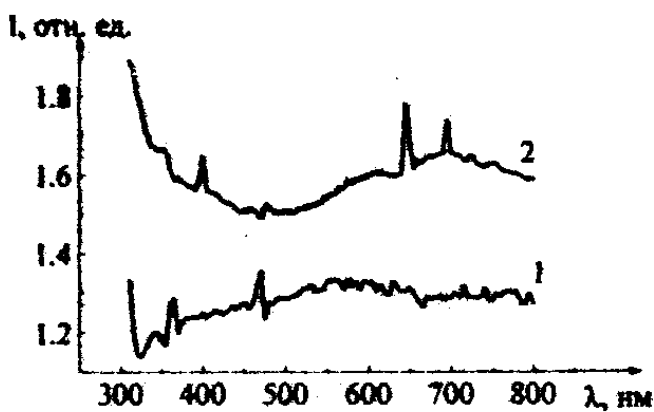


Рис. 5. Спектры поглощения реальных гелей: с низкой (1) и высокой (2) степенью полимеризации

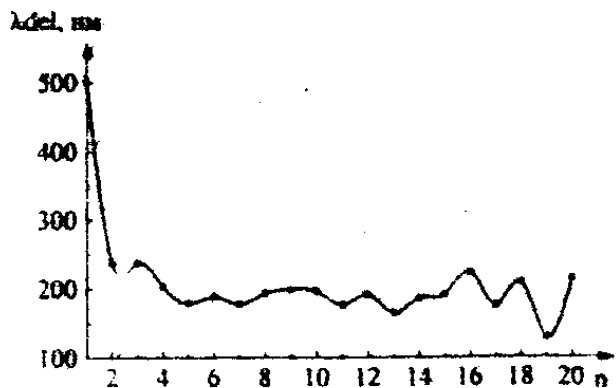


Рис. 6. Зависимость от степени полимеризации длины волны кванта, соответствующей энергии отщепления мономера ($\lambda_{\text{кв}}$)

Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом может существенно влиять на структуру оксигидратных гелей. Так под воздействием УФ-излучения полимер может разрушаться. На рис. 6 приведена зависимость длины волны кванта, соответствующей энергии отщепления мономера, от степени полимеризации. Таким образом УФ-излучение может препятствовать полимеризации на стадии синтеза, что подтверждается экспериментально: формирование геля под облучением происходит медленнее, чем в темноте [3].

Поскольку реальные гели обладают большим разбросом свойств и являются неравновесной системой, можно предположить, что самые выгодные структуры могут быть не реализованы, так как существует большое количество конформеров, которые также могут образовываться при синтезе и в процессе эволюции гелей. Преобладание одних структур над другими будет опреде-

ляться как внешними условиями, так и параметрами синтеза.

Для частиц $[ZrO(OH)_2]_n$ со степенями полимеризации $n = 1 \dots 5$ были рассчитаны различные варианты структур. Для димеров – 11, для тримеров – 19, для тетрамеров – 26, для пентамеров – 34. Следует отметить, что были рассчитаны частицы, имеющие наибольшую вероятность образования, число возможных конформеров может быть бóльшим. Энтальпии образования некоторых частиц с одинаковой степенью полимеризации лежат очень близко, то есть, если энергия активации не высока, для перехода достаточно энергии теплового возбуждения. Наличие нескольких, близких по энтальпии образования, альтернативных структурных элементов оксигидратных гелей и неравновесный характер данных систем определяют чувствительность оксигидратов к различным возмущениям, что объясняет классические представления о принципиальной невозпроизводимости структуры и свойств коллоидных систем. После образования какой либо частицы, полимеризация продолжится от данного состояния. И, как следствие, конечный агломерат будет отличаться от самого выгодного.

Несмотря на то, что разность энергии между конформерами незначительна, остаётся открытым вопрос о возможности перестройки частиц. Поскольку здесь определяющим фактором становится потенциальный барьер в виде энергии активации. То есть если энергия активации не высока, частицы геля должны легко переходить в наиболее устойчивое состояние для данных условий, а следовательно, разнообразия в свойствах не должно наблюдаться.

