

А.И. Максимов

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ

Учебное пособие

Иваново 2009

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

А.И. Максимов

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ

Учебное пособие

Иваново 2009

УДК 54(075)

Максимов А.И. Современные проблемы химии: учебное пособие /А.И. Максимов; Иван. гос. хим.-технол. ун-т.- Иваново, 2009. – 155 с. ISBN 978-5-9616-0311-8

Учебное пособие подготовлено в соответствии с лекционным курсом, читаемым студентам ВХК. Структура материала основана на предложенной академиком А.Л. Бучаченко структуре современной химии. Материал включает такие разделы, как «когерентная химия», «химия в экстремальных и экзотических условиях», «новые химические структуры и материалы», «спиновая химия и химическая физика», «физика химических реакций», «физико-химические проблемы нанотехнологий».

Табл.5. Ил. 26.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты: доктор химических наук профессор А.М. Колкер (Институт химии растворов РАН); доктор химических наук М.Г. Киселёв (Ивановский государственный химико-технологический университет)

ISBN 978-5-9616-0311-8

© Максимов А.И., 2009

© Ивановский государственный
химико – технологический
университет, 2009

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр
1. Введение. Динамика развития химической науки	7
О Нобелевских премиях	7
Динамика числа открытий и достижений в химии	8
О прогнозах на будущее	10
2. Структура современной химии как науки	12
3. Когерентная химия	14
3.1. Квантовая когерентность	15
3.2. Колебательные химические реакции	21
4. Химия в экстремальных и экзотических условиях	25
4.1. Химия ультракоротких лазерных импульсов	25
4.2. Сверхкритическое состояние вещества	27
4.3. Химия высоких энергий	32
Внешний критерий принадлежности к химии высоких энергий	32
Энергетические агенты (факторы)	33
Два класса процессов химии высоких энергий	35
Взаимодействие энергетических агентов со средой	35
Химические дисциплины, относящиеся к ХВЭ	36
Три стадии процессов химии высоких энергий	38
Горячие пятна	39
Промежуточные частицы первого и второго поколений	40
Основные характеристики процессов ХВЭ	40
Понятие энергетического выхода	41
Химия высоких энергий в природе	42
4.3.1. Сонохимия	43
Классификация сонохимических реакций	43
Кавитация	45
Кавитационный коэффициент	46
Применение ультразвуковых устройств	47
Ультразвуковая очистка	47
Применение ультразвука в биологии и медицине	47
4.3.2. Процессы переноса и преобразования энергии при механохимических воздействиях	47
Введение	47
Современное состояние исследований (общие вопросы)	50
Преращения упругой энергии в твердых телах	51
Деформированные межзатомные связи	51
Колебательно-возбужденные состояния	52

<i>Электронное возбуждение и ионизация</i>	54
<i>Разрывы и перегруппировки межатомных связей</i>	55
<i>Процессы массопереноса</i>	56
<i>Механохимический синтез в неорганической химии</i>	58
4.3.3. Превращения органических веществ под действием механических напряжений	61
<i>Разрыв внутри- и межмолекулярных связей при механических воздействиях</i>	62
<i>Разрывы межмолекулярных связей</i>	62
<i>Аморфизация молекулярных кристаллов и полиморфные переходы</i>	62
<i>Разупорядочение структуры и конформационные переходы в высокомолекулярных соединениях</i>	63
<i>Разрыв валентных связей</i>	63
<i>Модели механического разрыва</i>	64
<i>Образование свободных радикалов</i>	67
<i>Свободнорадикальные реакции</i>	70
<i>Рекомбинация</i>	70
<i>Некоторые сведения о полихронной кинетике</i>	71
<i>Распад радикалов</i>	74
<i>Передача атома водорода</i>	75
<i>Присоединение</i>	77
<i>Реакции окисления и гидролиза</i>	77
<i>Механохимия белков и полипептидов</i>	79
<i>Механическая деструкция ковалентных связей</i>	79
<i>Механоактивированный гидролиз</i>	80
<i>Разрушение слабых межмолекулярных взаимодействий</i>	80
<i>Изменение каталитической и биологической активности белков</i>	81
<i>Механохимический синтез органических соединений</i>	82
<i>Твердофазный механохимический синтез</i>	82
<i>Реакции Дильса – Альдера</i>	83
<i>Синтез амидов (реакции ацилирования)</i>	83
<i>Синтез полипептидов</i>	83
<i>Синтез солей органических кислот</i>	84
<i>Реакции обмена с галогенами</i>	84
<i>Синтез металлоорганических соединений</i>	84
<i>Механосинтез и нанотехнология</i>	84
<i>Реакции полимеризации</i>	86
<i>Образование молекулярных комплексов</i>	88
<i>Выводы</i>	90
4.3.4. Плазмохимия	91
<i>«Квазиравновесная» плазма</i>	92
<i>Неравновесная «холодная» плазма</i>	93
<i>О технологических применениях «холодной» плазмы низкого давления</i>	95

<i>О механизмах плазменного модифицирования поверхностных свойств материалов</i>	97
<i>Плазменно-растворные системы</i>	98
<i>Феноменология ПРС</i>	98
<i>Основные физико-химические свойства ПРС</i>	99
<i>Инициирование окислительно-восстановительных реакций в ПРС</i>	101
4.4. Несколько слов о криохимии. Экзотическая химия	102
5. Химия в микро - и макрореакторах	103
6. Молекулярное распознавание	108
7. Спиновая химия и химическая радиофизика	110
<i>Магнитные эффекты первого поколения</i>	111
<i>Магнитные эффекты второго поколения</i>	114
<i>Магнитные эффекты третьего поколения</i>	115
8. Новые химические структуры и материалы	115
9. Физика химических реакций	124
10. Спектроскопия и химия атомного разрешения	129
11. Физико-химические проблемы нанотехнологий	132
<i>Влияние дисперсности вещества на его свойства</i>	133
<i>Коллоидно-химические аспекты нанохимии</i>	133
<i>Способы получения наночастиц</i>	134
<i>Диспергационные методы</i>	135
<i>Конденсационные методы</i>	135
<i>Размерные эффекты</i>	138
<i>Самоорганизация в коллоидных системах</i>	141
<i>Классификация и методы получения нанокластеров и наноструктур</i>	142
<i>Молекулярные кластеры</i>	143
<i>Газовые безлигандные кластеры</i>	143
<i>Коллоидные кластеры</i>	144
<i>Твердотельные нанокластеры и наноструктуры</i>	146
<i>Матричные нанокластеры и супрамолекулярные наноструктуры</i>	147
<i>Молекулярные лигандные кластеры</i>	148
<i>Молекулярные кластеры металлов</i>	149

<i>Кластеры на основе оксидов металлов</i>	150
<i>Кластеры инертных газов и малых молекул</i>	151
<i>Кластеры инертных газов</i>	151
<i>Положительно заряженные кластеры инертных газов</i>	152
<i>Кластеры малых молекул</i>	153
Заключение	153
Список использованной литературы	155

1. Введение. Динамика развития химической науки

Прежде чем пытаться сформулировать важнейшие направления развития химии проанализируем, используя данные О.В. Крылова, динамику развития химии. О.В. Крылов на основе анализа данных развития химии (и, частично, физики, биологии других наук) приблизительно за последние 200 лет, приходит к выводу о том, что *фундаментальные* науки, основы которых были заложены в этот период, в большинстве своем прошли через максимум своего развития. При этом в качестве критериев, позволяющих судить об этом, используются количество открытий, сделанных в те или иные годы, уровень работ, отмеченных Нобелевскими премиями и, частично, количество публикаций по различным разделам науки. Рассмотрим анализ О.В. Крылова.

О Нобелевских премиях

Можно ли рассматривать Нобелевские премии как критерий развития науки? Конечно, в присуждения Нобелевских премий бывают ошибки, бывают политические или национальные пристрастия. Однако широкий анализ Нобелевских премий, проведенный в последнее время, показал, что они присуждались за наивысшие достижения в химии, физике, физиологии и медицине, экономике. Чтобы присудить премию, Нобелевский комитет опрашивает всех ведущих ученых в данной области. И если можно говорить о снижении значимости работ по химии, награжденных Нобелевской премией в конце XX века, то это не ошибки Нобелевского комитета, а факт.

В 1998г. Нобелевская премия по химии была присуждена Дж. Поплу и У. Кону за разработку компьютерных вычислительных методов квантовой химии. Первыми в этой области они не были. До них Нобелевские премии за расчетные методы в квантовой химии получили Р. Малликен, Р. Хофман и К. Фукуи. Заслугой новых лауреатов явилось упрощение математических моделей, позволившее рассчитывать структуру достаточно сложных молекул. Эти результаты можно назвать достижением, но не открытием и не новым направлением в науке. Начало было положено не ими.

В 1999г. Нобелевскую премию по химии получил А. Зевейл за изучение переходных состояний в химических реакциях с помощью фемтосекундной спектроскопии. В этом случае претензий к Нобелевскому комитету предъявить нельзя: Нобелевская премия присуждена за выдающуюся работу. А. Зевейл начал новое направление в химической кинетике и спектроскопии, применив ультракороткие лазерные импульсы для изучения переходных состояний в химических реакциях. Таким образом, за 15 лет всего две премии – за фемтосекундную спектроскопию (1999г.) и за фуллерены (1996г.) - были присуждены за действительно выдающиеся открытия.

В 2000г. Нобелевскую премию по химии получили А. Хигер, А. Мак-Диармид и Х. Сиракава за открытие и развитие области электропроводящих полимеров. Это очень хорошие работы, однако, уже в самой формулировке указано, что открыты не электропроводящие полимеры, а «область

электропроводящих полимеров», Работы же по полиненасыщенным электропроводящим полимерам проводились и ранее, например, А.А. Берлиным в ИХФ АН СССР.

В 2001г. Нобелевская премия по химии была присуждена Р. Нойори, К. Шарплессу и У. Ноулесу за работу по асимметричному катализу. И в этом случае указанных ученых нельзя называть основателями данного научного направления. Еще в 1950г. Е.И. Клабуновский начал применять катализаторы, модифицированные оптически активными (хиральными) добавками, для получения оптически активных продуктов, однако «оптические выходы» были небольшими. С тех пор в работах многих исследователей оптические выходы постепенно росли и, наконец, были синтезированы катализаторы, которые позволили получить оптические выходы, близкие к 100%. Таким образом, упомянутые лауреаты не открыли, а скорее завершили новую область науки.

Нет сомнения в том, что все четыре премии последних лет присуждены за хорошие работы, однако среди различных работ по химии найдутся десятки равнодостоинных работ. Лишь действительно пионерскую работу А. Зевейла можно поставить на одну доску с работами великих Нобелевских лауреатов начала ХХв. Таким образом, тенденция снижения значимости Нобелевских премий имеет место.

Динамика числа открытий и достижений в химии

Число научных статей, публикуемых в мире ежегодно, пока еще продолжает расти, хотя темп роста постоянно уменьшается. В ряде разделов науки число публикуемых работ перешло через максимум. В России в последнее десятилетие происходит снижение числа публикаций. Возникает вопрос, можно ли по числу публикаций судить о развитии науки. На ранних стадиях развития науки число публикаций характеризовало рост науки, сейчас этого сказать нельзя. Если число Нобелевских премий недостаточно для суждения о динамике развития науки, то число статей явно избыточно для подобного суждения, поскольку *в огромной массе выходящих статей лишь немногие существенны для развития науки.*

О динамике развития науки можно судить лишь по наиболее значимым публикациям, которые сообщают об открытиях и достижениях, попадающих затем в учебники и энциклопедии. Такие работы в совокупности составляют содержание данной науки.

Ниже дается анализ, основанный на данных, представленных в издании «Химической энциклопедии» 1988-1998гг. и относящихся к периоду после 1750г.

Конечно, разные авторы статей в «Химической энциклопедии» придерживались разных принципов указания наиболее достойных работ. В одних случаях число таких работ было чрезмерно велико, в других – недостаточно. Однако при большом массиве данных (1323) подобные различия нивелируются. Действительно, несмотря на разброс данных, общая картина

выглядит закономерной. Число открытий в химии непрерывно росло вплоть до максимума в 1930-х гг., а затем быстро снижалось.

Отдельные отклонения от суммарной кривой до XX в. легко объясняются сравнительно малым общим числом открытий. В 1770-х гг. точки лежат выше кривой благодаря блистательным открытиям новых элементов К. Шееле; в начале XIX в. были не менее блистательные открытия Г. Дэви. В 1830-х гг. Й. Берцелиус ввел ряд основополагающих понятий химии: катализ, полимеры, изомерия и др. Ускоренный рост числа открытий в 1870-х гг. связан с тремя великими открытиями, состоявшимися почти одновременно: химической термодинамики (Г. Гельмгольц, Дж. Гиббс), периодической системы элементов (Д.И. Менделеев) и структурной теории в органической химии (А. Кекуле, А.М. Бутлеров).

В XX в. число открытий быстро росло во всех областях химии. Два резких спада в 1910-х и 1940-х гг. связано с уменьшением числа публикаций во время первой и второй мировых войн. Максимум приходится на 1930-е гг. За десятилетие с 1931 по 1940гг. сделано 159 открытий. После 1930-х гг. произошел резкий спад числа открытий.

Уменьшение числа открытий, отмеченных в «Химической энциклопедии», во второй половине XX в., отчасти связано с замедленностью восприятия, с необходимостью некоторого периода признания важности открытия, однако вряд ли такое отставание может быть больше двух-трех десятилетий. Скорее наблюдается обратное явление: преувеличенное внимание к последним работам. Так, открытие графита К. Шееле в 1770-х гг. почти забыто. Оно не упомянуто и в «Химической энциклопедии». Меньшее по значению открытие другой формы углерода – фуллеренов справедливо отмечено Нобелевской премией в 1996г. Заметим, что эта премия выглядит значительнее премий соседних лет.

Распределение открытий по годам для разных разделов химии отличается от суммарного распределения. Сам этот факт свидетельствует о том, что наблюдаемые изменения присущи истинной динамике развития, а не связаны с субъективными особенностями восприятия.

Рассмотрим изменение числа открытий по годам для различных разделов химической науки.

Неорганическая химия равномерно развивалась в течение двух с половиной столетий. В XVII-XIX вв. равномерно открывались химические элементы, в XX в. равномерно открывались новые классы химических соединений. Небольшие пики в 1770-х, 1800-х, 1890-х гг. относятся к открытию ряда элементов (W, Ba, Mn, Mo, O₂ К. Шееле), щелочных и щелочноземельных элементов (Г. Дэви), радиоактивных элементов и инертных газов (П.и М. Кюри, У. Рамзай).

Органическая химия развивалась по-другому. Рост ее начался в 1820-х гг. и достиг максимума около 1900г., т.е. намного раньше, чем химии в целом. **К началу XX в. были открыты важнейшие органические реакции и создано основное здание науки.** В последней трети XX в. уже не присуждали Нобелевских премий по органическому синтезу. Техника органического

синтеза постоянно совершенствовалась, синтезировались все новые вещества, но больших качественных сдвигов не было.

В области биохимии, химии физиологически активных соединений и смежных областях молекулярной биологии максимум открытий приходится на значительно более поздний период: на 1950-е гг. За 30 лет ежегодное число открытий здесь выросло почти в четыре раза. Именно в 1950-е гг. было сделано величайшее открытие века: двойная спираль ДНК (Дж. Уотсон и Ф. Крик, 1953г.). После этого развитие науки происходило скорее количественным образом.

В химии полимеров максимум приходится на еще более поздний период – на 1960-е гг. Создание катализаторов стереорегулярной полимеризации (К. Циглер и Дж. Натта, 1954г.) стимулировало подъем исследований в области полимеров и новые открытия.

В аналитической химии и катализе число открытий меньше; максимумы развития находятся около 1950-х гг.

В области физической химии, химической физики и смежных вопросов физики большой максимум наблюдается в конце XIX в., связанный с созданием химической термодинамики и кинетики. Главный максимум приходится на 1920-е гг. Он связан с работами по строению атома, атомного ядра и с созданием квантовой механики.

К сожалению, не удалось получить аналогичных данных для химической технологии, потому что в большинстве соответствующих статей даты не были указаны. В этой области число новых технологических процессов, создаваемых ежегодно, очень велико, однако новых процессов такого масштаба, как синтез аммиака, серной и азотной кислот, каталитического крекинга и риформинга, в последние десятилетия не было.

Таким образом, почти во всех разделах химии (*за возможным исключением неорганической химии*) развитие науки шло по одинаковому закону: рост, переход через максимум и далее спад. ***Максимум соответствует периоду, когда в основном завершается создание основ данной науки.*** Для разных отраслей химии этот максимум различен во времени, соответственно сменялся интерес к разным разделам химии, *но кривой с двумя большими максимумами в химии пока не наблюдалось.* Подобно тому, как в географии после открытия Америки были открыты лишь два континента – Австралия в XVII веке и Антарктида в XIX в., а дальнейшие открытия такого масштаба невозможны, ***в химии и в ряде других наук основное древо науки построено.***

О прогнозах на будущее

Означает ли проведенный анализ, что развитие химической науки в основном закончено и что в будущем невозможно появление новых открытий? По мнению О.В. Крылова вероятность фундаментальных открытий, изменяющих направление развития науки, существует, но невелика. В связи с началом нового века и тысячелетия появилось довольно много статей по прогнозам

развития различных наук. Однако большинство прогнозов относится к прикладной науке, в которой пока происходит рост. Прогнозы в фундаментальной науке, как правило, не оправдываются.

В классических областях органической, неорганической и аналитической химии большие открытия мало вероятны. Наиболее вероятны открытия в области физической химии и химической физики благодаря бурному развитию в конце XX в. таких физических методов исследований, как туннельная микроскопия и спектроскопия, фемтосекундная спектроскопия и др. Молекулярная биология продолжает развиваться. Поэтому можно ожидать больших открытий в области биохимии и химии физиологически активных соединений. Возникшая в последнее время новая наука – информатика (*ведется много споров считать ли ее наукой или техникой*) определенно не достигла максимума своего развития, и её применение в химии может привести к новым достижениям.

Кроме того, сделанные выше выводы относятся в основном к фундаментальной науке. Техника и прикладные науки продолжают быстро развиваться и число новых технологических процессов, механизмов, устройств растет. ***В особенности большое значение получает наука (прикладная но, возможно, и фундаментальная) в настоящее время, когда человечество подошло к всеобщему кризису ресурсов и экологическому кризису.*** Как показывает опыт последних лет, никакие международные соглашения для решения этих глобальных проблем невозможны без учета последних достижений науки. Кроме того, познание фундаментальной науки повышает общий интеллектуальный уровень граждан и нации (и человечества) в целом. ***Задачей XXI в. является синтез различных фундаментальных и прикладных наук и создание целостного представления о мире, позволяющего решать глобальные задачи. Решение этих проблем является достойной задачей для будущего поколения ученых.***

Следует отметить еще один момент, важный как для финансирования науки, так и для привлечения молодежи, желающей заниматься наукой. Вместо «старых» наук могут появиться новые. Так, в случае биологии на кривой могут быть два максимума, если считать систематику животных и растений, анатомию, молекулярную биологию и генетику одной наукой. Развитие описательных наук – ботаники и зоологии закончилось давно, а молекулярная биология появилась в XX в. ***В последнее время успешно развивается нелинейная динамика, имеющая очень широкое применение в физике, химии, биологии, социологии и позволяющая предсказывать развитие экономики мира и отдельных государств.*** Учитывая огромную важность этой науки, можно надеяться, что она в какой-то степени заменит науки, уже построившие свои основы.

Ниже, рассмотрев основные направления развития химических наук и важнейшие достижения последних десятилетий, мы попытаемся составить свое представление о том, прошли ли химические фундаментальные науки через максимум своего развития. При этом мы попытаемся увидеть современную

химию со стороны – с большого расстояния, рассмотреть структуру этой науки и понять в чем заключались ее основные изменения в теперь уже прошлом 20-ом столетии. В построении материала использованы работы академика А.Л. Бучаченко и идеи, которые впервые были сформулированы им совместно с академиком В. Легасовым.

2. Структура современной химии как науки

Химия как фундаментальная наука окончательно сформировалась лишь в начале двадцатого века, когда три главных постулата квантовой механики

- уравнение Шредингера как квантовый наследник уравнений классической механики (уравнений Гамильтона-Якоби);

- принцип Паули, организующий электроны по спиновым состояниям и энергетическим уровням;

- волновая функция – носитель информации о плотности распределения заряда и спина составили надежный и прочный физический фундамент химии. Именно они наполнили физическим содержанием периодическую систему Д.И. Менделеева – величайшее открытие 19 века, значение которого вышло далеко за рамки химии. С позиций этих трех постулатов ***химическую реакцию следует рассматривать как физический процесс перестройки электронных оболочек и перегруппировки ядер.***

Понимание и осознание значимости этих трех принципов для химии делает химическую науку ясной и предсказуемой в главном; из них рождается все ее богатство, многообразие, стройная, изящная логика и красота.

Двадцатое столетие сделало химию точной наукой: установлено множество количественных закономерностей, точных законов (включая «электронную периодичность» закона Менделеева), достигнут высочайший метрологический уровень определения атомно-молекулярных, термодинамических и кинетических констант, характеризующих вещество и химический процесс.

За этот век химия превратилась в разветвленную науку. Сегодня многие ее области существуют как самостоятельные науки: неорганическая, органическая, физическая химия, радиохимия, биохимия, аналитическая химия, геохимия и т.д. Каждая из них имеет собственный предмет и собственную область исследования, свои проблемы и свои экспериментальные методы. Но к восьмидесятым годам на смену профессиональному «дроблению» химии пришло осознание необходимости совместного решения общих фундаментальных проблем химической науки.

Классификация химии на новом уровне дает ее структурирование не по названиям разных «химий», число которых далеко превзошло четыре десятка; это структурирование химии по задачам и целям, по ее внутренней логике. Эта иерархия общих проблем химии может быть представлена в следующем виде:

- искусство химического синтеза;
- химическая структура и функция;
- управление химическими процессами;

- *химическое материаловедение;*
- *химическая технология;*
- *химическая энергетика;*
- *химическая аналитика и диагностика;*
- *химия жизни.*

Это главные стратегические магистрали современной химии, отражающие ее движение и прогресс.

Химический синтез – ключевое направление химии, источник всех ее сокровищ. Это направление делает химию самой созидательной наукой. Химия поставляет материалы для всех отраслей науки и производства, и в этом смысле можно сказать, что она стоит в центре естественных наук. Особую интригу вносит то обстоятельство, что наряду с научными принципами химического синтеза здесь остается простор для игры ума и интуиции. Это сближает химический синтез с искусством.

Атомно-молекулярная архитектура и электронное строение вновь синтезированных соединений бесконечно разнообразны, настолько же разнообразны их физические и химические свойства и, следовательно, функции. Установление связи между *структурой вещества и его функциональным поведением* составляет предмет второго направления.

Управление химическими процессами, их молекулярными механизмами, использование химических факторов (комплексообразования, сольватации, молекулярной организации, катализа) и физических воздействий (от света до механики) для регулирования химических процессов – таково содержание третьего направления.

Вещество - не материал, а лишь его предшественник. Надо научить вещество работать как материал, определить его характеристики и границы применимости – это задача **химического материаловедения**.

Задача **химической технологии** - обеспечить технологический дизайн процесса, его оптимизацию и масштабирование, низкие энергозатраты, высокую безопасность и экологическую чистоту.

Разработка высокоэффективных способов преобразования химической энергии в другие виды энергии, накопление энергии в энергоемких веществах и материалах (включая лазеры с химической и солнечной накачкой), преобразование солнечной энергии, химические источники тока, сопряжение энергопроизводящих и энергозатратных процессов – все это составляет предмет **химической энергетики**.

Прогресс химического материаловедения и химической технологии невозможен без надежной **химической аналитики и диагностики**. Это бурно развивающееся направление (включающее химическую сенсорику и химию запаха) с огромными техническими «выходами» во все области от систем техногенного контроля до медицины и экологии.

Все перечисленные направления связывает сама методология химического исследования: в хорошей научной статье можно найти элементы нескольких направлений. Это сочетание дифференциации и интеграции – результативный и созидательный стиль современной химии.

Наконец, *химия живого* – это гигантская химическая галактика, которую еще предстоит осваивать. На нее работают биохимия и химия природных веществ, фитохимия, наука о ферментах, медицинская и фармацевтическая химия, генная инженерия, биотехнология и многое другое. Это направление с ярко выраженными ожиданиями, гигантским потенциалом, бесспорными перспективами и огромным будущим; его контуры и масштабы уже сегодня просматриваются в трансгенной технологии.

Химия как фундаментальная наука – безгранична. Лицо химии постоянно обновляется; проявляются его новые прекрасные черты: когерентность, атомное разрешение – временное и пространственное; магнитный сценарий химических реакций, химическая радиофизика, новые идеи молекулярной архитектуры, новые молекулярные ансамбли. Особое место в современной химии отводится когерентной химии, вместе с которой в химию входит новый управляющий фактор – фаза (наряду с энергией и спином). Новый уровень этой науки подразумевает генерацию электронной когерентности, т.е. создание электронно-когерентных волновых пакетов с характеристическими временами 10^{-18} - 10^{-15} с.

И во внутренней логике химии, и в ее структуре, во всем, что создает химия, есть красота строгости логики, доказательности, совершенства: и это еще один признак фундаментальности химии как науки. Горизонты химии постоянно расширяются, и прогнозировать их можно (и полезно) лишь как тенденции движения. Нам «не дано предугадать» конкретные научные события; в этом нас убеждает опыт даже последних трех десятилетий – истории с фуллеренами, теломеразой, сверхпроводящими керамиками и т.д. Однако, как в жизни нам «дается сочувствие», так и в науке нам дается интуиция, предвидение, профессиональное чувство понимания общего движения науки и мысли.

Ниже мы рассмотрим в общих чертах основные отмеченные нами направления развития химии.

3. Когерентная химия

Когерентная химия – это «новое лицо» химии. Когерентность – свойство химических систем формировать колебательные режимы реакций. Когерентность, т.е. синхронность реакции во времени, проявляется в периодическом изменении скорости реакции и детектируется как осцилляции в выходе продуктов, эмиссии люминесценции, электрохимического тока или потенциала и т.д.

Химическая когерентность существует на двух уровнях – квантовом и макроскопическом. В первом случае когерентность относится к реакционной способности импульсно приготовленного ансамбля реагирующих частиц. Такой ансамбль осциллирует между состояниями с разной реакционной способностью, и эти осцилляции модулируют выход продуктов реакции. Квантовое происхождение имеют колебательная и спиновая когерентность. Во

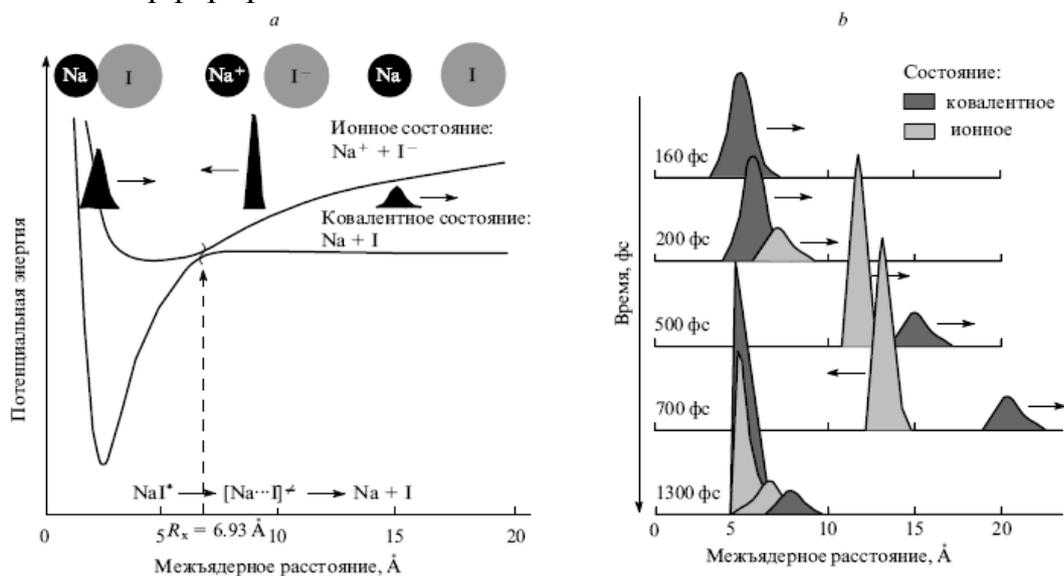
втором случае – макроскопическом - во времени периодически изменяются концентрации активных реагентов (или интермедиатов). Самый популярный пример макроскопической когерентности – реакция Белоусова - Жаботинского.

Когерентность вносит в химию такие новые понятия как волновой пакет, фаза, потеря когерентности (дефазирование), интерференция, бифуркации и бифуркационные диаграммы, фазовый портрет, странный аттрактор, фазовая турбулентность. И это не просто новый для химии язык; это новый уровень мышления, новый уровень технологии химического исследования. В когерентной химии случайное статистическое поведение молекул заменяется организованным, упорядоченным и синхронным: *хаос становится порядком*.

3.1. Квантовая когерентность

Короткий лазерный импульс длительностью $10^{-14} - 10^{-13}$ с (его длительность меньше периода колебаний атомов) «возбуждает» молекулу и «помещает» ее в новый потенциал. В этом новом потенциале ансамбль молекул, приготовленный лазерным импульсом, ведет себя когерентно, т.е. колебания атомов всех членов ансамбля синхронизованы, а сам ансамбль является волновым пакетом.

При движении по потенциальной поверхности волновой пакет может рассыпаться на ряд других пакетов (с другой амплитудой и фазой колебаний); часть их может дефазироваться (потерять когерентность) и исчезнуть, часть может интерферировать и восстановить частично исходный пакет и т.д.



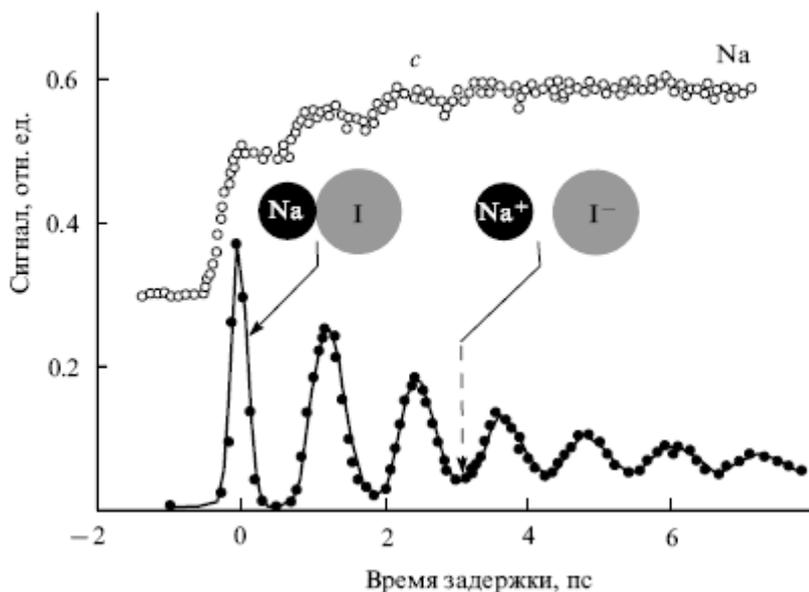


Рис.1. Фемтосекундная динамика фотодиссоциации NaI
 а . потенциальные кривые ковалентного и ионного состояний
 б . динамика ионного и ковалентного волновых пакетов
 с . экспериментальная динамика волновых пакетов, детектируемая по активированному комплексу NaI^* и по выходу свободных атомов натрия (верхняя кривая)

Классической иллюстрацией когерентного поведения волнового пакета является ансамбль молекул NaI (рис.1). Возбужденные коротким (~ 50 фс) импульсом молекулы NaI «переносятся» с поверхности основного (ионного) состояния на поверхность возбужденного (ковалентного) состояния; так создается волновой пакет, локализованный на потенциальной поверхности. Этот волновой пакет скользит в адиабатическом потенциале (рис.1,а, верхняя кривая), осциллируя между ковалентным и ионным состояниями и проходя периодически точку пересечения (при межатомном расстоянии 6.93 \AA) ионного и ковалентного термов. Из-за неадиабатической связи этих двух термов имеется конечная вероятность просачивания пакета с верхней кривой на нижнюю. При этом часть «просочившегося» пакета распадается, рождая атомы натрия (они экспериментально детектируются), а другая часть становится новым волновым пакетом, который движется когерентно в нижней долине.

Точка квазипересечения ионного и ковалентного термов (точка контакта двух потенциальных кривых – верхней и нижней) есть точка бифуркации, где волновой пакет распадается на два пакета, один из которых частично необратимо распадается. В принципе ясно, что пакет с нижней потенциальной кривой через ту же точку бифуркации может вернуться на верхнюю потенциальную кривую, восстановив исходный пакет (интерференция), хотя в данном конкретном случае эта вероятность мала. Для других систем, с другой конфигурацией поверхностей потенциальной энергии эта вероятность может быть значительной, и интерференция пакетов обнаруживается достаточно ярко.

Эти качественные соображения можно превратить в количественную картину, рассчитав вероятности распада пакета в точке бифуркации (по Ландау

Прямое когерентное образование первого интермедиата (батородопсина из родопсина и hR_k из галородопсина hR) происходит за время ~ 200 фс, при этом в продукте реакции сохраняется когерентность. Достоин внимания то обстоятельство, что даже в такой сложной молекулярной системе как родопсин степень когерентности остается замечательно высокой $\sim 20\%$. При замещении атома водорода у атомов C(11) и C(12) дейтерием при малых временах (до 110 фс) изотопный эффект не наблюдается; он проявляется лишь в интервале 110 – 170 фс, когда качания вокруг C(11)=C(12) – связи становятся крупноамплитудными и сопровождаются полным поворотом. Это означает, что когерентность полного процесса (он длится ~ 200 фс) является устойчивым свойством и сохраняется при всех амплитудах вдоль координаты реакции изомеризации.

Колебательная когерентность обнаруживается и в химических превращениях такой крупной объемной молекулярной системы как фотосинтетический бактериальный центр. Более того, когерентность найдена в антеннах фотосинтезирующих центров, причем степень и «длина» (т.е. расстояние «когерентного» сбора энергии), когерентности зависят от молекулярного порядка в пространственной организации светособирающих комплексов в окрестности фотосинтезирующего центра – «собираателя» энергии.

В когерентной химии замечательна не столько сама когерентность, сколько новые и нетрадиционные способы управления химической реакционной способностью. Забросив волновой пакет на одну из потенциальных поверхностей первым импульсом, можно вторым импульсом вмешаться в его эволюцию: забросить его дальше на новую поверхность или вернуть назад на исходную поверхность (рамановский процесс). Это можно сделать до или после прохождения волновым пакетом точки бифуркации, что достигается изменением интервала между первым, накачивающим импульсом и вторым (пробным), управляющим импульсом. Другими словами, можно управлять динамикой волновых пакетов, их химической судьбой, изменять соотношение химических каналов их превращений, выходы продуктов реакций. Появляется новый фактор управления химической реакцией – фаза когерентного ансамбля. Воздействуя на волновой пакет в разных фазах его эволюции, можно изменять его химию.

Например, в электронно-когерентном ансамбле молекул HD^+ , приготовленном коротким ионизирующим лазерным импульсом (накачивающий импульс) из HD , электрон осциллирует между водородом и дейтерием. С помощью второго (управляющего) импульса можно осуществить когерентный контроль за реакцией диссоциации HD^+ - индуцировать распад молекул HD^+ либо на $H + D^+$, либо на $H^+ + D$, в зависимости от того, в какой момент включить второй импульс. Распад по первому пути осуществляется при включении импульса в момент, когда электрон «сидит» на атоме водорода, по второму пути – когда он «сидит» на атоме дейтерия. Это высший уровень когерентности в химии и его перспективы обсуждаются уже сегодня.

Еще более красивый и элегантный способ управления химической судьбой волнового пакета заложен в фазовых соотношениях пакета и управляющего импульса. Достижения современной оптики позволяют контролировать частотно-зависимую фазу лазерных импульсов. Как известно, запаздывание $\tau(\omega)$ групповой скорости данной частотной компоненты оптического спектра связано с фазой этой компоненты Φ соотношением $\tau(\omega) = \partial\Phi(\omega)/\partial\omega$. Для импульса с данным спектром все частотные компоненты должны быть в фазе и прибывать к месту назначения одновременно, т.е. $\tau(\omega)$ не зависит от частоты. В этом случае $\Phi(\omega)$ не имеет квадратичных (или еще более высоких порядков) частотно-зависимых членов. Однако можно изменять $\Phi(\omega)$ контролируемым образом (с помощью оптических решеток и призм) и вводить квадратичные частотно - зависимые члены (они называются чирпами). В таких чирпированных импульсах фазовые скорости зависят от частоты. Так, при отрицательных чирпах красный свет и импульс запаздывает и приходит к месту назначения (например, к волновому пакету) позже, чем голубой, высокоэнергетический. При положительном чирпе красный свет опережает голубой. Ясно, что, меняя чирп оптического импульса, можно играть на фазовых соотношениях волнового пакета и управляющего импульса, «заставая» пакет в разных позициях на потенциальной поверхности красным, голубым или любым другим подходящим светом.

Конечно, представленная картина является упрощенной, она иллюстрирует в простой и ясной форме основные идеи квантовой колебательной когерентности и ее химические эффекты. Главная идея заключается в том, что когерентная химия приводит с собой новый фактор, управляющий химической реакцией – фазу. Изменяя фазу (путем задержки управляющего импульса по отношению к генерирующему или путем изменения чирпа), ***можно манипулировать химическим поведением ансамблей реагирующих частиц без изменения энергии или момента количества движения.***

Следующий уровень когерентности – квантовая периодичность в системе, состоящей из двух частиц, каждая из которых является носителем электронного спина (например, пара радикалов). Такая спиновая пара может находиться в двух состояниях: синглетном (реакционноспособном) и триплетном (химически инертном). Ансамбль таких пар, приготовленный импульсным воздействием (фотолизом или радиоллизом) в заданном спиновом состоянии (например, в триплетном), осциллирует синхронно между двумя состояниями. Движущей силой осцилляций является разность зеемановских энергий двух спинов-партнеров или сверхтонкое электрон - ядерное взаимодействие (если в радикалах есть магнитные ядра). Величина этих взаимодействий – порядка нескольких мегагерц (именно с такой частотой происходит периодическая осцилляция ансамбля между синглетом и триплетом).

Ясно, что выход продуктов химической реакции (а они образуются только тогда, когда частицы находятся в синглетном состоянии) модулирован во

времени этой частотой (рис.3). Периодичность генерации продукта является следствием поведения спиновых пар; это и есть электронно-спиновые квантовые биения в химических реакциях (в отличие от колебательных квантовых биений, рассмотренных в предыдущем разделе).

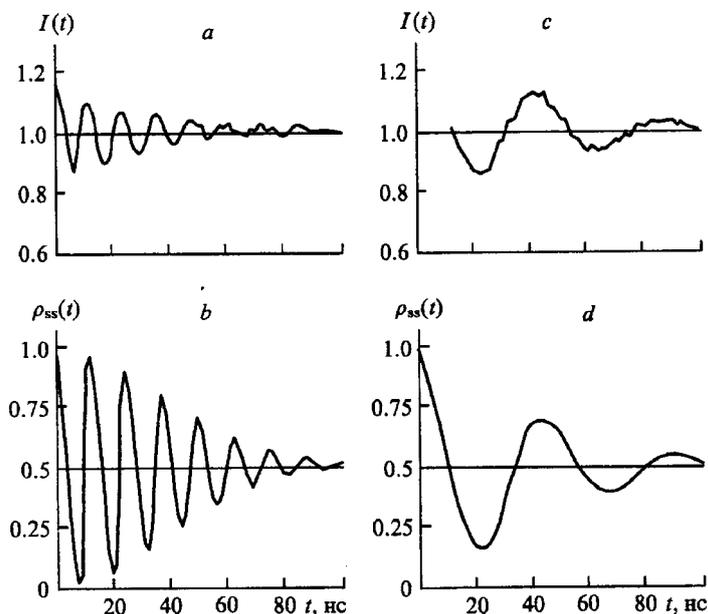


Рис.3. Квантовые биения в рекомбинации ион-радикальной пары (дифенилсульфид)⁺/(*n*-терфенил-*d*₁₄) в *cis*-декалине при $H = 1200$ (a,b) и 3000 (c,d) Гс. Продукт рекомбинации *n*-терфенил-*d*₁₄ детектируется по флуоресценции. a,c – экспериментальные данные, b,d – теоретические расчеты. $I(t)$ – интенсивность флуоресценции, $\rho_{ss}(t)$ – примесь синглетного состояния в ион-радикальной паре.

Электронно-спиновая когерентность обнаружена в фотохимических и радиационно-химических реакциях радикальных пар, а также в фотосинтетических реакционных центрах в первичном фотохимическом акте разделения зарядов (и электронных спинов). Происхождение когерентности в этих системах – синхронная осцилляция спиновых пар между синглетом и триплетом. Более того, в этих системах наряду с электронно-спиновой когерентностью обнаружена также и ядерно-спиновая когерентность (прецессия системы поляризованных ядер происходит упорядоченно с единой фазой).

Достоинство спиновой когерентности в том, что она обеспечивает новые методы исследования и распознавания тонких и точных деталей структуры и динамики химически генерированных спиновых систем. Более того, даже если химическая реакция, производящая спиновые системы, происходит статистически (некогерентно), в таких системах осуществляется спиновая когерентность, открывающая пути в новую область - химическую радиофизику.

3.2. Колебательные химические реакции

Колебательные химические реакции начали активно исследовать с середины семидесятых годов прошлого века. Внимание к ним объясняется необычностью их кинетики и вытекающими отсюда важными следствиями, как для фундаментальных, так и для прикладных наук. Начало интенсивному исследованию колебательных химических реакций положило открытие Б.П. Белоусова. Белоусов исследовал окисление лимонной кислоты броматом калия. Реакция протекала в водном растворе в кислой среде в присутствии ионов церия Ce^{3+} , которые играли двойственную роль, будучи катализатором и окрашенным индикатором реакции. В зависимости от соотношения концентраций четырех и трехвалентных ионов церия во времени наблюдается правильный ритм в смене окраски из желтой в бесцветную и наоборот. Жаботинский повторил и подтвердил опыты Белоусова, заменив лимонную кислоту на малоновую. Последовавшие за этим интенсивные исследования реакции Б-Ж и затем других колебательных реакций привели к тому, что колебательные реакции вошли в химические лаборатории на правах исследования, являющегося «горячей» точкой науки и заслуживающего большого внимания.

Как работают химические часы?

Исходная реакционная смесь реакции Б-Ж обязательно содержит четыре компонента. При этом схема суммарной реакции выглядит следующим образом:

Серная кислота + малоновая кислота + двойная соль нитрат церия-аммония + бромат натрия =

Диоксид углерода + дибромуксусная кислота + броммалоновая кислота + вода.

Эта суммарная окислительная реакция включает более двадцати стадий. При детальном анализе известных элементарных стадий можно сделать вывод, что они делятся на три группы реакций, как это показано на следующем рисунке.

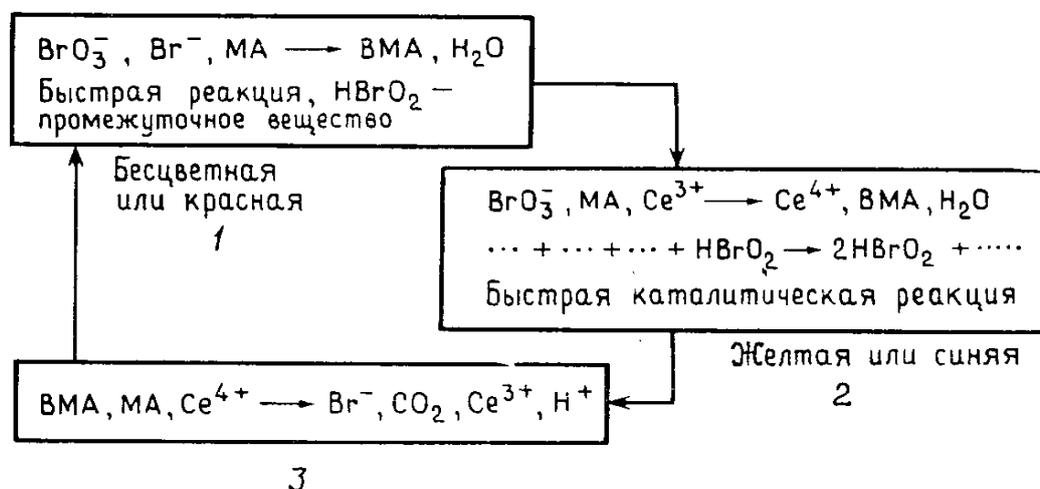


Рис. 4. Основные промежуточные вещества реакции Белоусова - Жаботинского. Механизм реакции включает не менее 20 элементарных стадий, которые на схеме разделены на три группы.