По мнению авторов работы [4], энергия активации для образования другой структуры очень большая. Причём величина потенциального барьера зависит от внешних условий. Действительно, поскольку, структуры конформеров могут значительно различаться, для перестройки зачастую требуется отщепление и перегруппировка мономеров. Эти процессы требуют значительных затрат энергии. По видимому такие перестройки возможны при облучении геля излучением, содержащим ультрафиолет (рис. 6). Таким образом, воздействуя на оксигидратный гель электромагнитным излучением мы должны поменять соотношение в нём различных полимерных типов, что скажется на его сорбционных свойствах. Облучение приведёт к повышению доли термодинамически более стабильных полимерных частиц. Как известно, сорбционные свойства определяются строением оксигидратной матрицы, и при упорядочивании в расположении полимерных цепей сорбционные свойства должны возрасти. Воздействие на гель прошедшим через оконное стекло естественным светом должно быть ниже, чем при УФ излучении и возрастание сорбционных свойств должно быть меньше. При синтезе в темноте количество невыгодных полимерных частиц должно быть максимальным, а сорбционные свойства – минимальные. Для проверки адекватности сделанных предположений были проведены эксперименты по сорбции ионов иттрия оксигидратами циркония, синтезированных при разной освещённости.

сти. Значения сорбции гелей, полученных в темноте минимальны. Гели, синтезированные при УФ облучении имеют максимальную сорбцию. Воспроизводимость изотерм, полученных с гелей, синтезированных с одинаковым световым воздействием достаточно высока. Разброс значений сорбции не превышает 5%. Особенно низкий разброс имеют кривые гелей, полученных при УФ облучении. Таким образом облучение гелей ультрафиолетом при синтезе должно вести к образованию структур с небольшим разбросом свойств, а синтез в темноте – к получению структурно-разнообразных гелей. Именно это и наблюдается экспериментально [3].

Очевидно, что в качестве “строительных единиц” могут выступать не только мономеры, но и димеры, тримеры и т.д. “Первичные” частицы могут взаимодействовать между собой несколькими способами, одним из которых является сополимеризация двух и более ассоциатов. При этом между атомами, принадлежащими разным частицам могут возникать как водородные так и ол- и оксосвязи.

Предположим, что в результате влияния внешних условий в системе присутствует большое количество димеров. На первом этапе при взаимодействии двух димеров образуется частица $[[ZrO(OH)_2]_2]_2$, или $[ZrO(OH)_2]_4$. Когда число димеров достигает шести в макромолекуле отчётливо видна спираль, представляющая собой ленту сформированную из димеров (рис. 7).

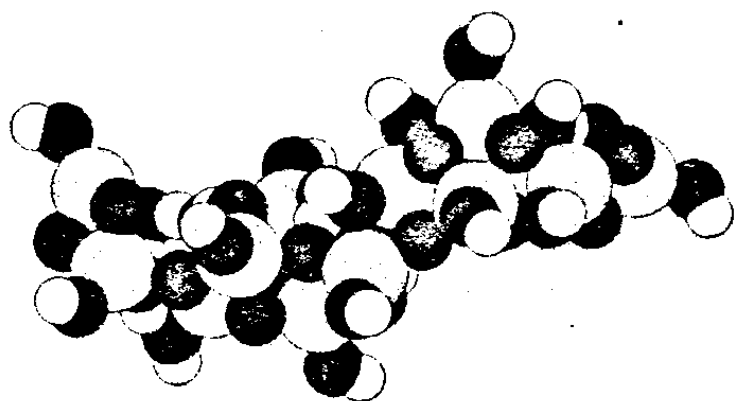


Рис. 7. Додекамер сформированный из димеров

Согласно классической теории гель оксигидрата циркония формируется из тетрамеров, которые в свою очередь получены из димеров [5]. Для получения “классического” тетрамера димер должен иметь две мостиковые ОН-связи. При данной схеме полимеризации “классический” тетрамер действительно является одним из наиболее выгодных ассоциатов.

Это говорит о том, что классическая схема полимеризации оксигидрата циркония является достаточно вероятной при определённых условиях синтеза.

Четвёртая глава посвящена исследованию гидратации оксигидратов циркония. Оксигидратные гели включают в свой состав большое количество воды [2]. Поскольку процесс гидратации может составлять конкуренцию процессу роста полимерной цепи, присутствие воды определяет структурирование геля. Гидратация фрагмента геля оксигидрата циркония протекает по уравнению $M_n \cdot (k-1)H_2O + H_2O \xrightarrow{\Delta H} M_n \cdot kH_2O$, где $M_n \cdot kH_2O$ – гидратированный ассоциат со степенью полимеризации n ($[ZrO(OH)_2]_n \cdot kH_2O$), ΔH – энтальпия реакции гидратации. В случае данных соединений вода явля-

ется валентно-связанной. Добавка следующей молекулы воды осуществляется в координационную сферу. Следует отметить, что координированные молекулы воды присутствуют как в первичных образованиях, так и во всех последующих надструктурах.

Очевидно, что кинетические и термодинамические особенности гидратации различаются в зависимости от длины и конформации цепи, поэтому рассмотрение гидратации следует производить для полимерных цепей с различными степенями полимеризации. Рассмотрим процесс гидратации мономера. На рис. 8 приведены энтальпии реакции присоединения молекул воды к мономеру оксигидрата циркония. Из рисунка очевидно, что наиболее выгодной является тригидратная форма.

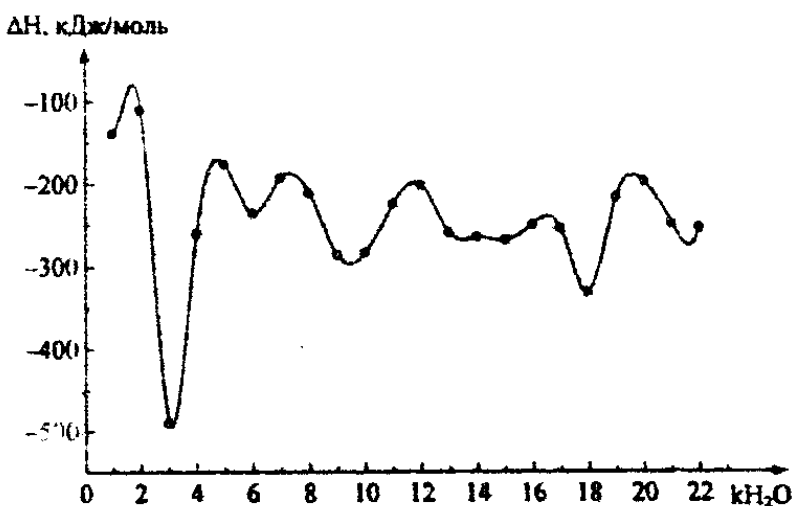


Рис. 8. Зависимость энтальпии реакции гидратации мономера от степени гидратации

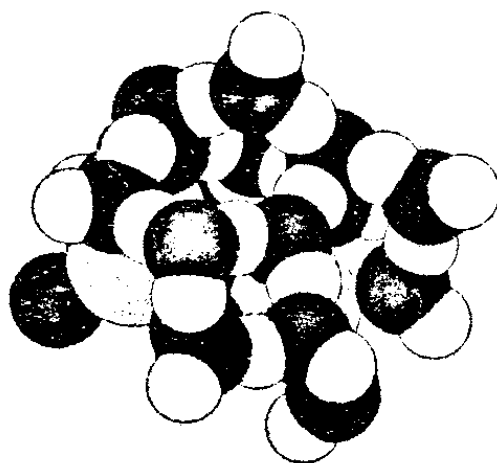


Рис. 9. Гидратированный димер оксигидрата циркония $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$

Вода существенно изменяет зонную структуру мономера. Под действием гидратной оболочки изменяется энергия орбиталей (в частности снимается вырождение d-уровней). Это может привести к батохромному сдвигу спектра поглощения обусловленного электронными переходами.

Дегидратация мономеров может происходить как при нагревании, так и под действием света. Для удаления воды в среднем необходим свет с длиной волны $\sim 400 \dots 550$ нм, что в сочетании с тепловым движением должно приводить к высокой вероятности перестроек гидратного окружения.

Димеру в растворе выгодно находиться со степенями гидратации 4, 8, 13 и 15. Интересно расположение молекул воды в гидратных слоях для димеров с большими степенями гидратации. Они группируются, в основном, с одной стороны, тем самым образуя большое количество водородных связей (рис. 9). Аналогично гидратации мономера, наблюдается смещение полос поглощения в длинноволновую область.

Частицы с большими степенями полимеризации при гидратации ведут себя подобно рассмотренным, т.е. вода локализуется преимущественно с одной стороны частицы. Спектр поглощения смещается в длинноволновую область. Для отщепления молекулы воды в среднем необходим свет с длиной

волны $\sim 400 \dots 550$ нм. Если гель помещён в свет, в котором присутствуют длины волн от УФ до ИК, то в нём процессы обмена молекулами воды с межмицеллярной средой будут идти непрерывно вплоть до достижения некоторых минимальных, зависящих от структуры, значений степеней гидратации. После этого необходимо какое то время для возвращения воды в гидратные слои. Такое периодическое изменение количества воды в окружении фрагмента геля должно привести к периодическим изменениям сорбционных и других свойств.