Любой раствор бромата в виде примеси всегда содержит небольшое количество бромид – ионов (Br^-), являющихся ингибитором этой реакции. В первой группе реакций расходуются Br^- , BrO_3^- и малоновая кислота (МК); образуются вода и броммалоновая кислота (БМК). Эти сравнительно медленные реакции не требуют присутствия ионов церия и основное промежуточное соединение в этой группе реакций – бромистая кислота $HBrO_2$. Как только образуются молекулы бромистой кислоты $HBrO_2$, становится возможным второй, более эффективный путь образования броммалоновой кислоты. В этой группе реакций через несколько элементарных стадий из BrO_3^- , МК, $HBrO_2$ и Ce^{3+} образуются Ce^{4+} , H_2O и БМК. Третья группа реакций включает стадии, в которых исходными компонентами являются БМК, МК и Ce^{4+} , а конечными продуктами - CO_2 , Br^- , Ce^{3+} . Затем начинается новый цикл. Следует отметить, что многие промежуточные вещества участвуют во всех трех группах реакций.

Первая и вторая группа элементарных стадий находятся в конкурентных отношениях, в обеих группах фигурирует одно и то же промежуточное вещество – бромистая кислота - $HBrO_2$. В присутствии больших концентраций бромид - иона $HBrO_2$ расходуется в первой группе реакций. Сначала церий находится в трехвалентном состоянии и реакционная смесь не окрашена. По мере протекания реакции концентрация бромид – иона слабо уменьшается, и некоторое количество бромистой кислоты $HBrO_2$ инициирует вторую группу реакций. Внимательный анализ элементарных стадий второй группы показывает, что на один моль бромистой кислоты $HBrO_2$ образуется два моля того же самого вещества. Следовательно, эта реакция автокаталитическая и развивается быстро. Все ионы Ce^{3+} переходят в Ce^{4+} , и реакционная смесь неожиданно меняет цвет на желтый (или синий).

Как только в реакционной смеси образовались ионы Ce^{4+} , включается механизм третьей группы реакций, в результате которой вновь образуются ионы Ce^{3+} и Br^- . Реакционная смесь опять становится бесцветной (или красной). Концентрация вновь образованных ионов Br^- может достигать критического значения и переключать ход реакции на первый путь, в результате чего начинается новый цикл. До тех пор, пока концентрации BrO_3^- и малоновой кислоты превышают их равновесные значения в данном реакционном объеме, эти компоненты будут расходоваться в двух противоположных направлениях, превращая реакционную среду в химические часы, в которых бесцветная и желтая окраски сменяются с точными временными интервалами (при постоянстве всех начальных условий). При проведении процесса в замкнутой системе колебания продолжаются до тех пор, пока концентрации исходных веществ превышают их равновесные значения. Частота химических часов является функцией температуры и концентраций исходных веществ. Отметим, что смешение компонентов реакции Б-Ж не гарантирует начала колебательного процесса. Химические часы начинают функционировать только в том случае, если очень точно соблюдена пропись

реакции. Каждая стадия наступает только в очень точных и довольно узких интервалах концентраций компонентов.

Первые наблюдения осциллирующих режимов химических реакций стали уже достоянием истории. Тогда осцилляции воспринимались скорее как экзотика, а не как химическая закономерность. Сегодня реакция Белоусова – Жаботинского, осцилляции рН и электрохимического потенциала в гетерогенных системах типа вода – масло, кольца Лезингага, волновое горение – стали уже классикой. Однако осознание того, что макроскопическая когерентность является фундаментальным свойством, пришло лишь недавно. Своим возрождением наука о химических осцилляторах обязана двум важным обстоятельствам.

Во-первых, стало ясно, что в когерентных режимах можно ожидать увеличения выходов реакции, селективности процессов, самоочистки поверхностей от каталитических ядов и т.д. И эти ожидания подтвердились, особенно в химических осцилляторах с вынужденными, принудительными осцилляциями.

Во-вторых, интерес к химическим осцилляторам проявился вновь благодаря биохимическим осциллирующим процессам, наблюдающимся в нервных клетках, мышцах и митохондриях. Это привело к активному освоению систем осцилляторов, т.е. к объединению нескольких химических осцилляторов в единую, общую систему. Считается, что такая система явится прообразом (пусть пока и примитивным) будущих моделей нейронных сетей. Однако уже сейчас исследуются пороги возбуждения осцилляторов в такой объединенной системе, влияние числа осцилляторов, способа их связывания (линейная или циркулирующая система) и параметров связи (массообмен, управление электрохимическими потенциалами и токами) на возбуждение коллективных осцилляций и т.д.

Обнаружены новые химические осцилляторы. Так, в системе $ClO_2 - I_2 - CH_3C(O)CH_3$ потенциал платинового электрода является периодической функцией времени. При окислении формальдегида и метанола в гальваностатических условиях наблюдается кратное удвоение частоты осцилляций, и в точках бифуркаций происходит срыв в хаос. Такое поведение похоже на поведение некоторых ферментативных реакций и биологических систем. Окисление бромат - иона в щелочных растворах – также осциллирующий процесс (рис.5). Осцилляции обусловлены концентрационными эффектами на электродной поверхности и потому они являются функцией геометрического фактора поверхности (шероховатость, островковость и т.д.). Другой броматный осциллятор, катализируемый трис(бипиридил)рутением, является еще и фотоуправляемым и обнаруживает под светом и в темноте разные бифуркационные диаграммы. Причудливое бифуркационное поведение режимов порядка и хаоса, удвоение частоты наблюдаются также при окислении дигидро(никотинамид)адениндинуклеотида (НАДН), катализируемом пероксидазой.

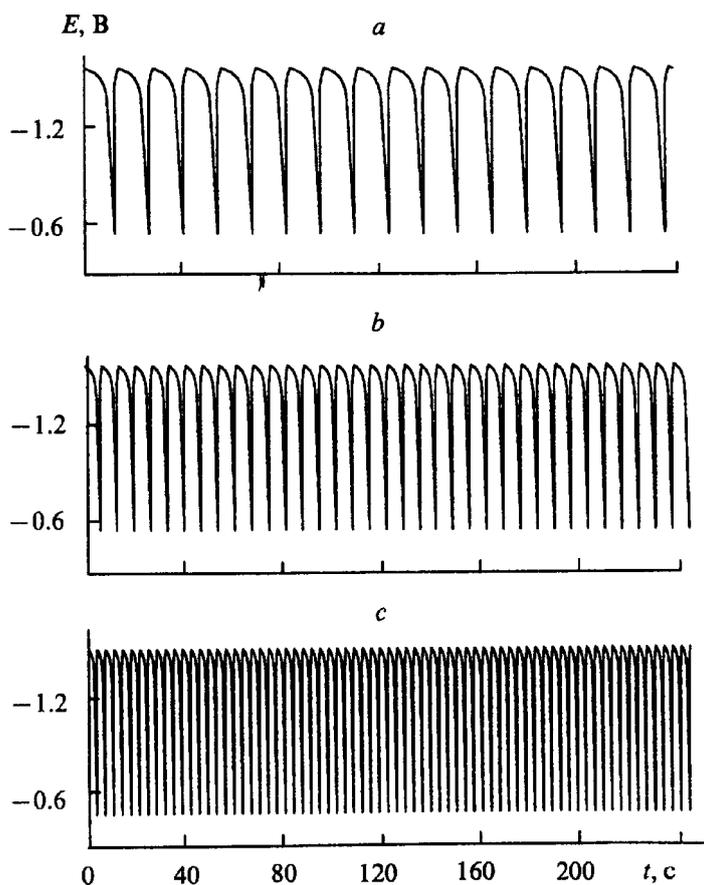


Рис.5. Колебания потенциала электрода при окислении бромат-ионов в растворе NaOH на серебряном электроде при токе 1.5 (а), 2.5 (b) и 3.0 мА (с).

В гетерогенно-каталитических осцилляторах источниками осцилляций могут быть нелинейная связь скоростей химических реакций и теплообмена, концентрационные градиенты и периодические модуляции состава «двумерного» реагента, «дыхание» поверхности при углублении и подъеме атомов (подобие волн в двумерной решетке) и др. Химически осциллирующими процессами являются восстановление NO водородом (при понижении давления водорода происходит кратное удвоение периода с «выпадением» в хаос), окисление CO кислородом на платине с образованием пространственно-временных спиральных волн (рис.6) и ряд других процессов.

Ярким и уникальным примером организованной и самоорганизующейся во времени и пространстве системы является мозг. В нем химическая активность ферментов и, как следствие, электрические потенциалы в системе синаптических мембран и нейронов великолепно синхронизованы (когерентны). Ясно также, что масштабы когерентности (т.е. размеры синхронизованных участков мозга) различны на разных уровнях функционирования мозга. Другими словами, имеются биохимические осцилляторы разного масштаба, связанные между собой и объединенные в единую управляющую систему – мозг.

В этой системе нормальным состоянием является порядок; хаос – это страшные патологии (типа болезни Альцгеймера). Идеальный порядок – это

свойство талантливого и гениального ума (не доказательная, но очень похожая на правду мысль).

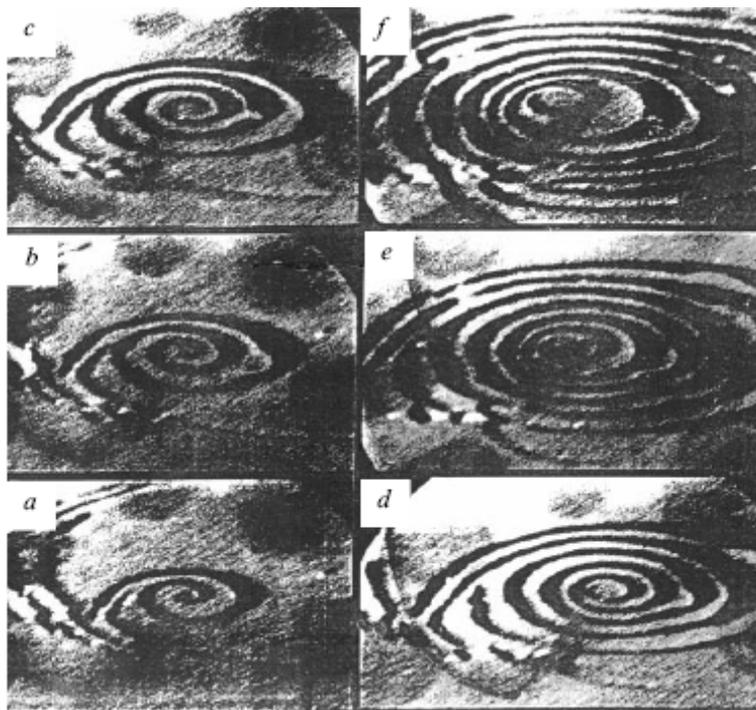


Рис.6. Спиральная волна на поверхности Pt(110), развивающаяся при окислении CO кислородом (434К). Светлые области – места, занятые CO, темные – кислородом. Последовательные фотографии зафиксированы при временах 0(a), 10(b), 21 (c), 39 (d), 56 (e), 74 (f) мкс на площади $0.2 \times 0.2 \text{ мм}^2$.

4. Химия в экстремальных и экзотических условиях

Современная химия, раздвигая свои горизонты, активно вторгается в области, которые для «классической» химии не представляли интереса или были недостижимы. Все стремительнее происходит переход от «освоенных» режимов и условий проведения реакций к экстремальным, неклассическим и даже экзотическим условиям: сильные электрические и магнитные поля, сверхвысокие давления и сдвиговые деформации, мощные световые поля, сравнимые по напряженности с электрическими полями внутри молекул, сверхкритические условия, мощные гравитационные, звуковые и микроволновые поля и т.д.

4.1. Химия ультракоротких лазерных импульсов

В ультракоротких лазерных импульсах (с длительностью 10 фс и менее) сконцентрированы огромной мощности оптические излучения и мощные электрические поля, что сразу же стимулировало поиск новых возможных эффектов. Действительно, взаимодействие оптических и электрических полей с

электронными оболочками молекул порождает многочисленные необычные эффекты.

Пикосекундные импульсы с мощностью до 10^9 Вт/см² производят «орбитальные» возбуждения в молекулах; при таких мощностях доминирует фрагментация молекул. Однако при гораздо больших мощностях (порядка 10^{14} - 10^{15} Вт/см²) происходит многоэлектронная ионизация молекул с последующим кулоновским взрывом атомно-ядерного каркаса. Так ведут себя, например, кластеры: молекулярные кластеры NH_3 в интенсивном поле лазерного импульса (120 фс, 10^{10} Вт/см²) подвергаются мощной ионизации, сопровождаемой кулоновским взрывом кластера с образованием ионов азота (N^{2+}, N^{3+}, N^{4+}). Фуллерен C_{60} в интенсивном лазерном пучке (100 фс, $1 \cdot 10^{16}$ Вт/см²) также ионизируется до C_{60}^{4+} , который через кулоновский взрыв распадается на осколочные ионы.

Силы Лоренца, сопровождающие прохождение лазерного импульса в веществе, индуцируют ряд других эффектов. Так, они обеспечивают образование микрочастиц в полимерных растворах. В сфокусированном пучке фотонное давление сил Лоренца захватывает полимерные цепи и конденсирует их в микрочастицы диаметром ~ 10 нм и более. Кроме того, лазерные пучки производят абляцию атомов и атомно-молекулярных кластеров с поверхности твердых тел, осуществляя молекулярное гравирование. За каждым из этих эффектов стоят не только новые методы химического исследования, но и пути к новым высоким химическим технологиям.

Мощные лазерные импульсы – великолепное средство генерации мощных коротких ударных волн (в частности, в физике они используются для лазерного сжатия дейтерия с целью получения управляемого термоядерного синтеза). Лазерные ударные волны в химии – средство исследования поведения вещества в экстремальных условиях (высокие температуры, давления, сдвиговые деформации). Так, лазерно индуцированные ударные волны обеспечивают давление во фронте до 5 ГПа, при этом длительность переднего фронта может достигать нескольких сотен пикосекунд для обратимого сжатия и ~ 20 -25 пс для необратимого сжатия. Спад температуры за фронтом ударной волны происходит с огромными скоростями (порядка 10^{11} град/с).

Лазерно-стимулированные ударные волны открывают огромные возможности в «экстремальной» химии. Это происходит в «луковичных» фуллеренах, где наблюдается превращение внутренних фуллереновых сфер в алмаз. То же происходит и с многослойными нанотрубками: при давлениях ~ 50 ГПа их внешние оболочки рвутся и закручиваются в графитовые структуры (обнаружены и нанокристаллы алмазов). Возможно, что синтез алмазов по известной взрывной технологии происходит (хотя бы частично) через луковичные фуллерены и нанотрубки с последующей их ударно-волновой трансформацией в алмаз.

К последним «химическим» достижениям в «экстремальной» химии следует отнести синтез металлического водорода и реакцию трития с водородом и дейтерием в нормальном жидком и сверхтекучем квантовом

гелии. Оказалось, что огромные изотопные эффекты в этой реакции (что предсказуемо) различны в нормальном и квантовом гелии (что неожиданно). Если последнее обстоятельство подтвердится, то мы получим новое и необычное свидетельство химической когерентности.

4.2. Сверхкритическое состояние вещества

Сверхкритическое состояние вещества является источником неожиданных и потому «аномальных» эффектов. *Один из них – сильно развитые флуктуации плотности в окрестности критической точки, т.е. быстрая и обратимая кластеризация вещества.* Возможно, именно это свойство обеспечивает высокие технологические преимущества сверхкритических состояний в экстракции и других процессах.

В настоящее время сложились и продуктивно сосуществуют два самостоятельных направления использования сверхкритических (СК) сред. В первом случае СК - среды используются для экстракции необходимых веществ из различных материалов, продуктов или отходов производства. И в этом есть огромная экономическая заинтересованность. Во втором случае СК – среды используются непосредственно для осуществления ценных, часто новых химических превращений. Надо подчеркнуть, что достоинства СК – сред в качестве экстрагентов обусловлены, прежде всего, тем, что они оказались способными исключительно эффективно растворять неполярные соединения, том числе и твердые вещества. Это основное достоинство резко усиливается уже упоминавшейся нами высокой диффузионной способностью СК – сред и их исключительно низкой вязкостью. В сумме обе последние особенности приводят к чрезвычайно высокой скорости экстракции.

В начале 80-х годов были проведены широкие исследования возможных применений сверхкритических сред, но, к сожалению, в те годы результаты не окупали затрат на оборудование. Вслед за этим наступило некоторое разочарование в реальной ценности и применимости сверхкритических растворителей. Сейчас в условиях возросшего экологического сознания сверхкритические среды начинают показывать свою реальную ценность. Начиная с 1990 года, наблюдается экспоненциальный рост числа публикаций и патентов в области СК – сред. Однако это «возвращение» связано не просто с принятыми новыми экологическими нормами. Интерес к сверхкритическим растворителям вызван также новейшими академическими исследованиями. Эти исследования показали, что сверхкритические растворители дают высокий уровень контроля качества и производительности в реакционной химии и при обработке материалов, который сложно обеспечить при использовании традиционных растворителей и технологий. Такие исследования особенно уместны в российских условиях, поскольку СК – среды сильно облегчают производство высокотехнологичных материалов, а также уменьшают объем оборудования и затраты энергии, необходимые для некоторых типов химического производства. Нет никакой необходимости и смысла при переходе от многих наших крайне устаревших технологий позавчерашнего дня

воспроизводить западные технологии вчерашнего дня. Переход же к сверхкритическим технологиям – это реальный выигрыш с очень большой и долгосрочной перспективой.

Сверхкритические среды в экстракционных процессах

В качестве примера упомянем лишь два из наиболее освоенных процессов: декофеинизация кофе и деасфальтизация смазочных масел. Поскольку большинство процессов экстракции имеют в своей основе процессы растворения необходимых веществ, то понятно и происхождение термина «сверхкритические растворители».

Так, деасфальтизация смазочных масел осуществляется по технологической схеме, показанной на рис.7. Сырое масло растворяется в сверхкритическом пропане при давлении заметно более высоком, чем критическое. При этом в раствор переходит все, кроме тяжелых асфальтовых фракций. Из-за огромной разницы в вязкостях сверхкритического раствора и асфальтовой фракции механическое разделение осуществляется очень легко. Затем сверхкритический раствор поступает в расширительные емкости, в которых давление постепенно снижается, оставаясь, однако, выше критического вплоть до последней емкости. В этих емкостях последовательно выделяются из раствора все более легкие примесные фракции нефти из-за снижения их растворимости с падением давления. Разделение фаз в каждой из этих емкостей также осуществляется очень легко вследствие резкого различия их вязкостей. В последней емкости давление снижается ниже критического, пропан при этом испаряется, и в результате выделяется очищенное от нежелательных примесей масло.

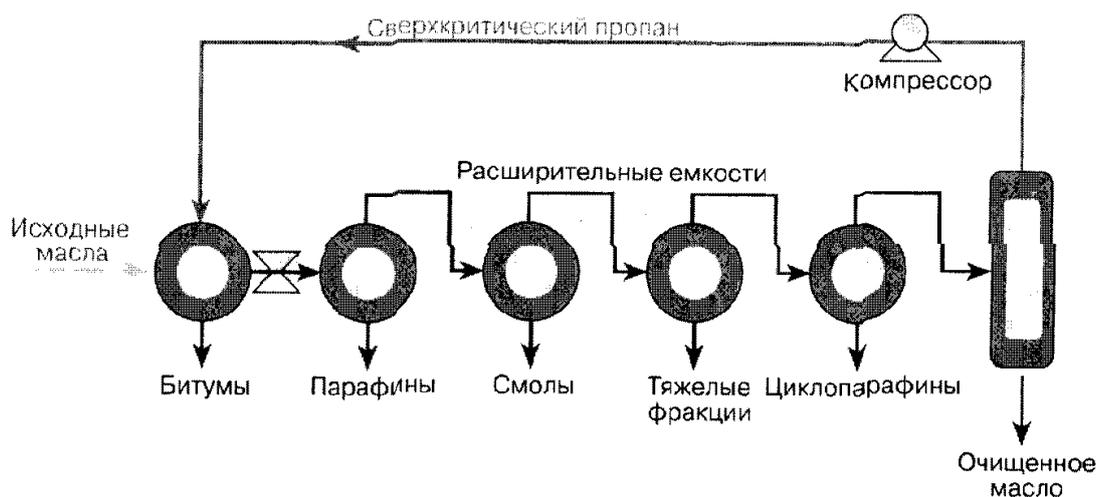


Рис.7. Схема деасфальтизации смазочных масел.

Декофеинизация кофе осуществляется похожим и более простым способом. Первый патент по использованию СК – CO₂ для декофеинизации кофе относится к 1974 году. В настоящее время декофеинизация кофе является мощным крупномасштабным процессом, освоенным в США, Великобритании,

Германии и других странах. Для этого процесса используют СК – CO₂, имеется несколько технологических схем. Обычно рабочее давление реакторов – экстракторов составляет 150 – 300 атм., а рабочие температуры 30 – 60⁰С. При этом размол кофейных зерен совершенно не нужен. При низкой вязкости СК – CO₂ экстракция вполне эффективно протекает из целых зерен. Нужно сказать, что поскольку в реальном технологическом процессе равновесная концентрация кофеина в СК – CO₂ получается не очень высокой, то для извлечения кофеина из раствора приходится не просто понижать давление, но полностью переходить через критическую точку. Технически это достаточно просто.

Ценным для практики оказался тот факт, что растворимость как жидких, так и твердых веществ в СК – средах является функцией давления: чем выше давление, тем выше растворимость твердых веществ в СК – средах. В пределах сверхкритического состояния растворителя эта зависимость меняется плавно. Однако при снижении давления с переходом через критическую точку, растворимость твердых веществ падает практически до нуля. Это и понятно, так как мы из сверхкритического состояния переходим к классическому газу. На этом эффекте построены, например технологические схемы фракционирования полимеров. Так “Phases corporation” (USA) использовала сверхкритический пропан для растворения полиэтилена высокого давления и получила его отдельные фракции, различающиеся молекулярной массой и кристалличностью. Расчеты показывают, что такая технология удобна и рентабельна при получении специальных полимеров.

Основными промышленно используемыми СК – экстрагентами сегодня являются диоксид углерода и пропан, значительно реже используются этан, этилен и, наконец, вода. Следует еще раз обратить внимание, что все эти вещества экологически или совсем безвредны, или малоопасны.

Сверхкритическая среда может быть использована как антирастворитель, то есть осадитель. Та же американская фирма инжестировала растворы полимеров в толуол в среде СК – CO₂. Поскольку растворение самого толуола в СК – CO₂ происходит практически мгновенно, то в результате нерастворимый в СК – CO₂ полимер осаждается в виде мелкодисперсного порошка, что недоступно при использовании любых других методов. Изменение давления СК – CO₂ меняет кинетику смешивания веществ, а значит и морфологию осаждаемого полимера. СК – CO₂ по частоте применения в процессах экстракции превосходит все остальные растворители, вместе взятые. Это связано с его дешевизной, простотой аппаратуры и потрясающей химической инертностью.

Обратным процессу экстракции является процесс импрегнации, то есть внедрения новых веществ в различные материалы. Уже сейчас импрегнация используется для окрашивания полиэфирных тканей. Окрашивание традиционно происходит в воде, что вызывает серьезные проблемы с очисткой отработанной воды. При использовании сверхкритического окрашивания вода не используется, однако пока еще существует проблема равномерного окрашивания, приемлемого для промышленного применения метода. Этот

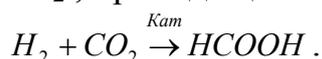
метод дает интересную возможность одновременного окрашивания различных типов синтетических материалов, например, пластиковых зубцов и тканевой подкладки застежки-молнии.

С помощью сверхкритической импрегнации фторацетилацетоната меди в приповерхностную область тормозных дисков из полиакрилата в СК – CO₂ с последующим терморазложением хелата и окислением выделившегося металла на воздухе были получены полимерные образцы, износостойкость поверхности которых более чем в пять раз превышала исходную.

Необходимо хотя бы вкратце упомянуть еще об одном важном применении СК – сред, эксплуатирующем их уникальные свойства, - сверхкритическую хроматографию. Различные варианты газовой и жидкостной хроматографии давно и широко применяются в современной аналитической химии. Введение в практику сверхкритической хроматографии (в начале 80-х годов) позволило обеспечить одновременно высокую селективность (присущую газовой хроматографии) и возможность анализа нелетучих образцов (как в жидкостной хроматографии).

Сверхкритические среды в химических реакциях

Вторым направлением применения сверхкритических жидкостей является их использование в качестве среды непосредственно в ходе химических реакций. Одно из самых весомых преимуществ СК – растворителей перед традиционными заключается в их способности хорошо растворять в себе газы, прежде всего водород и азот. *Это связано со значительным свободным объемом СК – среды.* Реально удается достигать концентраций водорода и азота в 10-20 раз более высоких, чем в традиционных растворителях. Достаточно вспомнить дуалистическую природу сверхкритического состояния – это одновременно жидкость и газ. А разные газы, как известно, обычно полностью смешиваются друг с другом. Иначе говоря, сверхкритическая среда имеет большой свободный объем, который может быть заполнен молекулами газа. Соответственно резко возрастают скорости реакций. В настоящее время наибольшее практическое значение имеет высокая растворимость водорода в СК – средах, поскольку полезные процессы гидрирования очень распространены. Так, японская корпорация “Research development corporation” разработала эффективный процесс каталитического гидрирования диоксида углерода в СК – CO₂, приводящий к образованию муравьиной кислоты:

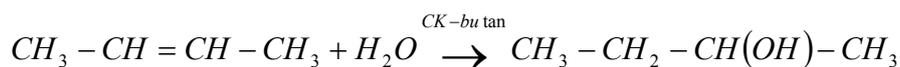


Процесс протекает очень быстро и чисто.

Для промышленности исключительно важно то, что резкое ускорение реакций в СК – средах, обусловленное высокими концентрациями реагентов, низкой вязкостью и высокой диффузионной способностью СК – растворителей, позволяет соответственно сократить время контакта реагентов. В технологическом плане это дает возможность заменить статические

замкнутые реакторы на более предпочтительные проточные, принципиально меньшего размера, более дешевые и безопасные. Так, компании “Hoffmann La Roche”, производящей витамины и другие фармацевтические препараты, удалось заменить при производстве полупродуктов витаминов статический реактор объемом 10 000 л на динамический сверхкритический реактор более высокой производительности с объемом всего 40 л.

Из полезных реакций в качестве примера приведем промышленный синтез бутанола-2, освоенный японской фирмой “Idemitsu Petrochemical”. Синтез осуществляется каталитически присоединением воды к бутену-2 непосредственно в сверхкритическом бутане:



В настоящее время фирма освоила крупномасштабное производство бутанола-2.

Сверхкритическая вода

Вода является уникальным для Земли и человечества растворителем по своей распространенности, экологической чистоте и практической безопасности при использовании в технологических процессах. Когда вода нагревается до критической точки (374⁰С, 218 атм.), она испытывает более сильные изменения, чем большинство других жидкостей. Вода превращается из полярной жидкости в практически неполярную среду. Это изменение происходит в достаточно широком температурном интервале. При 200⁰С плотность воды падает до 0.8 г/мл, и при критической температуре она становится смешиваемой как с органическими растворителями, так и с газами. Скорость диффузии возрастает, а ее окисляющая способность увеличивается сильнее, чем можно было бы ожидать только от повышения температуры.

Уместно вспомнить, что в природе существует громадный естественный сверхкритический реактор. Это земные недра, в которых вода находится в сверхкритических условиях (на глубине более 50 км) и активно идут химические процессы с участием СК - воды, приводящие к синтезу минералов – так называемые гидротермальные процессы. Технологические процессы гидротермального синтеза, то есть перекристаллизации или выращивания монокристаллов в условиях, моделирующих физико-химические процессы образования минералов в земных недрах, уже более 30 лет успешно используются в промышленности для синтеза многих соединений. В основе гидротермального синтеза лежит способность СК – воды и СК - водных растворов растворять вещества, практически нерастворимые в обычных условиях: силикаты, оксиды, сульфиды, фосфиды. Гидротермальными методами в специальных автоклавах получают такие важные монокристаллы, как $SiO_2, GeO_2, ZnO, AlPO_4, Al_2O_3$ и многие другие. Существенно, что гидротермальные процессы позволяют синтезировать крупные монокристаллы

исключительно высокого качества, как это, впрочем, часто реализуется в земных недрах.

В последние годы исследователи работают над использованием СК – воды для полного окисления органики (печь без выхлопа) – процесс, имеющий большие перспективы для разложения высокотоксичных отходов и химических ОВ. Процесс весьма эффективен, однако возникает (сложная) проблема коррозии металлических материалов реакторов.

4.3. Химия высоких энергий

Само понятие «химия высоких энергий» было сформулировано в шестидесятых годах 20 века. Оно появилось на основе обобщений достижений таких химических дисциплин как радиационная химия, фотохимия и плазмохимия. В дальнейшем круг дисциплин, охватываемых этим понятием, значительно расширился.

Внешний критерий принадлежности к химии высоких энергий

Какие же общие особенности процессов ХВЭ обусловили создание этой дисциплины? Начнем с самого простого внешнего критерия – во всех процессах ХВЭ наблюдается свечение (люминесценция электронновозбужденных состояний) и ионизация (появление ионов). Термодинамические расчеты показывают, что заметная степень возбуждения и тем более ионизации наблюдается только при температурах, существенно превышающих 1000К. Значит при $T < 1000K$ за счет равновесных процессов не происходит ни ионизации среды, ни люминесценции, следовательно, в тех случаях, которые мы относим к ХВЭ, ионизация и возбуждения происходят за счет неравновесных процессов. *Только для ХВЭ характерно наличие неравновесной стадии.*

Таким образом, предложенные выше критерии могут быть положены в основу отделения относительно низкотемпературных процессов ХВЭ от тепловых. В то же время для высокотемпературных тепловых процессов (температуры около 2000К и выше) критерий ни по люминесценции, ни по ионизации не годится.

Рассмотрим несколько примеров низкотемпературных процессов. Эбонитовая палочка при трении заряжается. Что такое трение? Это механическое воздействие, предмет механохимии. Следовательно, при механохимическом воздействии происходит ионизация, и механохимия с точки зрения выдвинутого выше критерия является разделом ХВЭ. В качестве другого примера возьмем люминофоры. После освещения (воздействие света) они некоторое время светятся. Значит при фотохимическом воздействии (освещении) в них возникают долгоживущие электронно-возбужденные состояния, следовательно, фотохимия также является разделом ХВЭ. Третий пример – электрохимия. Окислительно-восстановительные реакции в растворах - типично равновесные реакции. Электродные реакции частично являются

равновесными. Но большинство из них идут с перенапряжением и являются неравновесными. Электролюминесценция возникает при повышенных напряжениях на электродах. Следовательно, электродная электрохимия при высоких приложенных напряжениях относится к ХВЭ, а при низких – к равновесной химии. Рассмотрим горение. Высокотемпературное горение процесс, несомненно, равновесный, хотя свечение весьма интенсивно. Но некоторые процессы горения, например, горение фтора в водороде, используются при накачке лазеров, что говорит о сильной неравновесности таких систем. Следовательно, хотя бы частично, химия пламен относится к ХВЭ. В некоторых случаях, весьма редких, свечение при комнатной температуре может быть следствием равновесных процессов. Таково свечение люминола при его реакции с пероксидом водорода или свечение рекомбинации перекисных радикалов. Рассмотрим химию ультразвука. Уж на что малы ультразвуковые кванты, но люминесценция, называемая сонолюминесценцией (звуколюминесценцией), весьма яркая даже в случае одиночного долгоживущего кавитационного пузырька.

Таким образом, мы можем пройти по всем разделам «нетепловой» химии и отобрать те дисциплины, которые либо полностью основаны на неравновесных процессах (непосредственно относятся к ХВЭ), либо включают неравновесные стадии. Такой подход удобен для первичного отбора. В дальнейшем нужны, конечно, более весомые доказательства наличия неравновесной стадии.

Есть, правда, еще одно явление, сопровождающее многие процессы ХВЭ – звуковая эмиссия (следствие возникновения ударной волны). Она встречается достаточно часто, но пока нельзя утверждать, что звуковая эмиссия всегда сопровождает только процессы ХВЭ и не возникает в чисто тепловых процессах.

Энергетические агенты (факторы)

Теперь мы можем перейти к тем энергетическим действующим силам, которые вызывают процессы ХВЭ. Назовем их энергетическими факторами или энергетическими агентами. *Под ними мы понимаем либо частицы, обладающие большой кинетической или потенциальной энергией, существенно превосходящей тепловую, либо поля, способные произвести ионизацию вещества или создать высоковозбужденные молекулы (электронно – возбужденные).* Можно представить следующий перечень основных энергетических факторов (в круглых скобках, там где это возможно, приведены энергии, в квадратных скобках – главные механизмы взаимодействия этих факторов со средой).

1. Ускоренные ионы (энергия до 10 ГэВ), α -частицы (до 7МэВ), галактическое и солнечное космическое излучение (до 10^{19} эВ), осколки деления ядер (80-120 МэВ), ядра отдачи при радиоактивном распаде (до 2 МэВ) [неупругие соударения].

2. Ускоренные электроны (до 10 ГэВ), β - частицы (до 3 МэВ) [неупругие соударения].
3. Нейтроны (0-14 МэВ); [ядерные реакции для медленных нейтронов и неупругие соударения для быстрых нейтронов].
4. Позитрон, мюоны, пионы (несколько МэВ) [неупругие соударения].
5. Фотоны: γ -фотоны (≤ 3 МэВ) и рентгеновское излучение (энергия сверху не ограничена), жесткий ультрафиолет (6-120 эВ), синхротронное излучение (10-1000 эВ) [поглощение, неупругое рассеяние].
6. Ультрафиолет (3-6 эВ), видимый свет (1.67-3.1 эВ) [поглощение]
7. Когерентное оптическое излучение (0.1-3эВ) [одно- и многофотонное поглощение]
- 8 Электрический разряд (энергия ионов до МэВ) [Взаимодействие ионов и электронов с молекулами среды]
9. «Горячие атомы» (энергия до 1 МэВ) [Неупругие соударения]
10. Ионы и электронновозбужденные молекулы (энергия несколько эВ) [передача заряда, передача энергии]
11. Химически запасенная через дефекты структуры и примесные атомы энергия в твердом веществе (энергия несколько эВ) [передача энергии и заряда при растворении или фазовом переходе]
12. Атомы и молекулы со сверхзвуковыми скоростями (энергия несколько эВ) [неупругие соударения]
13. Электрическое поле (напряженность поля до 19 ГВ/см) [ускорение и торможение ионов и электронов, переориентация диполей и заряженных частиц, кумуляция энергии на электроне или ионе].
14. Магнитное поле (напряженность поля до Мэрстед/см) [переориентация спинов электронов и атомов].
15. Звуковое поле (энергия звуковых колебаний 10^{-6} - 10^{-3} эВ) [поглощение и неупругое рассеяние, кумуляция через образование кавитаций].
16. Механическая энергия, возникающая при сдвиге, ударе, изломе, растяжении, сжатии, скручивании, изгибе, трении (энергия механических колебаний составляет малые доли эВ) [поглощение и неупругое рассеяние, кумуляция, механизм которой неясен].
17. Инфракрасное излучение (энергия кванта 0.0006-1.7 эВ); радиоволны СВЧ (энергия кванта $2 \cdot 10^{-6}$ - $4 \cdot 10^{-4}$ эВ) и ВЧ (энергия кванта 10^{-8} - $2 \cdot 10^{-6}$ эВ) [многоквантовое поглощение, кумуляция].
18. Сверхбыстрая термическая реакция (энергия молекул порядка кТ) [неравновесное перераспределение энергии между молекулами среды, кумуляция].
19. Фазовый переход (энергия перехода от сотых до десятых долей эВ, но выше кТ) [неравновесное перераспределение энергии между молекулами среды, кумуляция].

Из вышеизложенного видно, что набор энергетических агентов достаточно широк. Конечно, порядок их расположения по энергетической шкале не очень строг.

Два класса процессов химии высоких энергий

Каждый вид энергетических факторов обладает отличными от других свойствами, но у них есть и общие особенности. Самая главная характеристика – величина энергии, передаваемой в единичном акте взаимодействия. Таблица энергетических факторов горизонтальной чертой разделена на две части. В верхней перечислены энергетические агенты, которые в единичном акте могут передать молекуле среды энергию, превышающую кТ (первые 9 энергетических агентов). В нижней части таблицы передаваемая в единичном акте энергия ниже или порядка кТ (последние 10 энергетических агентов). Химические процессы, вызываемые энергетическими агентами, расположенными в верхней части, относятся, безусловно, к ХВЭ. Что же касается процессов, вызываемых факторами, находящимися в нижней части списка, здесь возникает вопрос о том, как передается энергия, превышающая пороговую энергию процесса.

Поскольку все процессы ХВЭ происходят на тепловом фоне, рассмотрим схему, представленную на рис.8. На ней изображено максвелловское распределение молекул по кинетической энергии при некоторой температуре (сплошная линия). Пунктиром показано энергетическое возмущение системы в момент воздействия какого-либо энергетического агента. В правой части схемы энергия агента значительно превышает кТ, в левой – она существенно меньше кТ. Отсюда можно сделать вывод о существовании двух различных ветвей ХВЭ. Это действительно так, хотя с точки зрения выбранных нами критериев (ионизация, возбуждение) этого различия не видно. Тем не менее, в соответствии с приведенной схемой будем одну группу агентов называть высокоэнергетическими, вторую – низкоэнергетическими.

Взаимодействие энергетических агентов со средой

Важной характеристикой энергетического агента является способ его взаимодействия со средой. Способы весьма разнообразны, но их можно свести к нескольким основным группам: поглощение частиц молекулами и квантами (поглощаются, например, электромагнитные кванты, нейтроны, фононы), неупругое соударение с молекулами среды, в результате которого последние получают некоторую долю энергии, а энергетический агент рассеивается (атомы, нейтроны, ускоренные ионы, сверхзвуковые атомы, электромагнитные кванты, фононы). Особняком стоят электрическое и магнитное поля: в них заряженные и магнитные частицы ускоряются или тормозятся, деформируются. При этом среде передается энергия.

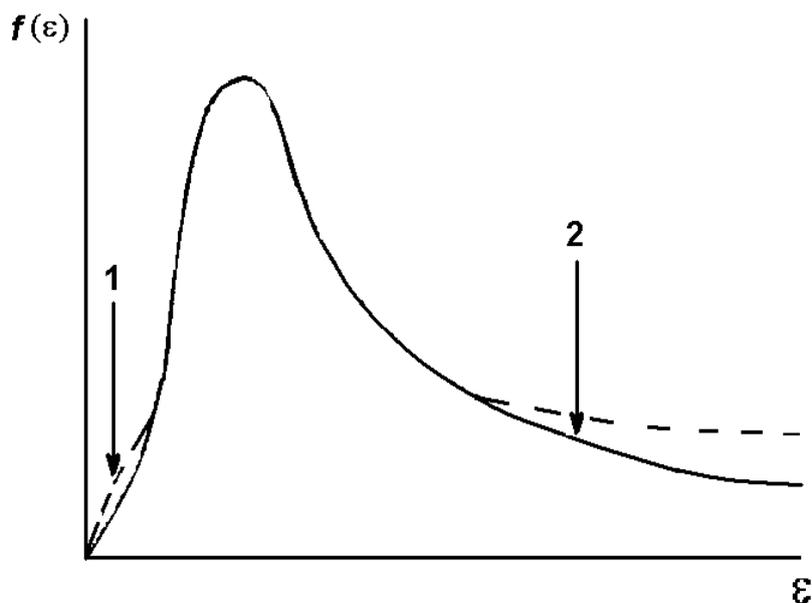


Рис.8. Два класса процессов химии высоких энергий.

Наконец, способ, характерный только для низкоэнергетических агентов – кумуляция энергии, т.е. передача энергии молекулам среды таким хитрым способом, когда малые порции энергии, передаваемые энергетическим агентом, концентрируются на одной молекуле и возникает электронно-возбужденная молекула или даже происходит ее ионизация (сколько нужно набрать фононов с энергией 10^{-5} эВ, чтобы создать одну электронно-возбужденную молекулу, обеспечивающую люминесценцию под действием ультразвука!). Все эти процессы рассматриваются в физике. Но процессы кумуляции энергии пока недостаточно исследованы.

Химические дисциплины, относящиеся к ХВЭ

Теперь можно перечислить химические дисциплины, попадающие под наше определение ХВЭ. Получающийся список разделим на две группы в соответствии с предложенным выше делением энергетических агентов. Отметим, что во вторую группу входят дисциплины, в которых процессы вызываются низкоэнергетическими агентами. Эти процессы при низких потоках энергии протекают при очень малом отклонении системы от равновесия и могут быть отнесены при этих условиях к обычной тепловой химии. Однако при превышении некоторого порога процессы становятся неравновесными и тогда они относятся к ХВЭ.

Перечислим химические дисциплины, входящие в упомянутые две группы процессов ХВЭ (в скобках указаны энергетические агенты, вызывающие изучаемые данной дисциплиной эффекты).

Первая группа:

- 1) радиационная химия (1-3,5);
- 2) фотохимия (6);
- 3) плазмохимия (1,2,8,10,13);
- 4) лазерная химия (7);
- 5) фотоэлектрохимия (6,13);
- 6) космохимия (1-3,5,6);
- 7) химия планетных атмосфер (1-3,5,6,8);
- 8) химия «новых» атомов (4);
- 9) некоторые разделы ядерной химии: химия ядер отдачи, химия ядерного легирования, химические последствия эффекта Оже, эффекта Мёссбауэра и т.п.
- 10) химические эффекты при получении ионных пучков и пучков атомов и молекул с энергией порядка 10эВ (13);
- 11) химические эффекты при энергетической накачке лазеров (1-3,5,8,18);
- 12) фоторадиационная химия (1-3,5-7);
- 13) химия процессов в плазменных ускорителях и МГД - генераторах (1,2,13,14);
- 14) химия электрического разряда в жидкостях и твердых телах (8);
- 15) химия «горячих» атомов (9);
- 16) химические эффекты в электронной (1), нейтронной (3), фотоэлектронной (2,5), рентгеновской (5) и лазерной (7) спектроскопии, наблюдаемые при длительном воздействии;
- 17) химические эффекты при ионной имплантации (1);
- 18) химические эффекты при ионной очистке поверхности (1,2,8);
- 19) химические эффекты при растворении активированных (содержащих дефекты структуры) твердых тел (11);
- 20) химические эффекты при термоэмиссии электронов и ионов – экзоелектронная и экзоионная эмиссия (11);

Вторая группа:

- 1) механохимия (16);
- 2) химия ультразвука – сонохимия (звукохимия) (15);
- 3) химия ударных волн (16);
- 4) химия взрыва, детонации (18);
- 5) химия пламен (18);
- 6) химические эффекты при фазовых превращениях, криохимия (19);
- 7) магнетохимия (14);
- 8) вулканохимия; химические эффекты при землетрясениях (11,16,18);
- 9) химические эффекты при высоких и сверхвысоких давлениях (16);
- 10) химические эффекты при диспергировании жидкостей (16);
- 11) химия молекулярных пучков (12);
- 12) химия сверхзвуковых пучков (12);

- 13) химия ИК - излучения (17);
- 14) химия ВЧ - и СВЧ - излучения (17);
- 15) электродная электрохимия (13).