Для оксигидратных гелей характерно несколько типов связанной воды. Одним из них является, так называемая, внутримолекулярная вода. Возникновение таких структур возможно, если низкомолекулярные частицы гидратированы. Так как при гидратации молекула воды не может непосредственно попасть во внутреннюю область частицы, гидратация цепи не является энергетически эквивалентной соединению двух гидратированных ассоциатов. Поскольку тригидратная форма мономера оксигидрата циркония ($ZrO(OH)_2 \cdot 3H_2O$) является наиболее выгодной, она должна иметь наибольшее содержание в растворе. Поэтому наиболее вероятно формирование полимерной цепи именно из данных частиц. На рис. 10 приведена зависимость энтальпии реакции присоединения мономера $ZrO(OH)_2 \cdot 3H_2O$ от степени полимеризации. Как видно из рисунка выгодными являются частицы со степенями полимеризации 3, 5, 9 и 11.

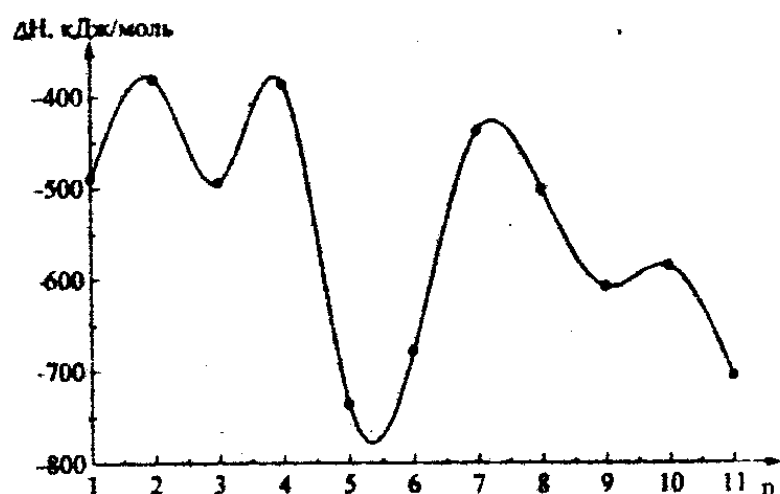


Рис. 10. Зависимость энтальпии реакций присоединения мономера $ZrO(OH)_2 \cdot 3H_2O$ от степени полимеризации

электронными переходами. Для данного случая полоса поглощения, обусловленная электронными переходами, также имеет тенденцию к расширению в длинноволновую область спектра с увеличением степени полимеризации. Причём уже при низких степенях полимеризации положение края полосы поглощения с красной стороны лежит на границе видимой области.

Из анализа зависимости от степени полимеризации энтальпии присоединения (отщепления) мономера (рис. 10) можно сделать вывод, что величина потенциального барьера, для образования другой структуры, уменьшилась по сравнению с полимеризацией на основе $ZrO(OH)_2$ (рис. 2). Таким

ными полимеризации 3, 5, 9 и 11. Во всех перечисленных ассоциатах вода входит внутрь структуры. То есть между атомами циркония доминируют аква- и олсвязи.

Как и при полимеризации на основе $ZrO(OH)_2$, полимеризация на основе $ZrO(OH)_2 \cdot 3H_2O$ существенно изменяет зонную структуру оксигидрата циркония, что ведёт к изменению характеристик, обусловленных

образом, вода в структуре геля снижает энергию активации необходимую для перестройки частиц [4].

Анализируя все рассмотренные случаи, можно прийти к выводу, что полимеризация гидратированных частиц приводит к образованию термодинамически метастабильных полимерных цепей. С увеличением цепи её нестабильность возрастает, что резко увеличивает вероятность деструкции цепи. Кроме того, при полимеризации выделяется энергия ΔH , которая должна отводиться от частицы, чтобы не произошло её разрушения. Эта энергия может отводиться при помощи воды. Тем не менее при определенной длине полимерной цепи должен происходить ее разрыв. Два получившихся в результате фрагмента будут являться более стабильными и могут вновь продолжить рост. Таким образом, последовательный рост цепей и их деструкция может обеспечивать временную периодичность свойств геля.

В пятой главе представлены результаты моделирования макромолекулярных образований оксигидрата циркония. В результате моделирования процессов сополимеризации получали расположение частиц в пространстве. Причём в некоторых случаях частицы располагаются на небольшом расстоянии (“слипаются”), в других отстоят друг от друга на некоторой дистанции.