Три стадии процессов химии высоких энергий

Процессы ХВЭ по временному признаку делятся на три стадии: физическую, физико-химическую и химическую. Физическая стадия – процесс взаимодействия энергетического агента со средой. Время ее протекания чрезвычайно мало. Так, взаимодействие электромагнитного кванта с молекулой происходит в течение аттосекунд (10^{-18} с), электрон с энергией 10 эВ проскакивает мимо молекулы за 10^{-16} с. Наблюдать такие процессы пока еще невозможно. Физико-химическая стадия также является неравновесной. Первичные активные частицы (дырки, свободные электроны, первичные возбужденные состояния, квазичастицы) теряют свою энергию (кинетическую и потенциальную) в локальной области и порождают вторичные активные частицы (радикалы, сольватированные электроны, вторичные возбужденные состояния, вторичные ионы). Пространственное распределение частиц в момент их образования неомогенное. Длительность этой стадии определяется не только характером энергетического агента (состав и пространственное распределение первичных активных частиц), но также характером и фазовым состоянием среды. В жидкой воде, например, облучаемой ускоренными электронами, эта стадия протекает за сотни наносекунд. Для этой стадии уже существуют методы наблюдения.

Кинетическая энергия быстро (десятки столкновений, происходящие за доли пикосекунд) принимает значения, соответствующие равновесным. Что же касается потенциальной энергии, запасенной в виде энергии ионизации и энергии электронного, колебательного и вращательного возбуждения, то она сохраняется намного дольше. Время жизни этих частиц определяется их собственными свойствами и пространственным распределением в среде. Таким образом, в течение этой стадии, примерно, за пикосекунду, все частицы приходят в состояние теплового равновесия со средой, но процессы в ней протекают и за более короткие времена. Например, образование гидратированного электрона в воде происходит примерно за 250 фемтосекунд. В большинстве жидких систем эта стадия заканчивается за микросекунду. В твердом теле, особенно в замороженном состоянии, эта стадия может продолжаться весьма долго. Замораживание системы задерживает процесс. На этом основан один из методов исследований в ХВЭ.

После этого начинается химическая стадия, уже определяемая свойствами самого вещества, на которое производится энергетическое воздействие. На этой стадии протекают «обычные» химические процессы тепловой химии. Все частицы уже находятся в тепловом равновесии со средой. Различие же состоит в том, что концентрация активных частиц второго, а иногда и последующих поколений (радикалов, сольватированных электронов, вторичных возбужденных состояний, вторичных ионов) на много порядков

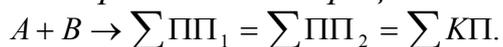
превышает равновесную концентрацию. В газовой фазе неомогенность распределения частиц в пространстве не проявляется, так что физико-химическая и химическая стадии становятся неразличимыми во времени.

Можно отобразить различие тепловых (равновесных) процессов и процессов ХВЭ следующими уравнениями:

для равновесных процессов



для неравновесных процессов ХВЭ



Здесь стрелка обозначает воздействие энергетического фактора, ПП₁, ПП₂ = промежуточные продукты первого и последующих поколений, а КП – конечные продукты. В фотохимии над стрелкой ставят значок $h\nu$, в сонохимии для обозначения воздействия звукового поля используют значок \rightarrow .

Горячие пятна

Все основные особенности процессов ХВЭ проявляются за короткие времена на физико-химической стадии. В силу высокой локальной концентрации энергии начальные процессы протекают в небольшой пространственной области, которую можно назвать «горячим пятном», выделяя из основного объема объекта, не подвергающегося действию энергетического агента. Геометрическая форма «горячих пятен» может быть разной. Так, для конденсированной фазы можно выделить следующие формы:

1) сферы (шпоры и бобы при действии ионизирующего излучения, зоны с неомогенным распределением зарядов при двухквантовом воздействии жесткого лазерного излучения);

2) цилиндры (в случае коротких треков замедляющихся электронов и треков ускоренных ионов);

3) клинья («тепловые клинья» в твердых телах при ядерных превращениях и при замедлении тяжелых ускоренных ионов, «тепловые клинья» при механическом ударе);

4) кратеры при механическом ударе;

5) микротрещины при механическом воздействии (удар, изгиб);

6) полые пузырьки (ультразвуковая и механическая кавитация, микроразряд на вентильных анодах, ионизация в пузырьковой камере, кипение, позитрониевые пузырьки);

7) полые цилиндры (треки осколков деления, разряд на цилиндрическом электроде, электрический разряд через диэлектрик);

8) плоскость (поверхность электрода под напряжением, поверхность скола, сдвига, разлома, поверхность ударной волны).

Даже в газовой фазе можно в некоторых случаях выделить образования типа «горячих пятен» (электрический канал при «оптическом пробое» в дуге, при искре, в молнии, схлопывающийся с громким звуком кавитационный пузырь при резкой остановке процесса горения газа или при взрыве, при превышении самолетом скорости звука, шаровая молния).

Стадия «горячих пятен» (физико-химическая) – наиболее интересная и непредсказуемая область ХВЭ.

В качестве «горячего пятна» можно было бы рассматривать отдельную молекулу, «накачанную» энергией – «горячую точку». Однако динамика поведения отдельной молекулы в условиях химической реакции – это предмет химической физики. Поэтому, например, процессы генерации ионов в масс-спектрометре, где используются и высокоэнергетические и низкоэнергетические агенты – это предмет химической физики.

Промежуточные частицы первого и второго поколений.

Ниже приведен перечень частиц, участвующих в процессах ХВЭ и имеющих избыточную потенциальную энергию. Частицы расположены примерно в порядке убывания потенциальной энергии:

- 1) сверхвозбужденные состояния; плазмоны;
- 2) возбужденные ионы; дырки;
- 3) молекулярные ионы (катион - радикалы);
- 4) электронно-возбужденные молекулы; экситоны и другие формы возбуждения в конденсированной среде;
- 5) осколочные ионы;
- 6) неионизирующие, невозбуждающие (надтепловые) электроны;
- 7) свободные атомы;
- 8) свободные радикалы;
- 9) кластеры в газовой фазе;
- 10) колебательно – возбужденные молекулы;
- 11) фононное поле в конденсированном состоянии;
- 12) тепловые электроны;
- 13) вращательно – возбужденные частицы.

Основные характеристики процессов ХВЭ.

Ниже приведены основные характеристики системы при использовании высокоэнергетического агента:

- 1) система открытая;
- 2) функция распределения энергии немасвелловская;
- 3) заселенность электронных уровней невольмановская;
- 4) характер переходов диабатический и адиабатический;

- 5) негетогенное первичное распределение энергии между молекулами;
- 6) высокая локальная плотность энергии;
- 7) сближение и перекрывание характеристических времен физических, физико-химических и химических процессов;
- 8) ведущая роль высокореакционноспособных частиц (электроны, ионы, возбужденные состояния, радикалы, квазичастицы в случае конденсированной фазы).
- 9) многоканальность процессов в реагирующей системе;
- 10) слабая зависимость эффекта от температуры (для случая малой энергии энергетического агента влияние температуры значительно, так что пункт 10 должен быть заменен на 10а);
- 10а) поток энергии на систему должен превышать некоторый порог, зависящий от вида подводимой энергии, ниже которого процесс протекает как обычный тепловой.

Последнее связано с тем, что малые кванты таких воздействий должны «объединиться на одной молекуле» (а не перераспределиться по молекулярным и межмолекулярным связям!), чтобы обеспечить появление высокоэнергетических состояний молекул (ионов и возбужденных состояний).

Можно рассматривать две достаточно независимые ветви ХВЭ – высокоэнергетическую и низкоэнергетическую, у которых на первой, физической, стадии взаимодействия энергетического агента с веществом различие весьма существенно. Из-за наличия порога при низкоэнергетическом агенте в систему должна локально вводиться достаточно высокая энергия, так что термин низкоэнергетическая относится не к общей введенной энергии (так, в случае ультразвука вводимая энергия должна быть порядка Вт/см³, чтобы вызвать процесс, относящийся к ХВЭ), а к характеристике энергетического агента.

Понятие энергетического выхода

В тепловой химии наблюдаемый эффект превращения вещества характеризуется величиной выхода химической реакции, т.е. степенью превращения вещества (%) по наблюдаемому каналу. Таким образом, в тепловой химии характеристикой процесса является массовый выход вещества. В ХВЭ химический процесс редко доводится до полного превращения вещества, поэтому массовый выход получаемого продукта не является удобной единицей сравнения процессов. Поскольку процессы ХВЭ происходят за счет действия энергетического агента, оказалось удобным производить сравнение разных процессов через энергетический выход превращения веществ. *Энергетический выход – число превратившихся (распавшихся, образовавшихся, видоизменившихся) молекул или других частиц (ионов, радикалов, возбужденных частиц и т.п.) на 100 эВ поглощенной энергии.* Почему в качестве единицы энергии выбран электроновольт, единица, не вошедшая в систему СИ, хотя и не запрещенная для использования в ряде разделов физики и химии? Да потому, что она наиболее удобна для тех характеристик молекул и

промежуточных частиц, которые важны для ХВЭ (потенциалы ионизации, возбуждения, энергии связи). Для них используются именно электроновольты. Отнесение к 100 эВ используют для того, чтобы наиболее часто встречающийся порядок величин выходов составлял единицы (это удобнее). Величина энергетического выхода обозначается прописной латинской буквой G. Величины энергетических выходов могут составлять от миллионной доли (превращения в твердых телах) до миллионов (цепные процессы).

Химия высоких энергий в природе

Несколько слов нужно уделить химии высоких энергий в природе. В ней активно действуют сразу несколько энергетических факторов. Наш основной источник энергии – Солнце. Оно посылает мощный поток солнечных лучей, солнечное космическое излучение и солнечный ветер. Общий поток энергии от Солнца, обеспечивающий жизнь на земле, составляет 0.136 Вт/см^2 , а суммарная переносимая на Землю энергия составляет $2 \cdot 10^{11} \text{ МВт}$. Такого потока энергии достаточно, чтобы обеспечить жизнь от Южного полюса до Северного. Жесткая компонента солнечного излучения (ионизирующая) задерживается в ионосфере и в озоновом слое нижней атмосферы (жесткий ультрафиолет). Мягкий ультрафиолет и видимый свет обеспечивают не только тепло на поверхности Земли, но и существование флоры за счет усвоения хлорофиллом красной компоненты солнечного света. Этот процесс обеспечивает планету кислородом и убирает «лишний» углекислый газ. Ну, раз обеспечена флора, обеспечена и фауна.

Галактические (ГКИ) и солнечное (СКИ) космические излучения представляют собой преимущественно ядра атомов водорода с небольшой примесью ядер других элементов. Частицы ГКИ имеют гигантскую энергию (до 10^{10} ГэВ), так что с легкостью пронзают всю атмосферу и даже толстый слой Земли. Но это излучение слабое ($4 \text{ частицы/см}^2\text{с}$), так что от ГКИ могут возникнуть только тонкие эффекты. СКИ имеет меньшую энергию, чем ГКИ, и полностью поглощается атмосферой Земли вместе с солнечным ветром, возникающим от вспышек на Солнце. Суммарная доза ионизирующего излучения на поверхности Земли за счет ГКИ и природной радиоактивности составляет 0.1 рад/год или 10^{-5} Дж/год . Это та доза, в условиях постоянного действия которой развилась жизнь на Земле. Но есть еще одна зона вокруг земли – радиационные пояса. Они находятся в плоскости эклиптики на расстоянии порядка тысячи километров. Эта зона содержит электроны с энергией $0.04 - 1.00 \text{ МэВ}$ и протоны с энергией $10-700 \text{ МэВ}$, движущиеся по круговым орбитам. Эта зона недоступна для человека, поэтому полеты в околоземном пространстве в настоящее время возможны только на низких земных орбитах (до 500 км). Есть еще один важный энергетический фактор в атмосфере – микрометеориты. Они бомбардируют поверхность космических аппаратов, разрушая ее.

По всеобщему мнению, ионизирующее излучение вместе с ультрафиолетом и электрическим разрядом – один из факторов, приведших к

возникновению жизни на Земле. Очень простые опыты показывают, что при воздействии любого из этих факторов на водный раствор аммиака, воздуха, сероводорода или их газовую смесь всегда возникают не только аминокислоты, но и более сложные биологически важные вещества типа пептидов. Более того, проникающее ионизирующее излучение и ультрафиолет являются мутагенным фактором, т.е. фактором, вызывающим наряду с некоторыми химическими веществами, появление новых видов растений и животных.

4.3.1. Сонохимия

Сонохимия занимается изучением взаимодействия мощных акустических волн с веществом и возникающих при этом химических и физико-химических эффектов.

Акустические колебания с частотой выше 20кГц условно называют ультразвуковыми, а ниже 15 Гц – гипозвуковыми. Между ними лежат звуковые колебания. Колебания с частотой выше 1гГц относят к гиперзвуковым. Однако в сонохимии последние из них не применяются.

Одна из основных задач сонохимии - исследование химических реакций, инициируемых звуковым полем. Акустические колебания могут ускорять некоторые химические реакции за счет:

- эмульгирования некоторых жидких компонентов;
- диспергирования твердых компонентов реакции или катализаторов;
- дегазации, предотвращения осаждения или коагуляции продуктов реакции;
- интенсивного перемешивания и т.д.

Действие ультразвука, например, на катализаторы нельзя свести только к тривиальному диспергированию. При определенных условиях обнаруживается повышение активности катализаторов; природа этих эффектов пока недостаточно ясна.

В 1927г Ричардс и Лумис обнаружили, что под воздействием ультразвука в водном растворе йодида выделяется молекулярный йод. В 1933г Бойте показал, что при действии ультразвука на воду, в которой растворен азот, образуется азотистая кислота и аммиак. Маргулисом, Сокольской и Эльпинером (1964г) были осуществлены идущие по цепному механизму сонохимические реакции стереоизомеризации малеиновой кислоты и её эфиров в фумаровую кислоту.

Классификация сонохимических реакций

Принято выделять два типа сонохимических реакций. К первому типу относятся реакции, которые ускоряются в ультразвуковом поле, но могут протекать и при его отсутствии, хотя и с меньшей скоростью.

К этой группе эффектов можно отнести ускорение гидролиза диметилсульфата и персульфата калия, разложение диазосоединений, ускорение эмульсионной полимеризации, окисление альдегидов, изменение активности катализаторов, например, катализаторов Циглера в процессе полимеризации.

Ко второй группе эффектов относятся реакции, которые вне звукового поля не протекают совсем. Реакции этого типа в зависимости от механизма первичных и вторичных элементарных процессов, можно разделить на следующие шесть классов:

1) окислительно-восстановительные реакции, которые идут в жидкой фазе между растворенными веществами и продуктами ультразвукового расщепления воды, возникающими в кавитационных пузырьках и переходящими в раствор после схлопывания пузырьков;

2) реакциями между растворенными газами и веществами с высокой упругостью пара внутри кавитационных пузырьков (эти реакции не могут осуществляться в растворе при воздействии радикальных продуктов расщепления воды);

3) цепные реакции в растворе, которые индуцируются не радикальными продуктами расщепления, а каким-либо другим веществом, присутствующим в системе и расщепляющимся в кавитационной полости;

4) реакции с участием макромолекул, например, деструкция молекул полимера и инициирование его полимеризации, которые могут идти и при отсутствии кавитации. В этом случае значительную роль могут играть высокие градиенты скоростей и ускорения, возникающие под действием ультразвука, микропотоки;

5) инициирование взрыва жидких или твердых взрывчатых веществ. Для этих процессов весьма важно возникновение ударных волн и высоких температур при схлопывании кавитационных пузырьков, а также возможных кумулятивных струй;

б) сонохимические реакции в неводных средах. Примерами таких реакций может служить отщепление хлора от тетрахлорида углерода под действием ультразвука. Ультразвуковые волны в неводных средах иницируют многие реакции с участием кремнийорганических соединений.

Алкилсилоксаны взаимодействуют в ультразвуковом поле с хлористым тиониллом:



Например, если $R - CH_3$, то за два часа воздействия ультразвука образуется 27.5% $(CH_3)_3SiCl$.

Хлорсиланы под действием ультразвука реагируют с литием. При этом получают по общей схеме дисиланы с высоким выходом:



Указанные процессы используются в технологии синтеза полупроводниковых материалов.

Кавитация

Инициирование большинства сонохимических реакций в водном растворе обусловлено возникновением кавитации.

Можно сказать, что сонохимические реакции протекают в микрореакторах – кавитациях, в которых химические эффекты хотя и специфичны, но во многом подобны тем, которые вызываются низкотемпературной плазмой и ударными волнами.

Кавитация это нарушение сплошности жидкости, связанное с образованием, ростом, осциллированием и схлопыванием парогазовых пузырьков в жидкости. *Необходимо отметить, что сплошность среды нарушается только при достижении некоторой пороговой частоты звуковых колебаний.*

Термин (кавитация) был введен около 1894г британским инженером Р. Фрудом. Если давление в какой-либо точке жидкости становится равным давлению её насыщенного пара, то жидкость в этом месте испаряется и образуется паровой пузырёк. Хорошо известным примером служит кипение воды. При нагревании давление насыщенного пара воды возрастает и при температуре кипения становится равным давлению окружающей среды (внешнему давлению). При этом в жидкости появляются пузырьки, начинается кипение.

Естественно, что паровые пузырьки в жидкости легче образуются при пониженном давлении. *Когда внешнее давление становится больше давления насыщенного пара жидкости, пузырек схлопывается.* Такое схлопывание пузырьков создает шум, вызывает вибрацию и повреждение конструкций, неблагоприятно отражается на работе машин и механизмов. Местное понижение давления в жидкости происходит при быстром относительном движении тела в жидкости.

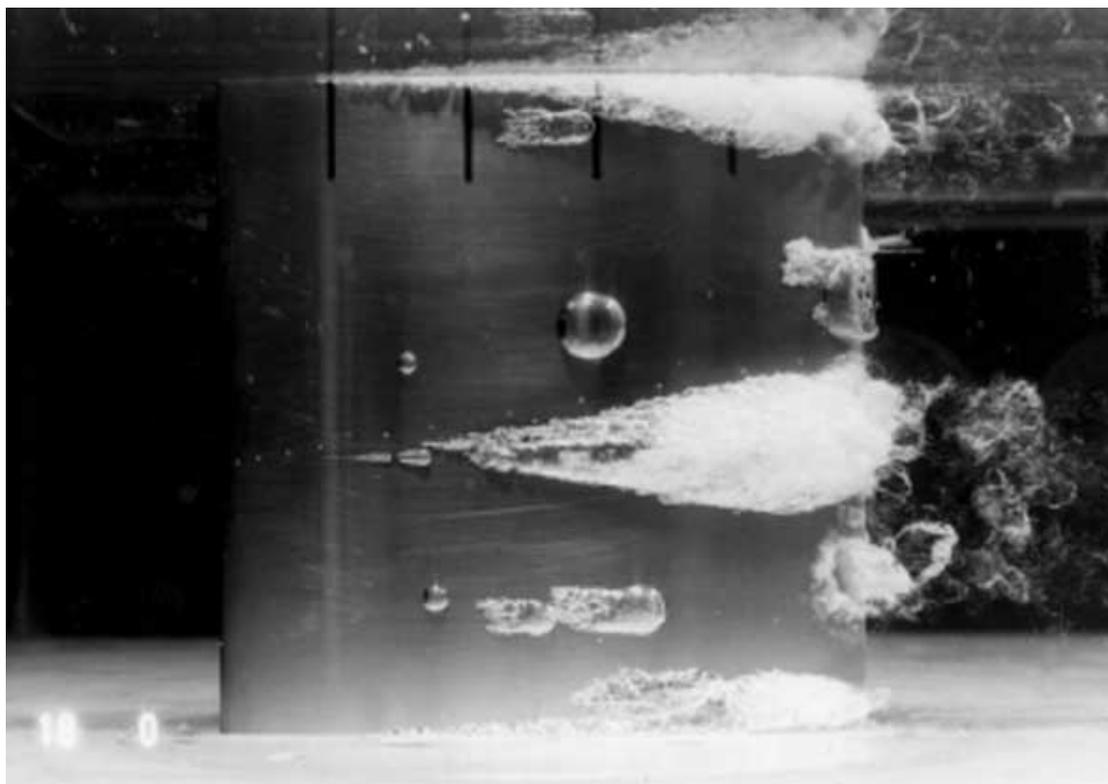


Рис.9. Кавитация на неподвижном подводном крыле.

На рис.9 представлена кавитация на неподвижном подводном крыле, снятая в высокоскоростной гидродинамической трубе.

Очевидно, что только часть энергии ультразвуковых волн, распространяющихся в жидкости, расходуется на образование кавитационных пузырьков. *Остальная энергия идет на возникновение микропотоков, нагревание жидкости, образование фонтана и распыление жидкости.*

Энергия схлопывающихся пузырьков расходуется на излучение ударных волн, на локальный нагрев газа, содержащегося в сжимающихся кавитационных полостях, на образование свободных радикалов, а также на создание шума. Чем к более дальнему правому краю цепочки относится энергетический выход реакции, тем больше можно извлечь данных о природе первичных элементарных актов.

В настоящее время количественно учесть вклад каждого из этих компонентов в процесс образования радикальных продуктов расщепления воды не представляется возможным. Но необходимость оценки энергетического выхода ультразвуковых реакций назрела давно.

Для оценки химической активности ультразвукового поля Розенберг ввел понятие химикоакустического КПД ($\eta_{\text{ХА}}$) как произведения степени кавитационного использования акустической энергии α на коэффициент химической активности кавитации χ .

Кавитационный коэффициент

Явление кавитации совершенно одинаково как для потока, обтекающего неподвижное тело, так и для среды, в которой движется тело. В обоих случаях важны лишь относительная скорость и абсолютное давление. Соотношение между давлением и скоростью, при которых происходит кавитация, определяется безразмерным коэффициентом σ , который называется кавитационным коэффициентом (числом кавитации) и определяется выражением

$$\sigma = \frac{p_0 - p_v}{(1/2)\rho v_0^2}.$$

Здесь p_v - давление насыщенного пара жидкости при данной температуре.

Для понимания сонохимии важна сонолюминесценция – генерация света при схлопывании кавитационных пузырьков. Главную роль в генерации играет горячая плазма с температурой, достигающей по теоретическим оценкам 25000К. Более того, имеются идеи, что температура плазмы в пузырьках может достигать 15млн.К.

Недавние исследования схлопывания кавитации с временным разрешением порядка 100пс (считается, что схлопывание занимает около 100пс) обнаружили, что ударная волна, рожденная схлопыванием, движется со скоростью в 4 раза большей скорости звука. Этот результат не отвечает на вопрос о температуре плазмы, но намечает пути решения этой проблемы.