“Слипание” частиц оксигидрата циркония с образованием ол-, или оксосвязей возможно лишь при сближении атомов циркония, принадлежащих разным ассоциатам, на расстояние менее 3.6 А. Такие величины расстояний характерны для частиц со степенями полимеризации четыре и менее. Если расстояние между частицами несколько большее, возможно “слипание” за счёт образования водородных связей. В противном случае взаимодействие может происходить посредством воды, находящейся в гидратном окружении частиц. Примером такого расположения могут служить гексамеры. Они относятся к одной из выгодных структур, поэтому существование их в растворе является вполне вероятным. Четыре ассоциата располагаются в одну линию на определённом расстоянии (рис. 11).

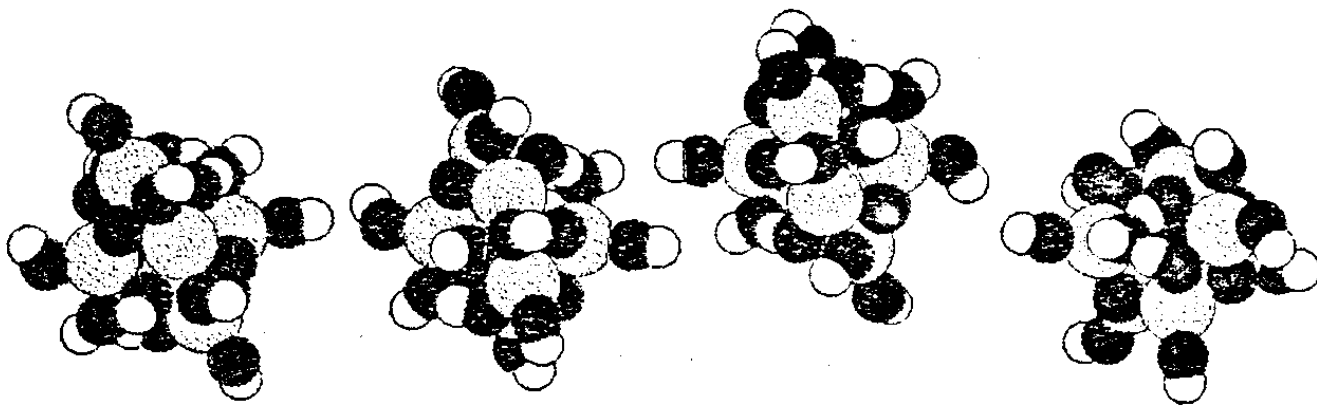


Рис. 11. Расположение четырёх гексамеров

При взаимодействии гидратированных частиц повышается вероятность не только образования водородных связей, но и процесса сополимеризации, так как вода снижает величину энергии активации. Если частицы

имеют достаточное количество гидратной воды, то повышается вероятность “слипания” за счёт водородных связей. В этом случае две частицы соединяются, ориентируясь к месту соединения гидратным слоем.

Квантово-химический расчёт “больших” структур требует значительных затрат машинных ресурсов. Поэтому анализ возможного взаимного расположения ассоциатов проводили с использованием вероятностного моделирования [1]. Одной из наиболее выгодных структур является нонадекамер. Два нонадекамера располагаются преимущественно параллельно. При этом между ними возникают водородные связи. По видимому параллельное расположение обусловлено диполь-дипольным взаимодействием (дипольный момент нонадекамера 10.3 Д). Расположение трёх нонадекамеров несколько более сложное (рис. 12). Третья частица располагается в той же плоскости, но соосно с одной из первых. Пять и шесть нонадекамеров группируются в двух параллельных плоскостях. С межплоскостным расстоянием $\sim 10\text{Å}$.

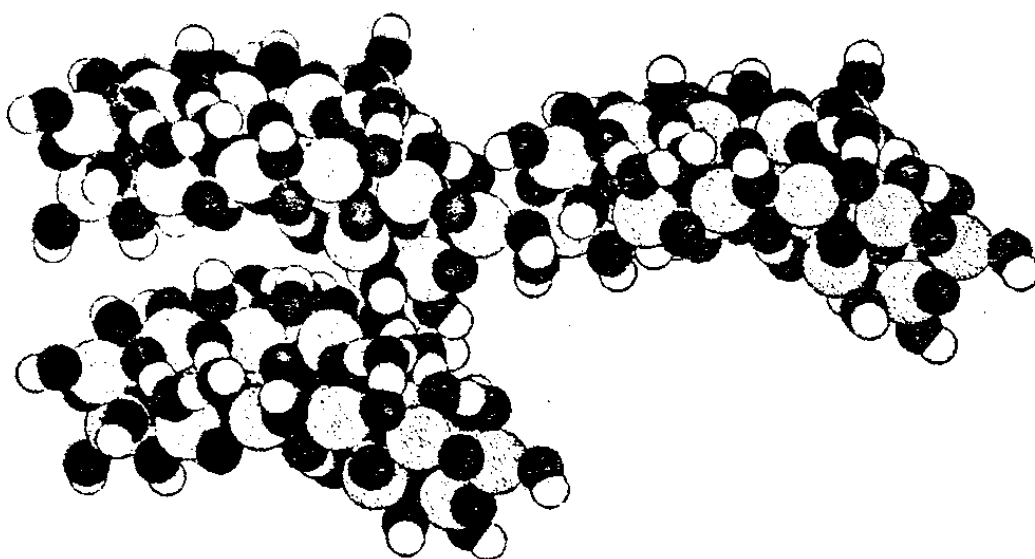


Рис. 12. Расположение трёх нонадекамеров

Параллельное расположение является наиболее вероятным, однако существуют и другие варианты. Например, нонадекамеры могут выстраиваться в линию с перпендикулярным взаимным расположением частиц. Диаметр такой “нити” $\sim 10\text{Å}$.

Додекамер, сформированный из димеров (рис. 7), является одним из наиболее характерных метастабильных состояний. Поскольку система неравновесная, возможен случай образования этих частиц. Причём ассоциаты составленные из додекамеров могут иметь несколько разновидностей. Интересно расположение четырёх додекамеров. Они способны формировать структуры с внутренними пустотами (рис. 13). Диаметр образующейся поры $\sim 4\text{Å}$. В них могут располагаться как молекулы воды, так и сорбированные атомы (ионы). Таким образом данная структура обладает развитой поверхностью с большим количеством концевых ОН-групп, что должно обеспечивать хорошие сорбционные свойства. Однако, такая организация геля может обеспечиваться лишь при соблюдении специальных условий приготовления.

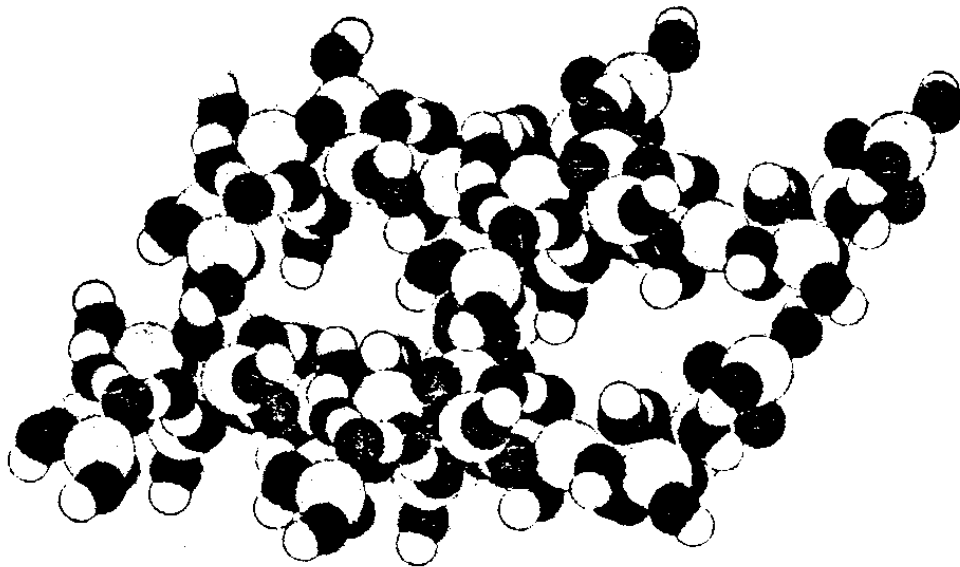


Рис. 13. Взаимное расположение четырёх додекамеров

Наиболее часто макрочастицы реальных гелей встречаются в виде спиралей (рис. 14) [7]. Если предположить, что гель как агрегированная коллоидная система представляет собой математический аналог ковра Серпинского, т.е. гель – образование фрактальное [6]. Тогда спираль на макроуровне должна образоваться из более мелких спиралей. Такое уменьшение размеров спирали должно наблюдаться вплоть до микрочастиц.



Рис. 14. Спиралеобразные гелевые фрагменты реального оксигидрата, $\times 400$

Рассмотрим наиболее вероятное взаимное расположение додекамеров, сформированных из димеров (рис. 7). Три додекамера выстраиваются по спирали (рис. 15). Причём сам додекамер является уменьшенной копией этой спирали. Таким образом можно предположить, что каждая вновь образованная спираль служит “строительным” элементом более крупной спирали, а следовательно, возможно образование спиралей на макроуровне. Таким образом подтверждается гипотеза о фрактальных свойствах гелей.