Сонохимия рассматривается как новое средство в синтетической химии. Для примера можно указать сонохимический синтез нанофазного аморфного железа или Fe_3O_4 при облучении ультразвуком $Fe(CO)_5$ в магнитном поле. Эта технология позволяет получать удлиненные наночастицы и контролировать их магнитную анизотропию. Это может иметь значение для разработки носителей магнитной памяти и наноэлектронных устройств.

Применение ультразвуковых устройств

Ультразвуковая очистка

Важной технологической проблемой является очистка поверхностей металла, стекла, керамики от жировых пленок и других видов загрязнений. Там, где слишком трудоёмка ручная очистка или необходима особая степень чистоты, применяется ультразвук. В кавитирующую омывающую жидкость вводится мощное ультразвуковое излучение с частотой до 10^6 Гц. Схлопывающиеся кавитационные пузырьки срывают с обрабатываемой поверхности частицы загрязнения. В промышленности используют много различных ультразвуковых устройств для очистки поверхности кварцевых кристаллов и оптического стекла, малых прецизионных шарикоподшипников, снятия заусенец с малогабаритных деталей.

То, что ультразвук активно воздействует на биологические объекты (например, убивает бактерии), известно уже десятки лет. Ультразвуковые стерилизаторы медицинских инструментов применяют в больницах и клиниках. Широко используется для различных диагностических целей ультразвуковое зондирование (УЗИ). Широко используется ультразвук для лечения люмбаго, миалгии и контузий.

4.3.2. Процессы переноса и преобразования энергии при механохимических воздействиях

Введение

Ниже мы рассмотрим основные закономерности переноса и преобразования энергии при интенсивных механических воздействиях, прежде всего на твердые тела. Иногда при самом определении предмета механохимии ограничиваются процессами с участием только твердых тел. Исследований, касающихся поведения при подобных воздействиях коллоидных систем, волокнистых материалов и других подобных им полимерных систем, гораздо меньше. Однако, по-видимому, основные закономерности механохимических воздействий в этих системах должны быть качественно близки. На этих вопросах мы также остановимся.

Механохимия имеет свои закономерности и развивается как самостоятельное направление физической химии.

В основе механохимических процессов, реализующихся в специально разработанной для этих целей измельчительной аппаратуре повышенной мощности, лежат физические явления, возникающие при воздействии на обрабатываемые материалы высоких давлений со сдвигом или ударных нагрузок.

При этом целесообразно сразу же различать непосредственное воздействие на твердое тело и на жидкие системы, к которым можно, например, отнести гели и растворы полимеров. В случае жидких систем статические сдвиговые напряжения не существуют. Они существуют только при наличии течения, причем напряжение сдвига является функцией скорости сдвига, в общем случае – функцией нелинейной. В этих двух случаях – механохимического воздействия на твердые тела и на растворы полимеров и гели – мы имеем дело с явно различными механизмами преобразования механической энергии в химическую. Если в первом случае можно полагать, что ударная или сдвиговая нагрузка достаточно непосредственно приводит к возникновению напряженных состояний в твердом теле, влияя на химические связи в нем, то во втором случае речь идет о первоначальном преобразовании исходной

механической энергии в кинетическую энергию движущихся слоев жидкости. Уже на втором этапе межмолекулярные взаимодействия вызывают возбуждение внутренних состояний макромолекул и последующие химические превращения.

В случае твердых тел результатом действия ударных или сдвиговых нагрузок является образование структурных и химических дефектов в объеме и на поверхности твердых тел, что принципиально отличает эти процессы от процессов диспергирования, в которых основную роль играет образование поверхности.

Таким образом, механическая активация твердых тел в измельчительных аппаратах — это удобный в технологическом отношении прием, позволяющий реализовать импульсный подвод механической энергии к обрабатываемым веществам. Такой подвод энергии обеспечивает реализацию условий, которые положительно отличают этот метод от метода воздействия на твердые тела высоких статических давлений или температур. Процесс дефектообразования, происходящий при этом, усиливается при переходе от хрупкого разрушения к стадии пластического течения твердых частиц материала.

Отсутствие корреляции термических и механохимических процессов в рядах однопольных соединений свидетельствует о несводимости механохимических процессов к тепловым процессам. При механической активации включаются специфические механизмы. Так, возникновение локальных разогревов может быть не только результатом трения частиц¹, но как установлено при исследовании инициирования взрывчатых веществ ударом, и результатом неоднородной пластической деформации по объему твердых тел. В этом случае на первый план выступают механические свойства твердых тел. И действительно, в ряде случаев имеется корреляция механохимических эффектов с механическими свойствами. Реализация некоторых полиморфных превращений также может быть объяснена вызванными механической энергией перемещениями: трансляционными смещениями решетки, образованием дефектов упаковки, двойников и т. д.

В силу действия механических факторов происходит изменение расстояний между ионами кристаллической решетки, смещение или переход их в другие положения, что приводит к возбуждению электронной подсистемы, изменению прочности химических связей от возникновения «напряженных» или деформированных связей до полного их разрыва. Содержащие такие дефекты вещества или их смеси находятся в метастабильном состоянии, из которого они самопроизвольно или под каким-либо воздействием (нагревание, облучение и т. д.) могут перейти в стабильное состояние.

Так, на примере оксидов переходных металлов показано, что механическая активация приводит к их диссоциации с образованием нестехиометрических соединений, имеющих недостаток кислорода. Эти соединения в дальнейшем упорядочиваются по механизму

¹ Отметим, что теоретическое рассмотрение трения при всей кажущейся простоте процесса, совсем не просто и на основе первых принципов до сих пор не может быть выполнено.

кристаллографического сдвига. Напротив, в соединениях, уже содержащих в исходных структурах упорядоченные дефекты (например, вакансии ионов железа в FeS), под влиянием механических активаций происходит их разупорядочение с образованием статистически распределенных дефектов и их ассоциаций.

Существование электронных возбуждений при разрушении кристаллов дает возможность воздействовать на них путем введения добавок, обладающих донорными или акцепторными свойствами по отношению к электрону, и тем самым влиять на последующие механохимические эффекты.

Возникновение под влиянием механической активации различных активных состояний, ускорение процессов массопереноса обеспечивают эффективное протекание гетерогенных механохимических реакций в момент механической обработки. Однако закономерности, которым подчиняются эти реакции, не одинаковы для всех типов реакций. Так, из экспериментальных данных следует, что скорости реакций в системах твердое тело — газ, твердое тело — жидкость определяются скоростью образования активных поверхностных центров, которая пропорциональна скорости образования поверхности в момент диспергирования.

В твердофазных реакциях наряду с образованием активных центров большое значение имеют пластические свойства веществ и скорость реакции определяется в основном пластической деформацией твердых частиц, которая находится в прямой зависимости от энергии единичного механического воздействия.

Наиболее обоснованными следующие возможные направления применения механических методов активации в химических процессах следует считать:

1. Проведение различного рода гетерогенных реакций. Осуществление реакции в момент механической активации приводит к качественно новым эффектам, облегчающим протекание химического взаимодействия. Особенно это важно для реакций в многокомпонентных системах, в которых тройные (и более) контакты между частицами в условиях нагревания маловероятны.

2. Превращения твердых кристаллических тел в новые полиморфные или политипные модификации, обладающие иными, чем исходные структуры, свойствами. Особенно перспективно получение таких модификаций в тех случаях, когда новая модификация обладает повышенной реакционной способностью и получить ее другими способами (например, термической активацией) трудно.

3. Получение разупорядоченных аморфных твердых тел, содержащих структурные и стехиометрические дефекты, с целью повышения их реакционной способности и приобретения ими новых свойств. Практически это может позволить решить многие важные задачи переработки минерального сырья методами гидрометаллургии, так как аморфные вещества легче перенести в растворимые формы, чем кристаллические. Такие структуры перспективны в катализе, неорганическом синтезе, материаловедении.

Объектом механохимии являются исследования, направленные на выяснение вопроса: каким образом механическая энергия переходит в химическую энергию. Переходит ли сначала механическая энергия в другие формы (тепло, свет и т. д.) и только затем в химическую энергию или имеет место непосредственный переход из механической энергии в химическую?

Современное состояние исследований (общие вопросы)

Закончился почти столетний период становления механохимии как самостоятельной области знаний, когда накапливались в основном результаты качественных наблюдений различных эффектов. Сейчас уже никто не сомневается в том, что при механических воздействиях упругая энергия не мгновенно и не бесследно превращается в джоулево тепло.

Доказано, что при деформировании и разрушении твердых тел в первую очередь возникают различные богатые энергией промежуточные состояния, при дальнейшем распаде которых и выделяется значительная часть теплоты. Другими словами, между работой и теплотой существует так называемый «черный ящик»; при этом, если подводить к нему энергию быстрее, чем она будет превращаться в теплоту, то можно реализовать различные и неожиданные химические превращения.

В «черном ящике» могут находиться колебательно - и электронно – возбужденные связи, электроны и ионы, метастабильные атомные структуры и другие промежуточные состояния.

Превращения упругой энергии в твердых телах

Приведенная схема иллюстрирует основные пути возникновения и превращения активных неравновесных состояний, возникающих при механических воздействиях на твердые тела. Каждому из каналов превращения энергии соответствуют свои определенные носители избыточной энергии с конкретной электронной структурой, химическим строением, реакционной способностью и механизмами релаксации. Каждое состояние характеризуется определенным энергетическим выходом и временем жизни. Рассмотрим более подробно данную схему.

Деформированные межатомные связи

Деформированные ковалентные связи наблюдаются методом инфракрасной спектроскопии, а величину деформации рассчитывают по сдвигу максимума полосы поглощения. В металлах и ряде других кристаллов усредненную величину деформации решетки рассчитывают по форме линии в рентгеновских спектрах.

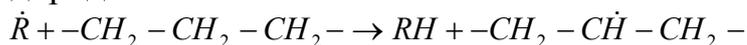
Деформированная связь и ее реакционная способность давно находятся в поле зрения теоретиков и экспериментаторов. При построении кинетической теории прочности твердых тел основное внимание было сосредоточено на реакциях распада упруго напряженных связей. Воздействие напряжения на константу скорости k этой реакции рассчитывали по уравнению Эйринга – Козмана

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a - \sigma V^\ddagger}{RT}\right).$$

Здесь k_0, E_a - предэкспоненциальный множитель и энергия активации термического распада, σ, V^\ddagger - напряжение и активационный объем, произведение которых дает работу, производимую упругими напряжениями в акте реакции.

При записи этого уравнения подразумевается, что действующие напряжения облегчают переход через энергетический барьер, но не влияют на его высоту. Это приближение, по-видимому, справедливо при растяжении связей в области линейной упругости. При значительных деформациях можно ожидать отклонения от линейного соотношения энергий. Согласно результатам квантовохимических расчетов, близкая к предразрывной деформация связей $C-C$ в цепочке $\sim CH_2 - CH_2 - CH_2 \sim$ снижает потенциал ионизации углеводородных фрагментов почти в два раза.

В реакциях замещения реакционную способность деформированных фрагментов органических молекул характеризуют величиной и знаком коэффициента чувствительности к напряжениям. Величина его показывает, во сколько раз изменится константа скорости при растяжении или сжатии фрагмента молекулы. Так, например, константа скорости реакции передачи атома водорода



связана с энергией деформации скелета связей $-C-C-C-$ соотношением

$$\ln \frac{k(\varepsilon)}{k(\varepsilon = 0)} = \alpha \frac{\Delta E^{0.5}}{RT},$$

где k - константы скорости реакции в деформированном $k(\varepsilon)$ и недеформированном $k(\varepsilon = 0)$ фрагментах, ΔE - энергия деформации, α - эмпирическая константа, величина которой зависит от природы акцептора атома водорода.

Последнее соотношение справедливо при небольших деформациях. Предполагают, что сильно деформированные связи $Si-O-Si-$ на поверхности трения SiO_2 по своей реакционной способности сходны с радикальными парами $\equiv Si^* \dots O-Si \equiv$. Пока это лишь гипотеза, высказанная на основании анализа кинетики реакции диоксида кремния с водородом, оксидом углерода и другими молекулами. Первые квантовохимические расчеты реакций замещения с участием деформированных связей выполнены несколько лет назад. Можно

надеяться, что в ближайшее время благодаря развитию вычислительной техники и программного обеспечения окажутся возможными более глубокие исследования деформированных фрагментов молекул и их реакционной способности.

Колебательно-возбужденные состояния

Несколько десятилетий тому назад была распространена точка зрения, что при ударе или трении возникают области с повышенной температурой – горячие зоны (“hot spots”). С существованием таких зон связывали инициирование химических реакций.

Дискуссия о возможности значительного повышения температуры в устье трещины или на поверхности трения до сих пор не закончилась. Упоминания о hot “spots” можно найти и в современной литературе. Выполненные отдельными авторами расчеты локальной температуры подразумевают, что скорость выделения джоулева тепла много больше скорости теплоотвода. Однако реальная ситуация далека от столь упрощенной модели. Обычно действует несколько каналов релаксации. Один из них – релаксация нарушенной атомной структуры – заведомо медленный процесс, и поэтому превращения энергии растянуты во времени.

Судя по косвенным признакам, очаги с высокой температурой существуют лишь в экстремальных условиях. К ним относится, например, момент схлопывания кавитационных пузырьков при поглощении ультразвука в жидкости. Для этого случая не только строго рассчитана кинетика поглощения и превращений энергии по различным каналам, но и измерены спектры излучения, подтверждающие существование “hot spots” с температурой до нескольких тысяч градусов.

Первые прямые спектральные измерения, раскрывающие состояние твердого материала в момент разрушения, выполнены для полиметилметакрилата. В спектрах инфракрасного излучения, которые измерены через интервалы 10, 20 и 30 мкс после зарождения трещины, узкие линии на фоне пологого максимума теплового излучения, соответствуют колебательно возбужденным состояниям. Время жизни этих состояний мало, а основной химический механизм их гибели – это мономолекулярная изомеризация и распад, сопровождающийся выбросом осколков молекул; бимолекулярные реакции с участием «горячих» фрагментов разорванных молекул не наблюдались.

Распад горячих фрагментов экспериментально наблюдали неоднократно. Сейчас динамику возникновения, миграции и распада возбуждений при разрыве линейных цепочек атомов исследуют методами молекулярной динамики или квантовой химии.

Для химических превращений высоковозбужденных состояний (распад, перенос электрона, изомеризация и др.) необходимо, чтобы уровень энергии возбужденного состояния был близок к области пересечения потенциальных кривых, соответствующих исходному и конечному состояниям фрагмента

молекулы или иона. Например, при расколе ионного кристалла LiF в газовую фазу выбрасываются атомы фтора. Для того чтобы анион F^- покинул кристалл, он должен потерять электрон: нейтральный атом фтора в отличие от аниона не удерживается на поверхности силами электростатического взаимодействия. Одна из гипотез, выдвинутых для объяснения эмиссии атомов фтора, заключается в следующем. Расчеты показывают, что перенос электрона по схеме



возможен, если амплитуда колебаний иона F^- , которые возбуждаются сразу после разрыва связей в устье трещины, превысит 0.75 величины параметра решетки. Удаление от поверхности на это расстояние эквивалентно разрыву связи. *В ионных кристаллах энергетически более выгоден распад на нейтральные атомы, а не на ионы.*

Предполагают, что таким же образом можно объяснить выброс атомов водорода при механической деструкции карбоцепных полимеров и метана при деструкции полидиметилсилоксана. По-видимому, в этих полимерах после разрыва цепи амплитуда колебаний атомов такова, что в момент сближения расстояние между ними сокращается настолько, что становятся возможны перегруппировки атомов по схемам:



и



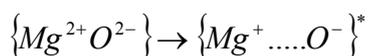
Электронное возбуждение и ионизация

Все последствия электронного возбуждения и ионизации обычно объединяют в группу механоэмиссионных явлений. К ним относятся люминесценция, статическая электризация, эмиссия электронов и другие эффекты, связанные как с возникновением единичных электрически заряженных центров, так и с действием электрических полей (статическая электризация).

Механическое возбуждение электронной подсистемы обнаружено в кристаллах с различными типами межатомных связей. Ниже приведены примеры таких процессов в металлической меди и оксиде магния.

В спектре механолюминесценции меди линии 2.14 и 1.70-1.72 эВ соответствуют переходам электронов с поверхностных электронных состояний к дыркам в вершине d - полосы меди. Дырки в d - полосе локализованы на ядрах дислокаций, а рекомбинация электрон – дырка, сопровождающаяся испусканием кванта света, вызвана выходом дислокаций на поверхность во время пластической деформации образца.

В оксиде магния электронное возбуждение с переходом электрона через запрещенную полосу можно представить как химическую реакцию переноса электрона с аниона на катион.



Исходному и возбужденному состояниям соответствуют различные расстояния между ионами. В том случае, когда возбуждение вызвано поглощением квантов УФ - света, время жизни экситонов $\{Mg^+ \dots O^-\}^*$ мало, так как необходимое изменение межионного расстояния сдерживается жесткой кристаллической матрицей.

Этот же переход при трении вызван деформацией поверхности, которая увеличивает межионные расстояния до значений, соответствующих структуре $\{Mg^+ \dots O^-\}$, а перенос электрона завершает стабилизацию этого нового состояния. При комнатной температуре ($T \sim 0.1 T_{пл}$) термическая релаксация деформированной поверхности заторможена, и долгоживущие квазиэкситонные состояния $\{Mg^+ \dots O^-\}$ можно хранить и исследовать методами спектроскопии, адсорбции и ЭПР.

С химической точки зрения структуры $\{Mg^+ \dots O^-\}$ следует воспринимать как радикальные пары, в которых ион – радикал кислорода является одной из самых активных частиц в химии. В этом случае поверхность трения отличается высокой реакционной способностью. С образованием квазиэкситонных состояний связан эффект механической активации поверхности многих оксидов.

Таким образом, электронное возбуждение может быть вызвано не только поглощением квантов излучения, но и деформацией, которая создает благоприятные для переноса электрона конфигурации атомов или ионов.

Существуют и другие механизмы возникновения электрически заряженных центров и электрических полей при разрушении, деформировании и трении кристаллов. Один из них связан с разделением зарядов двойного электрического слоя при нарушении контакта между твердыми поверхностями. При разрушении и пластической деформации происходит разделение зарядов между ядром дислокации и компенсирующей его «шубой» – противоположно заряженных точечных дефектов. Когда движущиеся дислокации выходят на поверхность, «шуба» остается в объеме кристалла. Поэтому рост трещины, как и трение поверхностей, является источником самых различных электрофизических эффектов.

Разрывы и перегруппировки межатомных связей

Механические свойства веществ достаточно полно описаны в литературе, и такие константы, как модуль и предел упругости, прочность, твердость и т.д., можно найти в справочниках. В то же время количественные данные, характеризующие устойчивость различных веществ к механическим нагрузкам, не столь обширны, и исследования кинетики и механизмов механической деструкции неизменно привлекают к себе внимание.

Действительно, разрушение невозможно без разрыва межатомных связей и поэтому оно остается по сути своей химическим актом. Поэтому в механохимии разрушение полимеров, молекулярных кристаллов,

неорганических соединений и металлов рассматривается как процесс деструкции, при анализе которого необходимо учитывать природу связей и химическое строение соответствующих веществ.

Примеров химической деструкции простых и сложных веществ при разрушении и деформировании можно привести много.

Классическим стал пример механической деструкции полимеров, в которых разрушается не только надмолекулярная структура, но и рвутся макромолекулы. Образующиеся на концах разорванной цепи свободные радикалы регистрируют и исследуют методом ЭПР. Они обнаружены при разрушении и деформировании полимеров различного строения – от полиэтилена до ДНК. Для того, чтобы зарегистрировать первичные радикалы на месте разрыва, молекулы ДНК изолировали друг от друга в разбавленном растворе, раствор замораживали, и деструкцию проводили при 80 К.

Радикалы часто инициируют цепную деструкцию и сшивание. Описана цепная деструкция трехмерных полиэфиракрилатов, целлюлозы, углей. Полиэтилен отличается от этих полимеров тенденцией к сшиванию.

При деструкции диоксида кремния рвется плотная сетка силоксановых связей и образующиеся радикалы диспропорционируют. При этом происходит накопление двухкоординированных атомов кремния и других нерегулярных групп. Химические свойства «механических» радикалов и их дальнейшие превращения в твердых телах с направленными связями и на их поверхности анализируют в рамках общей теории реакционной способности свободных радикалов. *Основным отличием радикалов в твердых телах является их высокая стабильность, обусловленная закреплением на поверхности или в объеме кристаллов. Поэтому их гибель обычно вызвана участием в химических реакциях и существованием различных эстафетных механизмов миграции свободной валентности.*

В металлах, где между атомами нет строго направленных связей, химически активными центрами являются низкокоординированные атомы в ядре дислокаций и других структурных дефектах. Длительная механическая обработка приводит к глубокому разупорядочению со стабилизацией нанокристаллических или аморфных структур. Глубину разупорядочения часто характеризуют размерами микрокристаллических блоков, разделенных межзеренными границами. Их размеры и остаточную деформацию рассчитывают по форме линий рентгеновских спектров. Слияние линий в одну широкую полосу соответствует переходу вещества в рентгеноаморфное состояние.

Деструкция ионных кристаллов может сопровождаться распадом сложных анионов и ионизацией вещества. *Высокой чувствительностью к механическим воздействиям отличаются соли, в которых катион много меньше аниона, например, оксалат серебра $Ag_2C_2O_4$.* Он разлагается во время механической обработки при комнатной температуре более чем наполовину, что регистрируется по выделению металла и углекислого газа. Еще легче разлагаются кристаллогидраты (например, каолин), которые при механической обработке, прежде всего, теряют кристаллизационную воду. Наконец, соли с

неустойчивыми анионами (азиды, перхлораты и др.) при ударе разлагаются со взрывом.

Таким образом, исследования деструктивных явлений в ходе процессов разрушения и деформирования показали, что за макроскопической картиной деформации, скрываются глубокие изменения химического строения вещества. Поэтому пластическую деформацию нельзя рассматривать в отрыве от химических последствий.

Так как реакционная способность твердых тел является их структурно чувствительным свойством, то процессы разупорядочения и деструкции (активацию) используют в химии и химической технологии для ускорения процессов растворения, спекания и синтеза, разложения твердых реагентов.