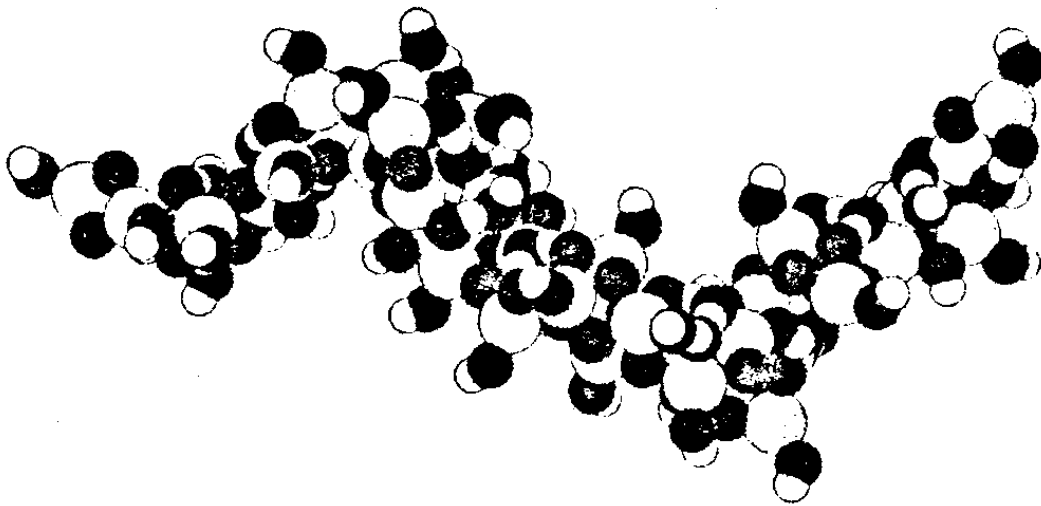


Рис. 15. Взаимное расположение трёх додекамров

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. В процессе полимеризации между исходными фрагментами образуются ол-, оксо- и водородные связи. Эти реакции идут с выделением энергии, то есть они являются термодинамически выгодными. При полимеризации на основе мономера $ZrO(OH)_2$ наиболее выгодной является частица со степенью полимеризации 19.

2. Наличие нескольких, близких по энтальпии образования, альтернативных структурных элементов оксигидратных гелей и неравновесный характер данных систем определяют чувствительность оксигидратов к различным возмущениям, что объясняет классические представления о принципиальной невоспроизводимости структуры и свойств коллоидных систем. После образования какой либо частицы, полимеризация продолжится от данного состояния. Каждый конформер будет вести за собой целый ряд невыгодных ассоциатов и, как следствие, низкую воспроизводимость гелей. Поскольку, структуры конформеров могут значительно различаться, для перестройки зачастую требуется отщепление и перегруппировка мономеров. Такие перестройки возможны при облучении геля излучением, содержащим ультрафиолет. Поэтому, облучение гелей ультрафиолетом на стадии синтеза должно вести к образованию структур с небольшим разбросом свойств, т.е. к воспроизводимости, а синтез в темноте – к получению структурно-разнообразных гелей.

3. Вода является одним из важнейших элементов, определяющих структурирование геля. Кинетические и термодинамические особенности гидратации различаются в зависимости от длины и конформации цепи. Для мономера наибольшее содержание в растворе должна иметь тригидратная форма ($ZrO(OH)_2 \cdot 3H_2O$), для других частиц количество воды в гидратной оболочке иное. Кроме того вода в структуре геля снижает энергию активации необходимую для перестройки частиц. Причём величина потенциального барьера уменьшается с увеличением количества воды в системе.

4. Причиной появления окрашенности оксигидратных гелей может явиться высокая степень полимеризации и гидратация “элементарных” частиц. Под действием соседних звеньев в полимерной цепочке и гидратной оболочки происходит изменение энергий орбиталей (в частности снимается вырождение d-уровней), что ведёт к батохромному сдвигу спектра.

5. Термодинамически выгодным частицам свойственно располагаться в плоских слоях или в линиях, отстоящих друг от друга на величину ~ 10 Å. Параллельное расположение является наиболее вероятным, однако существуют и другие варианты. Для метастабильных частиц существует возможность образования структур с внутренними пустотами. Данные структуры обладают развитой поверхностью с большим количеством концевых ОН-групп, что должно обеспечивать хорошие сорбционные свойства. Наиболее вероятное расположение трёх додекамеров, напоминает фрагмент спирали. Причём сам додекамер является уменьшенной копией этой спирали. Таким образом подтверждается гипотеза о фрактальных свойствах гелей: каждая вновь образованная спираль должна служить “строительным” элементом более крупной спирали, то есть в итоге должна образоваться спираль на макроуровне, что и наблюдается экспериментально.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях

1. Сухарев Ю.И., Авдин В.В., Лымарь А.А. Изучение процесса кислотного разложения оксигидрата лантана методами термогравиметрии и рентгеноструктурного анализа // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 1998. – Вып. 2. – С. 70–75.