Процессы массопереноса

Необратимые изменения формы и размеров твердого тела при пластической деформации неизбежно сопровождаются перемещениями атомов в его объеме друг относительно друга. При этом часто преобладают эстафетные механизмы миграции структурных дефектов.

а. Деформационная подвижность

Деформационная подвижность атомов (молекул, ионов) и её масштабы демонстрирует влияние взаимной растворимости различных веществ в условиях совместной механической обработки. Один из ярких примеров – растворение вольфрама в железе и никеле при комнатной температуре.

По всем признакам это самые трудные для взаимного растворения системы. Вольфрам относится к наиболее прочным металлам, энтальпия смешения его с железом и никелем мала ~ -3 кДж/моль в случае никеля и около нуля в случае железа. Тепловая подвижность атомов практически заморожена, так как температура механической обработки не превышает $0.2 T_{пл}$ компонентов смеси.

Начальная стадия растворения вольфрама в никеле зарегистрирована по увеличению параметра решетки никеля от 0.352 до 0.364 нм во время механической обработки смеси порошков. При более продолжительной механической обработке кристаллические структуры никеля и железа постепенно распадаются; это видно из серии γ - резонансных спектров для смеси Fe/W. Разрастание аморфного гало в спектрах смесей Fe/W сопровождается появлением одиночной линии в центре, отражающей образование парамагнитных соединений железа Fe_7W_6 или Fe_2W . Следовательно, атомы вольфрама внедряются в первую координационную сферу атомов железа, и растворение не ограничивается поверхностным слоем, а охватывает весь объем вещества.

Список систем, в которых наблюдали деформационное перемешивание на атомном или молекулярном уровне можно значительно расширить. В него входят не только металлы и неорганические соединения, но и пластичные

смеси органических веществ. Интерес к молекулярному перемешиванию не пропадает и в настоящее время. Так, недавно при перемешивании порошков пространственно затрудненного фенола с хиноном обнаружено возникновение сигнала ЭПР, который соответствует спектру радикальных пар, стабильных при комнатной температуре.

При перемешивании молекулы соприкасаются, и подвижный атом водорода переходит от фенола к хинону; в результате образуются два, расположенных рядом друг с другом радикала – радикальная пара. Число пар характеризует число соприкасающихся молекул. За время механической обработки смеси порошков фенола с хиноном количество радикальных пар возросло до $5 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$ (в других аналогичных системах – до $1 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$), что немного меньше 1% от общего числа молекул. При продолжении перемешивания радикальные пары начинают расходиться, что наблюдают по накоплению сигнала индивидуальных радикалов.

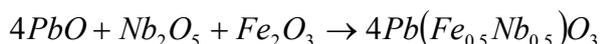
Таким образом, существование явления низкотемпературного деформационного перемешивания на атомном (или молекулярном) уровне и его высокая эффективность, как для предельно твердых, так и для мягких веществ, сегодня не вызывает сомнений.

Механохимический синтез в неорганической химии

Деформационное перемешивание на молекулярном уровне открыло возможность проведения химических реакций в смесях твердых веществ при комнатной температуре, когда диффузия практически заморожена. Сейчас в литературе можно найти описание нескольких сотен таких реакций, которые осуществлены на наковальнях Бриджмена, в различных мельницах, атриторах, дезинтеграторах, на вальцах, в ударных волнах.

Важно подчеркнуть, что существуют условия, в которых деформационное перемешивание смеси твердых реагентов завершается образованием новой кристаллической фазы продуктов реакции. Следовательно, упорядочение фазы продукта происходит в тех же условиях, что и разупорядочение кристаллической структуры исходных веществ.

Кристаллические продукты могут образовываться в реакциях между простыми и сложными органическими или неорганическими соединениями, между металлами (механическое сплавление), в смесях из двух или нескольких твердых компонентов. Пример - синтез феррониобата свинца из смеси порошков трех оксидов.



Выход кристаллической фазы продукта регистрировали методом рентгенофазового анализа. Из полученных данных видно, что образование продукта сопровождается его деструкцией. Если механическую обработку не прекратить, то содержание синтезированного продукта в смеси начинает снижаться.

Механохимический синтез в смесях металл-неметалл

Реакции без взрыва.

Смесь	Адиабатическая температура горения смеси, °С	Температура плавления металла, °С
2Cu+S	1267	1357
2Ag+S	695	1234
Ge+S	1173	1210
2As+2S	580	1087
2Sb+2S	880	904
Nb+2B	2350	2740
Ta+C	2730	3287
Ti+B	2600	1941
2W+C	670	3700

Взрывные реакции

Смесь	Адиабатическая температура горения смеси, °С	Температура плавления металла, °С
Zn+S	3380	693
Cd+S	2280	594
2In+3S	2160	430
Sn+S	1640	505
Sn+2S	1140	505
Pb+S	1620	600
Ti+C	3210	1941
Ti+2B	3190	1941
5Ti+3Si	2390	1941
Zr+C	3410	2128
Zr+2B	3310	2128
Zr+3Si	2480	2128
Zr+2S	5930	2128
Hf+C	3900	2500
Hf+2B	3520	2500
5V+3Si	2400	2190
2Ni+Si	1590	1728

Во время длительной механической обработки смеси порошков бора и углерода при комнатной температуре было обнаружено накопление карбида бора. Сомнений в реальности нетеплового механизма синтеза карбида бора быть не может, так как температура в аппарате на 2000К ниже температуры плавления компонентов, а теплота реакции мала. Образование нанокристаллического карбида бора было зафиксировано методом

рентгенофазового анализа, несмотря на то, что в элементарной ячейке B_4C более ста атомов. Таким образом, пластическая деформация вызывает не только распад кристаллов индивидуальных веществ, но и формирование новых кристаллических структур в смесях твердых реагентов.

Факт формирования кристаллической фазы продукта в многокомпонентных реакционных смесях открывает еще одну, не менее перспективную для химии, особенность превращений упругой энергии в твердых телах. В этом процессе в одних и тех же условиях тесно переплетены два на первый взгляд несовместимых процесса - распад и упорядочение кристаллических структур.

Для перемешивания компонентов на молекулярном (атомном) уровне благоприятным оказывается дестабилизирующее действие на кристаллы упругих напряжений. Образование кристаллических продуктов реакции свидетельствует о существовании тенденции к упорядочению. Чем больше равновесие реакции сдвинуто в сторону продуктов, тем сильнее проявляется эта тенденция.

В экзотермических реакционных смесях образование продукта сопровождается выделением тепла. В таких системах, варьируя интенсивность механической обработки и скорость теплоотвода, можно создать условия, благоприятные для механического инициирования теплового взрыва. В последнем десятилетии взрывной механохимический синтез стал объектом пристального внимания исследователей.

На начальной стадии механической обработки происходит уменьшение размеров частиц порошка, смесь перемешивается, растет площадь контакта реагентов. При этом в приповерхностной зоне начинает развиваться реакция и выделяется тепло. Пока частицы велики, степень их превращения мала и температура сохраняется на низком уровне. После увеличения поверхности контакта до нескольких квадратных метров на грамм скорость реакции увеличивается настолько, что тепло не успевает отводиться и реакция переходит в режим самоускорения.

В реакционных смесях, для которых адиабатическая температура реакции равна или превышает температуру плавления одного из компонентов, а мощность дозы выше некоторого критического уровня, режим самоускорения сменяется тепловым взрывом (см. таблицу).

Колебательное и электронное возбуждение, явления деструкции и разупорядочения кристаллов, деформационного перемешивания и синтеза составляют содержание обширной области нетепловых физико-химических и химических превращений. Эта область дополняет классическую тепловую химию и существенно расширяет ее возможности. Не менее интересны рассмотренные явления для физики твердого тела, материаловедения и других разделов естественных наук.

С химической точки зрения наиболее перспективны реакции в смесях порошков и процессы механической активации твердых реагентов. Однако накопленный в лабораториях опыт медленно осваивается в технике. Список

механохимических реакций, осуществленных в малых масштабах, охватывает различные классы твердофазных реакций.

Так, реакции газ – твердое тело включают синтез нитридов, гидридов, карбониллов при взаимодействии газов (азот, водород, оксид углерода и др.) с порошками металлов и неметаллов. Уже выполнены первые эксперименты по проведению псевдокаталитических реакций в условиях механической обработки порошка катализатора.

Список реакций твердое тело – твердое тело наиболее обширен. В него входит синтез карбидов, боридов, силицидов из исходных элементов (TiC, TiB_2, B_4C и др.); восстановление оксидов металлами, синтез ферритов, сверхпроводящей керамики и других оксидных материалов. Сюда же относится механическое сплавление, т.е. приготовление сплавов, интерметаллидов и композиционных материалов на их основе.

Здесь приведен далеко не полный перечень исследованных систем, однако и эти примеры подчеркивают широту и масштабы накопленных знаний. Сейчас в механохимии происходит переход от лабораторных исследований к технологическим разработкам. Создан разнообразный парк лабораторных механохимических реакторов. В них можно активировать и синтезировать органические и неорганические вещества.

К сожалению, реакторы не всегда удачно охарактеризованы (доза, мощность дозы) для того, чтобы можно было сравнивать результаты, полученные разными авторами или давать рекомендации по масштабированию экспериментов.

Однако выбор производственных аппаратов ограничен, как правило, оборудованием, которое создано для других целей – измельчения, экструзии и др. Теоретические работы, посвященные исследованиям условий синтеза в крупных механохимических реакторах с учетом динамики и энергетики конкретных процессов, можно перечислить по пальцам, т.е. линия связи лабораторный эксперимент – технологические испытания еще не налажена.

4.3.3. Превращения органических веществ под действием механических напряжений

Как было выше рассмотрено, становление механохимии, основанное на результатах исследований, связанных с практическими задачами переработки высокомолекулярных соединений (пластификация и вальцевание эластомеров, измельчение стеклообразных полимеров) началось в 1940-1950-е годы. Позднее были достигнуты значительные успехи в области механохимии неорганических соединений (металлов, солей, оксидов). Было исследовано влияние высоких давлений в сочетании с деформацией сдвига на скорость твердофазных превращений органических низкомолекулярных веществ, обнаружено протекание механохимических реакций в высоконапряженных мельницах, исследованы механохимические превращения углей, изучены

свободно-радикальные реакции, инициированные механическими напряжениями, выполнены экспериментальные исследования и теоретические расчеты механохимических реакций, происходящих с разрывом связей C – C, а также реакций окисления и гидролиза.

Непосредственное отношение к механохимии имеет новое и весьма перспективное направление, связанное с технологией будущего – нанотехнология. Так, рассмотрено нетрадиционное применение атомного силового и туннельного микроскопов: предлагается использовать их для микроманипулирования – сближения атомов и молекул на расстояния, необходимые для инициирования реакций (молекулярный дизайн).

Разрыв внутри- и межмолекулярных связей при механических воздействиях

В органических соединениях (высокомолекулярных и низкомолекулярных) имеются два типа связей: прочные межатомные (ковалентные) связи внутри молекул и относительно слабые (ван-дер-ваальсовы, водородные) межмолекулярные. Естественно, под действием механических напряжений в первую очередь должны рваться более слабые межмолекулярные связи, что приводит к разупорядочению, разрыхлению структуры веществ. Степень разупорядочения зависит от вида механического воздействия, величины подведенной энергии и кристаллической структуры веществ. Кристаллические вещества под действием механических напряжений претерпевают аморфизацию и полиморфные переходы², в полимерах наблюдаются конформационные превращения³. Следует отметить, что в полимерах механические воздействия вызывают разрывы связей обоих типов, так как межмолекулярные связи образуются по всей длине полимерных цепочек и суммарная энергия, необходимая для их разрыва, становится соизмеримой с энергией разрыва валентных связей.

Разрывы межмолекулярных связей

Аморфизация молекулярных кристаллов и полиморфные переходы

При измельчении частиц вещества после достижения ими определенного размера прекращается образование новой поверхности и наступает пластическое течение материала. В некоторых случаях дальнейшее измельчение приводит к агрегации частиц. Как правило, значения удельной

² Полиморфизм – способность твердых веществ и жидких кристаллов существовать в двух или нескольких формах с различной кристаллической структурой и свойствами.

³ Конформации молекул – различные пространственные формы молекул, возникающие при изменении относительной ориентации отдельных их частей в результате внутреннего вращения атомов или групп атомов вокруг простых связей, изгиба связей и др. При этом стереохимическая конфигурация молекулы остается неизменной. Каждой конформации соответствует определенная энергия.

поверхности ($S_{уд}$) исходных органических кристаллов находятся в пределах $0.1-1 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и после измельчения повышаются в несколько раз в зависимости от дозы подведенной механической энергии, структуры вещества, присутствия влаги, примесей и т.д. В отдельных случаях были достигнуты необычно высокие значения $S_{уд}$. Так, при измельчении кортизона ацетата и сапониновой кислоты их удельная поверхность (по данным газовой адсорбции) достигала $130 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и $400 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ соответственно. Такие необычайно высокие значения $S_{уд}$ свидетельствуют о глубоком разупорядочении (разуплотнении) структуры этих веществ.

Измельчение обычно вызывает уменьшение степени кристалличности, а иногда и полную аморфизацию, что подтверждают рентгеновские дифрактограммы и ИК – спектры, полученные для различных кристаллов (ампициллина тригидрата, дигоксина, натрия прастерон сульфата, сульфаниламидов, фталазола, сульфатизола и др.) Анализ дифрактограмм сульфамонотоксина позволил сделать вывод, что уширение дифракционных линий происходит как за счет уменьшения размеров кристаллитов (до $\sim 100 \text{ \AA}$), так и за счет увеличения микроискажений решетки (в 2 - 2.5 раза).

Следствиями аморфизации являются увеличение скорости растворения и растворимости веществ, уменьшение температуры и теплоты плавления кристаллов, увеличение температурного интервала плавления.

В отдельных случаях, например для фуллерена, на термограммах наблюдается полное исчезновение пика, соответствующего фазовому переходу ($\sim 260 \text{ K}$).

Для большинства изученных органических кристаллов разупорядочение кристаллической структуры связано с нарушением системы межмолекулярных водородных связей, что подтверждается ИК - спектрами.

Некоторые органические кристаллы: барбитураты, стрептоцид, сульфатазол, теofilлин, кортизона ацетат и др. претерпевают при измельчении полиморфные превращения, о чем свидетельствуют рентгенографические, калориметрические и спектральные данные. Например, в сульфатазоле происходит механоиндуцированный обратимый переход формы, устойчивой при комнатной температуре, в метастабильную форму (последнюю обычно получают нагреванием устойчивой формы при $\sim 174^\circ \text{C}$). Обнаружено, что фуллерен C_{60} под действием анизотропных сил сжатия трансформируется в известные фазы углерода (алмаз, графит) и в ряд метастабильных кристаллических и аморфных модификаций.

При механических воздействиях полиморфные превращения происходят не непосредственно из одной формы в другую, а через разупорядоченное некристаллическое состояние. При длительной механической обработке возникшая новая фаза тоже аморфизуется.

При прессовании изменения физико-химических свойств веществ аналогичны тем, которые происходят при измельчении. Обычно уменьшается степень кристалличности и происходят полиморфные превращения. Они зафиксированы для стрептоцида, фенилбутазона, хлорпропионамида, эфедрина

гидрохлорида, либексина, ноксирона и др. Однако скорость растворения некоторых веществ после прессования уменьшается из-за агрегации частиц порошка.

Разупорядочение структуры и конформационные переходы в высокомолекулярных соединениях

Так же, как и в случае молекулярных кристаллов, механическое диспергирование полимеров в мельницах при низкой температуре (~80К) приводит к сильному разупорядочению (разрыхлению) их структуры, обусловленному разрушением межмолекулярных ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Об этом, например, свидетельствует резкое увеличение адсорбции инертных газов полимерами. Удельная поверхность диспергированного полиметилметакрилата (ПММА), рассчитанная из изотерм сорбции аргона, составляла $600-800\text{ м}^2\text{ г}^{-1}$, а полиметилсилсесквиоксана (ПМССО) в тех же условиях – $400\text{ м}^2\text{ г}^{-1}$.

При размораживании образца ПММА разупорядоченная структура релаксировала уже при 120К, и удельная поверхность снижалась до нескольких квадратных метров на грамм. Однако в случае ПМССО разупорядоченное состояние сохранялось при разогреве образцов вплоть до 500К. Это можно объяснить спецификой химического строения ПМССО: в процессе механического диспергирования этого полимера протекают свободнорадикальные реакции и образуются поперечные валентные связи (сшивки), которые и стабилизируют возникшее разупорядоченное состояние.

В физической химии полимеров давно известны такие явления, как кристаллизация растворов (расплавов) полимеров и жидкостное расслаивание фаз под влиянием внешнего механического поля. Причина их возникновения в том, что под действием деформации растяжения или сдвига происходит разворачивание макромолекулярных клубков, увеличение числа контактов между макромолекулами и, как следствие, увеличение степени их агрегирования и ориентации.

При механических воздействиях (статическом сжатии 75-100 кбар в сочетании с деформацией сдвига) на кристаллический полиоксиметилен (ПОМ) происходят конформационные превращения различных типов. В частности, в подвергнутых гидростатическому сжатию кристаллах ПОМ с выпрямленными цепями обнаружен широкий набор поворотных изомеров цепей и зафиксирован фазовый переход гексагональной модификации в орторомбическую. Очевидно, что даже в условиях только гидростатического сжатия возможно появление касательных напряжений и микросдвигов за счет анизотропии механических свойств кристаллов.

При механическом измельчении и прессовании белков происходит разрыв водородных связей, разрушение гидрофобных и электростатических взаимодействий, что приводит к изменениям конформации белковых молекул, к их денатурации.

Разрыв валентных связей

Модели механического разрыва

Разрыв валентной связи при растяжении (простейшая механохимическая реакция) может быть представлена следующим образом. Два атома, образующих связь, находятся на расстоянии r_0 друг от друга и соединены пружинами со стенками окружающей структуры. Энергию разрыва U_{br} можно представить как сумму потенциальной энергии связи U_{bond} и энергию упругой деформации U_{el} структуры, которой принадлежат атомы. Последняя представляет собой функцию смещения атомов от положения, когда они образуют связь, к равновесному положению по отношению к структуре, с которой они связаны (соответствует некоторому положительному значению жесткости связи $K_{s,str}$)

$$U_{el} = \frac{1}{2} K_{s,str} (\Delta d - \Delta r)^2, U_{br}(\Delta r, \Delta d) = U_{bond}(\Delta r) + U_{el}(\Delta r, \Delta d).$$

Здесь $\Delta r = r - r_0$ и $\Delta d = d - d_0$ - разность координат атомов соответственно в напряженном и ненапряженном состояниях; d_0 - расстояние между концами пружины в нерастянутом состоянии.

При увеличении Δd вместо одной потенциальной ямы появляются две, а затем снова одна. При увеличении $K_{s,str}$ потенциальный барьер сначала уменьшается, а затем совсем исчезает.

В кинетической теории прочности твердых тел наряду с чисто механическим разрывом межатомных валентных связей за счет внешнего воздействия учитывают разрушающую роль теплового движения, т.е. разрыв межатомных связей вызывает не непосредственно внешняя сила, а флуктуации энергии, возникающие вследствие теплового движения атомов. В соответствии с имеющимися представлениями (термофлуктуационный механизм) следует выделить две стадии разрыва связи на уровне элементарных актов: 1) силовое возмущение межатомных связей в нагруженном теле, приводящее к уменьшению энергетического барьера разрыва связи и 2) разрыв напряженных связей термофлуктуациями.

Эти вопросы мы рассматривали выше, говоря о механохимических превращениях неорганических веществ. При этом приводилась формула Эйринга - Козмана, описывающая влияние механического напряжения на константу скорости реакции при условии сохранения высоты потенциального барьера.

Наиболее подробно (теоретически и экспериментально) исследован разрыв валентных связей C-C в полимерах. Деформирование валентных связей растянутых образцов ориентированных линейных полимеров (полипропилена, полиамида, политетрафторэтилена и др.) наблюдали методом

ИК-спектроскопии. Полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей $C-C$ в скелете макромолекул, смещаются при растяжении в более низкочастотную область. Их контур в нагруженных (растянутых) образцах также меняется. Величины максимальных нагрузок на отдельные связи в полимерах при растяжении достигают (10-20)ГПа. Термофлуктуационные элементарные акты разрушения идут в малых активационных объемах (соизмеримых с объемом атомов) при больших перенапряжениях.

Полагают, что в напряженном полимере под действием термофлуктуаций возможен не только разрыв растянутых связей, но и автоионизация молекул, сопровождаемая выбросом электронов. Расчет электронного спектра макромолекулы с растянутой связью $C-C$ показал, что при удлинении связи возникает локальный электронный уровень с энергией 4-5 эВ при двукратном удлинении, что близко к энергии разделения зарядов в полимере.

Высвободившиеся под действием механических напряжений электроны могут захватываться ловушками (молекулы с большим сродством к электрону, дефекты структуры) и при их разрушении вновь высвобождаются, в результате чего возникает механоэмиссия электронов, наблюдаемая при растяжении пленок и измельчении некоторых полимеров (ПЭ, ПЭТФ), а также органических кристаллов.

Снижение потенциала ионизации молекул под действием механических напряжений описано квантово-химическими методами.

Кроме механоэмиссии электронов известны экспериментальные результаты, которые не могут быть объяснены в рамках термофлуктуационного механизма. Во-первых, во многих случаях состав молекулярных продуктов термо - и механодеструкции различен. В продуктах механодеструкции отсутствуют тяжелые осколки полимерных цепей, характерные для термической деструкции. Образование при механодеструкции легких продуктов свидетельствует о неравномерности распределения колебательной энергии и её локализации в областях размером не более 100 нм. Во-вторых, при механодеструкции некоторых полимеров (ПММА, сетчатого эпоксидного полимера на основе диглицидилового эфира резорцина и метафенилендиамина, эбонита) были обнаружены высокоэнергетические молекулярные продукты. Для оценки их кинетической энергии был использован времяпролётный масс-спектрометр, снабженный устройством для высокоскоростной регистрации молекул. Из скорости пролета молекулярных продуктов механодеструкции рассчитывали трансляционную температуру, которая для указанных выше полимеров составила 2000-5400 К.