2. Сухарев Ю.И., Авдин В.В., Лымарь А.А. Координационные числа и расстояния La–O гелей оксигидрата лантана // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 1999. – Вып. 1. – С. 67–72.

3. Сухарев Ю.И., Лымарь А.А., Авдин В.В. Эволюция первой координационной сферы и брутто-характеристик оксигидрата лантана в растворе сорбата // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 1999. – Вып. 2. – С. 83–88.

4. Сухарев Ю.И., Авдин В.В., Лымарь А.А. Изучение взаимодействия оксигидрата лантана с растворами собственной соли методами термогравиметрии и рентгеноструктурного анализа // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2000. – Вып. 1. – С. 49–53.

5. Сухарев Ю.И., Лымарь А.А., Потёмкин В.А. Изучение формирования полимера $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_n$ методами квантовохимических расчётов // Химическая физика и мезоскопия, 2000. – Т. 2. – №1. – С. 69–74.

6. Сухарев Ю.И., Лымарь А.А., Потёмкин В.А. Изучение структурного разнообразия полимера $[\text{YOOH}]_n$ методами квантовохимических расчётов // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2001. – Вып. 1. – С. 60–63.

7. Сухарев Ю.И., Лымарь А.А., Потёмкин В.А. Изучение зависимости спектров поглощения полимера $[ZrO(OH)_2]_n$ от степени полимеризации квантовохимическими методами // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2001. – Вып. 1. – С. 73–76.

8. Sucharev Yu.I., Krupnova T.G., Lymar A.A. Mesophase-like nature of forming yttrium and zirconium oxyhydrates. New quasi-liquid crystal phases of yttrium oxyhydrate forming in the temperature interval of 292-312K // The chemistry preprint server, 11 September, 2001, macrochem/0109001.

9. Сухарев Ю.И., Лымарь А.А. Влияние степени полимеризации оксигидрата иттрия на спектральные характеристики // Уральская конференция по радиохимии 27–29 сентября, 2001: Сборник материалов под ред. Ю.В. Егорова. – Екатеринбург: изд-во УГТУ-УПИ, 2001. – С. 65–66.

10. Сухарев Ю.И., Лымарь А.А., Авдин В.В. Взаимосвязь оптических и структурных характеристик оксигидратов некоторых тяжёлых металлов // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2001. – Вып. 4. – С. 53–57.

11. Sucharev Yu.I., Krupnova T.G., Lymar A.A. Mesophase-like nature of forming gel yttrium and zirconium oxyhydrates // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2002. – Вып. 1. – С. 48–57.

12. Сухарев Ю.И., Авдин В.В., Лымарь А.А., Потёмкин В.А. Формирование структурных элементов оксигидратных гелей циркония и редкоземельных элементов в неравновесных условиях // Журнал физической химии, 2003. – (в печати).

ЛИТЕРАТУРА

1. V.A. Potyomkin, Yu.I. Sukharev Formation of liotropic features of zirconium oxyhydrate gels // Chemical Physics Letters. – 2003. – V. 371 – P. 626–633.

2. Антоненко И.В. Периодические свойства гелей оксигидрата циркония / Дисс. ... канд. хим. наук. – Челябинск: ЮУрГУ. – 1999. – 172 с.

3. Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Мосунова Т.В., Кострюкова А.М. Исследование оптических свойств оксигидрата циркония // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2002. – № 4. – С. 104–108.

4. Shafer M.W., Roy R. Rare-earth polymorphism and phase equilibria in rare-earth oxide-water systems // J. Amer. Ceram. Soc., 1959. – V.42. – № 11. – P. 563.

5. Рейнтген Х.Т. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М. – 1973. – 322 с.

6. Лоскутов А.Ю., Михайлов А.С. Введение в синергетику. – М.: Наука. – 1990. – 272 с.

7. Сухарев Ю.И., Потемкин В.А., Курмаев Э.З., Марков Б.А., Апаликова И.Ю., Антоненко И.В. // Журн. неорганич. химии. – 1999. – 44. – № 6. – С. 917–924.