Возникновение колебательно-возбужденных состояний при разрушении образца ПММА подтверждено спектрами теплового излучения. Излучение содержит две компоненты: планковское излучение и характерную узкую полосу испускания при 8.3 мкм, наблюдаемую через 10-60 мкс после разрушения образца; ее появление связано с дезактивацией возникающих при разрушении образца колебательно-возбужденных центров, природа которых не

установлена. Анализ полученных спектров позволил сделать вывод, что средний разогрев образца при разрушении не превышает 200⁰С.

В целом ряде работ методом молекулярной динамики выполнены расчеты распада растянутой цепочки атомов. Был исследован процесс механодеструкции одномерных моделей полимерных цепей, состоящих из 50 и 100 атомов углерода. На этой основе было сделано заключение об определяющей роли в механодеструкции таких цепочек солитонов. В течение длительного времени (около 10 пс) после разрыва растянутой цепи не происходит термализации запасенной в ней упругой энергии и не наблюдается никаких (в общепринятом смысле слова) тепловых флуктуаций. При движении высокоэнергетических солитонов может происходить образование двойных связей C–C и сбрасывание боковых атомов цепи. При разрыве одной цепи может образовываться несколько высокоэнергетических молекулярных продуктов, способных вызвать деструкцию окружающих полимерных цепей, а также разветвленный цепной процесс.

Все известные в настоящее время модели разрыва связи – одномерные и ограничены представлениями классической механики. Известны лишь первые попытки перейти от одномерных моделей к двумерным.

Тем не менее? рассмотренные одномерные цепочки могут быть приняты как удовлетворительное приближение к реальным макромолекулам линейного строения. Описание же механического разрыва связей в трехмерных системах (полимерах пространственно-сетчатого строения и низкомолекулярных кристаллах) представляет собой более сложную задачу, и, ни одна из разработанных моделей не годится для этих случаев.

Образование свободных радикалов

Продукты разрыва валентных связей – свободные радикалы – были зарегистрированы методом ЭПР при механической деструкции многих полимеров и некоторых низкомолекулярных веществ. Возникновение «механических» макрорадикалов наблюдали при растяжении волокон и пленок, при измельчении в ступке, мельнице и т.п. полимеров разных классов, линейного и пространственного строения. Спектры ЭПР «механических» макрорадикалов были тщательно изучены, что позволило определить тип разрываемой связи в каждом полимере. Установлено, что происходит гомолитический разрыв ковалентных связей главных полимерных цепей и сшивок (или мостиков). Так, в виниловых полимерах (полиэтилен, полипропилен, полиметилакрилат, ПММА, полистирол (ПС) и т.п.) и в полипептидах (полиаминокислоты, белки) происходит разрыв связи C–C, в углерод-кислородных полимерах (полиформальдегид, полиэтиленоксид, полиэферы и полиэфиракрилаты трехмерного строения) - разрыв связи C–C и/или C–O, в кремнеорганических полимерах лестничной и пространственно-сетчатой структуры (ПМССО, полифенилсилсесквиоксан (ПФССО) и т.п.) –

разрыв связи $Si-O$, в некоторых полипептидах (трипсин, инсулин, сывороточный альбумин) – разрыв связей $C-C$ и $C-S$.

При механической обработке полимеров в мельнице скорость накопления макрорадикалов (dR/dt) в начале процесса постоянна, а затем постепенно снижается и приближается к нулю, в результате чего концентрация макрорадикалов достигает предельного значения. Кинетика накопления радикалов описывается уравнением

$$\frac{dR}{dt} = W_d - W_r,$$

где W_d – скорость деструкции связей, равная $k_d[M]$; W_r – скорость гибели радикалов при их взаимодействии друг с другом, равная $k_r[R]^2$; $[M]$ – концентрация связей, которые могут быть разорваны, $[R]$ – концентрация макрорадикалов, k_d, k_r – эффективные константы скоростей реакций в твердой фазе.

В начале процесса, когда скорость рекомбинации еще очень мала, скорость накопления радикалов определяется скоростью деструкции полимера, т.е. зависит от интенсивности и эффективности подвода механической энергии и от природы полимера. В лабораторных вибрмельницах энергонапряженностью 1 – 10 Вт/г скорость деструкции при 100 – 300К составляет $10^{14} - 10^{16} \text{г}^{-1} \text{с}^{-1}$. Стационарная концентрация свободных радикалов $[R]_{\text{lim}}$ в линейных гибкоцепных полимерах составляет $(1-5) \cdot 10^{18} \text{г}^{-1}$, а в жесткоцепных (особенно пространственно-сетчатых) – $10^{19} - 10^{20} \text{г}^{-1}$.

Скорость разрыва связей определяется в первую очередь жесткостью структуры. Она возрастает при переходе от гибкоцепного ПЭ к более жесткому ПС и далее к полипептидам, структура которых отличается особой жесткостью благодаря наличию пептидных связей в основной цепи и густой сетке водородных связей. Максимальные скорости деструкции были зафиксированы для пространственно-сетчатых полимеров (глицеромалеината, α, ω -диэтиленгликольфталатдиметакрилата).

Скорость механической деструкции и, следовательно, образования свободных радикалов снижается при уменьшении молекулярной массы полимера. Так, в инсулине, молекулярная масса которого наименьшая в ряду изученных белков, скорость образования радикалов в 7-9 раз меньше, чем в других белках.

В механохимии полимеров не раз возникал вопрос о предельной молекулярной массе M_{lim} или предельной степени полимеризации n_{lim} , ниже которой механическая деструкция ковалентных связей прекращается, и происходит лишь разрыв слабых межмолекулярных связей. Величина n_{lim} зависит от химического строения полимера, от соотношения прочностей валентных и межмолекулярных связей и ее можно приближенно оценить из выражения

$$U = n_{\min} U_{coh},$$

где U – прочность разрываемой ковалентной связи, U_{coh} – энергия когезии мономерного звена. Это выражение не учитывает структурную неоднородность реального полимерного материала и наличие градиента напряжений.

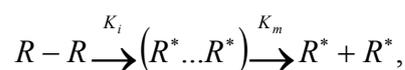
Энергия когезии особенно велика для полимеров, содержащих в своей структуре гидроксильные, карбоксильные, amino - и другие группы, образующие межмолекулярные водородные связи (для полипептидов U_{coh} достигает 40-50 кДж/моль в расчете на один аминокислотный остаток). Для этих полимеров следует ожидать снижения n_{lim} и M_{min} . Если для полиэтилена $n_{lim} \sim 100$, то для полипептидов $n_{lim} \sim 6$. Поэтому свободные радикалы были обнаружены при механической обработке сравнительно низкомолекулярных полипептидов, содержащих в цикле всего 10 (грамицидин) и 12 (бацитрацин) аминокислотных остатков.

Свободные радикалы образуются при действии высокого давления в сочетании с деформацией сдвига на некоторые низкомолекулярные органические соединения. Для обнаружения радикалов был сконструирован специальный резонатор ЭПР – спектрометра, выполнявший одновременно функцию одной из наковален. Было установлено, что гидростатическое давление (до 0.7 Гпа) без сдвиговой деформации не вызывает образования радикалов, т.е. деструкция связи обусловлена именно сдвиговой составляющей механического напряжения.

В этих же условиях в спектре ЭПР фуллерена C_{60} обнаружен сигнал, который был отнесен к углеродным радикалам, образующимся при деструкции его молекул.

Косвенные указания на разрыв валентных связей с образованием свободных радикалов были получены при действии ударных волн и виброизмельчении кристаллов некоторых нитросоединений. Например, при виброизмельчении пентаэритриттетранитрата методом ЭПР обнаружены свободные радикалы $\dot{N}O_2$ в очень малых концентрациях (10^{16} г^{-1}). Предполагается, что в этом случае образование парамагнитных центров связано с действием излучений, возникающих при разрушении кристаллов.

Механическая деструкция в твердой фазе может быть представлена как последовательность следующих стадий:



а эффективная константа скорости k_d как

$$k_d = \frac{k_m k_i \nu}{k_m + k_i}.$$

Первая стадия – реакция, характеризуемая константой скорости k_i и приводящая к образованию радикалов, находящихся в элементарном объеме V . Константа k_m , характеризует процесс выхода радикалов из клетки. В предразрывном состоянии молекула растянута, а после разрыва связи происходит удаление радикалов друг от друга и их выход из элементарного объема. Лимитирующей стадией реакции деструкции является разрыв связи, а не выход радикалов из клетки, т.е. $k_i \ll k_m$.

Свободнорадикальные реакции

Возникшие при механической деструкции свободные радикалы вступают в обычные свободнорадикальные реакции рекомбинации, распада, присоединения и замещения. Следует различать реакции, протекающие в поле механических напряжений и после окончания его действия (пост-эффект). В первом случае наиболее вероятно участие в реакциях механоактивированных реагирующих частиц. Кроме того, механические воздействия вызывают пластическое деформирование материала и перемещение частиц. Во втором случае роль механических воздействий сводится главным образом к инициированию радикалов, а дальнейшие свободнорадикальные процессы подчиняются присущим им закономерностям.

Рекомбинация

Элементарной стадии взаимодействия радикалов друг с другом (рекомбинации) в твердой фазе предшествует стадия их сближения. Такое сближение может протекать либо путем химической миграции свободной валентности, либо за счет физического перемещения реагирующих частиц. В первом случае реакция рекомбинации представляет собой сложный процесс, состоящий из отдельных элементарных стадий. Во втором случае кинетика рекомбинации определяется молекулярной подвижностью. Гибель макрорадикалов в полимерной матрице, подвергнутой механическому измельчению, происходит вблизи температуры стеклования T_g . При этой температуре размораживается сегментальная подвижность полимерных цепей и радикалы получают возможность перемещаться на большие расстояния и встречаться друг с другом.

Особый случай – гибель радикалов в поле механических напряжений, т.е. в условиях вынужденной подвижности реагирующих частиц. Эффективные величины констант скорости рекомбинации свободных радикалов в процессе измельчения в мельнице можно оценить из кинетики накопления свободных радикалов.

При $dR/dt = 0$ для константы скорости получим

$$k_r = \frac{W_d}{|R|_{\text{lim}}^2}.$$

В зависимости от природы полимера и энергонапряженности мельницы значения k_r при 100-300 К находятся в пределах 10^{-24} - 10^{-21} см³с⁻¹.

Рекомбинация радикалов в твердой фазе характеризуется распределением констант с граничными значениями k_{max} и k_{min} . Это распределение может быть обусловлено различными локальными условиями реакции: размером клетки, взаимной ориентацией реагирующих частиц, характером ближайшего окружения и т.д. Для любой системы в каждый момент времени взаимодействующие частицы можно охарактеризовать функцией распределения $n(k,t)dk$, которая определяет число частиц, реагирующих в единице объема в момент времени t с константой скорости k . Поскольку возможен переход частиц между разными фракциями (т.е. состояниями с разными k) функции распределения, то возникает ее «перемешивание». Вид «перемешивания» функции распределения определяется процессами, вызывающими изменения кинетических свойств реагирующих частиц. В частности, механическое диспергирование вызывает «механическое перемешивание» функции распределения. Наличие распределения констант скоростей учитывается в так называемой полихронной кинетике.

Если за счет механического перемешивания константа скорости реакции k становится равной k_{max} , то, значит, реакция протекает в кинетическом режиме. Однако на практике распространен диффузионный режим.

Реакция рекомбинации в пост - эффекте удовлетворительно описывается уравнениями полихронной кинетики.

Некоторые сведения о полихронной кинетике

Пусть имеется распределение реагирующих (или диффундирующих) частиц по ансамблям, различающимся энергиями активации. Введем функцию распределения $f(E)$, которая имеет смысл вероятности того, что данная частица принадлежит ансамблю, в котором процесс происходит с энергией активации E . Пусть в каждом ансамбле изменение концентрации частиц (за счет реакции или диффузии) подчиняется кинетическому закону $G[k(E),t]$; тогда концентрация частиц в i -ом ансамбле определяется соотношением

$$n_i(t,T) = n_0 f(E) G[k(E),t],$$

а полное число частиц – интегралом по всем ансамблям

$$n(t,T) = n_0 \int_{E_{\text{min}}}^{E_{\text{max}}} f(E) G[k(E),t] dE.$$

Здесь n_0 - начальное общее число частиц, E_{\min} и E_{\max} - границы распределения $f(E)$; $G[k(E), t]$ - кинетический закон реагирования данного ансамбля; для реакции первого порядка $G[k(E), t] = \exp(-k_1 t)$, для реакции второго порядка $G[k(E), t] = (1 + k_2 n_0 t)^{-1}$.

Эксперимент дает кинетическую зависимость $n(t, T)$. Проблема может рассматриваться как нахождение функции распределения $f(E)$ по экспериментальным кинетическим зависимостям. Восстановление функции распределения $f(E)$ по кинетическому поведению $n(t, T)$ требует решения интегральных уравнений и является трудной и не всегда разрешимой математической задачей. Однако для простых функций G эта задача допускает приближенные аналитические решения, точность которых вполне достаточна для корректного анализа экспериментальных результатов.

Чтобы представить вид функции $G[k(E), t]$, учтем следующее. Через время t частицы прореагируют в тех ансамблях, в которых $k_1 t \gg 1$ или $k_2 n_0 t \gg 1$ (или в обобщенном виде $k \alpha t \gg 1$, где $\alpha = 1$ для реакции первого порядка и $\alpha = n_0$ для реакции второго порядка). Следовательно, для прореагировавших ансамблей $G[k(E), t] \cong 0$; оставшиеся ансамбли сохраняют частицы нереагирующими, для них $k \alpha t \ll 1$ и $G[k(E), t] \cong 1$. Граница между реакционноспособными и оставшимися ансамблями лежит при $k \alpha t \cong 1$; это равенство можно записать в логарифмической форме:

$$E^* = RT \ln k^0 \alpha t,$$

где k^0 - предэкспоненциальный множитель в константе скорости.

Ансамбли, в которых $E < E^*$, реагируют к данному моменту времени t , а ансамбли, в которых $E > E^*$, выживают. Поэтому

$$\begin{aligned} G[k(E), t] &\approx G_0(E) = 1 \text{ при } E > E^* \\ G[k(E), t] &\approx G_0(E) = 0 \text{ при } E \leq E^*. \end{aligned}$$

В действительности граница между двумя типами ансамблей не слишком резкая; она занимает интервал порядка RT , так как в пределах этого интервала константа скорости изменяется на порядок и этого условия достаточно, чтобы провести четкую кинетическую границу между ансамблями. При обычных значениях E^* порядка 240 кДж/моль неопределенность на величину RT мало влияет на точность кинетического анализа. Другими словами, замена истинной функции $G(E)$ на функцию $G_0(E)$ (она называется функцией Хевисайда) не вносит существенной ошибки.

Теперь число непрореагировавших частиц определяется из соотношения

$$n(t, T) = n_0 \int_{E^*}^{E_{\max}} f(E) dE.$$

Функцию $f(E)$ дает кривая размораживания $n_{cm}(T)$, которая получается вертикальным сечением семейства экспериментальных кинетических кривых $n(T, t)$ при достаточно больших временах, когда $n(t)$ уже почти не изменяется. Другими словами, эти сечения дают величину ступеньки $n_{cm}(T)/n_0$.

Чаще всего экспериментальные кривые размораживания имеют следующий вид. Реакция происходит в интервале от T_{min} до T_{max} ; при $T < T_{min}$ реакция не идет, при $T > T_{max}$ она уже закончилась во всех ансамблях. При $T_{max} < T < T_{min}$ $f(E) = 0$, т.е. в системе нет частиц, имеющих энергию активации меньшую минимальной (в данном интервале) или большую максимальной энергии активации.

Линейность зависимости $n_{cm}(T)$ в интервале $T_{min} - T_{max}$ означает, что $f(E) = const$. Иначе говоря, линейность кривых размораживания является признаком прямоугольного распределения $f(E)$.

Прямоугольное распределение самое распространенное; оно имеет вид

$$f(E) = A / (E_{max} - E_{min}).$$

Множитель A определяется условием нормировки $\int_{E_{min}}^{E_{max}} f(E) dE = 1$, откуда $A = 1$.

В результате для кинетической зависимости можно получить выражение

$$-\frac{1}{n_0} \frac{dn(T, t)}{d \ln t} = f(E^*) RT.$$

Кинетическая кривая в координатах $n(T, t) - \ln t$ становится прямой линией, наклон которой при каждой температуре дает значение $f(E^*)$, где E^* - энергия активации для тех частиц, которые реагируют при данной температуре T . Этот результат был неоднократно подтвержден экспериментально.

Аналогичным образом анализируется распределение по предэкспоненциальным множителям. Константа скорости

$$k = k^0 \exp[-\eta - (E / RT)],$$

где $\eta = \Delta S^\ddagger / R$, а ΔS^\ddagger - энтропия активации.

Пусть распределение по η описывается функцией $\varphi(\eta)$ с границами η_{min} и η_{max} (считается, что $E = const$, т.е. ансамбли реагирующих частиц распределены только по предэкспонентам). В этом случае

$$n(T, t) = n_0 \int_{\eta^*}^{\eta_{max}} \varphi(\eta) d\eta,$$

где $\eta = -E/RT + \ln k^0 ct$. Вывод этих соотношений производится так же, как и в случае распределения по E .

Для прямоугольного распределения

$$\varphi(\eta) = 1/(\eta_{\max} - \eta_{\min})$$

$$\frac{dn(T,t)}{d \ln t} = \frac{n_0}{\eta_{\max} - \eta_{\min}}.$$

Кривая размораживания в координатах $dn(T,t)/n_0 dT - 1/T^2$ становится прямой линией с наклоном $(E/R)(\eta_{\max} - \eta_{\min})^{-1}$. Кинетическая кривая в координатах $n(T,t) - \ln t$ также является прямой линией, наклон которой равен $\varphi(\eta)$ и не зависит от температуры. Из сравнения приведенных выше результатов следует, что наклон прямых $n(T,t) - \ln t$ при распределении $f(E)$ зависит от температуры, а при распределении $\varphi(\eta)$ не зависит. Этот признак является критерием, который позволяет различать оба распределения.

Различие в величинах k_{\max} и k_{\min} может достигать пяти порядков величины. Значение k_{\max} слабо зависит от прилагаемого давления и угла сдвига и составляет примерно $5 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Таким образом, деформация сдвига и давление почти не влияют на скорость самых быстрых реакций, но влияют на скорость самых медленных.

Лимитирующей стадией рекомбинации радикалов является, очевидно, образование свободного объема и создание благоприятного расположения радикалов.

Распад радикалов

Известно, что при механической обработке полимеров происходит распад макрорадикалов. У макрорадикалов прочность связи, находящейся в β - положении по отношению к свободной валентности, понижена; энергия активации ее распада для углеводородных радикалов в газовой фазе составляет около 100-120 кДж/моль, а в некоторых случаях, например в полиизобутилене она снижается до 50-70 кДж/моль.

При механодеструкции полиформальдегида, полиизобутилена, полиорганилсилоксанов при низкой температуре, т.е. в условиях, когда термический распад макрорадикалов протекает с ничтожной скоростью, обнаружено образование низкомолекулярных летучих продуктов.

Так, при механической обработке в мельнице при температуре $\leq 200\text{K}$ ПМССО низкомолекулярные продукты механодеструкции состоят в основном из водорода, метана и этана, а в случае ПФССО – из водорода и бензола.

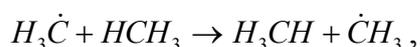
Состав продуктов и условия их возникновения указывают на образование в процессе механодеструкции атомов водорода и радикалов $\dot{C}H_3, \dot{C}_6H_5$. Предполагается, что при механической деструкции полимеров образуются колебательно возбужденные макрорадикалы, при распаде которых происходит выброс низкомолекулярных радикалов

В случае ПФССО скорости образования летучих продуктов и свободных радикалов соизмеримы и суммарная скорость образования низкомолекулярных радикалов ($\dot{H}, \dot{C}H_3$) в 2 раза выше скорости образования макрорадикалов; вероятность распада «горячих» радикалов для ПФССО около 0.6-0.7.

При механических воздействиях на полимеры образуются срединные макрорадикалы – радикальные продукты взаимодействия концевых первичных макрорадикалов с окружающими макромолекулами. Высказано предположение, что при механическом воздействии срединные макрорадикалы распадаются с образованием концевых радикалов и ненасыщенных соединений, затем концевые радикалы взаимодействуют с макромолекулами, образуя срединные макрорадикалы, т.е. идет цепная реакция. Однако эксперименты с образцами полиэтилена, содержащими высокие концентрации срединных радикалов, полученных радиационным облучением, показали, что роль механических срединных радикалов невелика, а основным каналом их гибели является рекомбинация. Причиной этого может быть неравномерность распределения упругой энергии между отдельными связями в аморфном твердом теле, в результате чего соотношение скоростей разрыва ослабленных (в срединных радикалах) и обычных связей в макромолекулах определяется не столько соотношением их прочностей, сколько вероятностью локализации на них напряжений.

Передача атома водорода

Влияние механических напряжений на свободнорадикальную реакцию передачи атома водорода было рассмотрено теоретически на модели симметричного процесса



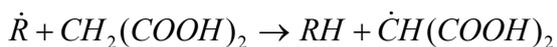
протекающего в обычных условиях с высокой энергией активации (около 60 кДж/моль). Результаты расчета влияния силы сжатия метана на высоту барьера приведенной выше реакции U^\ddagger показали при силе сжатия, равной 3.6. нН, $U^\ddagger = 0$. Однако при комнатной температуре не нужно добиваться снижения барьера до нуля. Так, при силе сжатия, равной 1 нН, $U^\ddagger = 18 \text{ кДж / моль}$ и реакция протекает при комнатной температуре с приемлемой скоростью.

При изучении низкотемпературных свободнорадикальных реакций очень плодотворным оказался следующий метод: замороженные при 80-100К растворы полимеров подвергались механическому диспергированию в

вибромельнице; роль механических воздействий сводилась в основном к генерации свободных радикалов, обеспечению массопереноса и контакта реагирующих частиц. Оказалось, что реакции протекают как в процессе обработки смесей в мельнице, так и после ее выключения при повышении температуры. Обнаружен целый ряд реакций углеродных и пероксидных радикалов (которые легко получаются при контакте углеродных радикалов с кислородом воздуха).

Так, установлено, что образовавшиеся макрорадикалы при низких температурах (около 100 К) отрывают атомы водорода от связей разного типа: *O-H* (фенол), *N-H* (первичные и вторичные амины), *S-H* (тиофенол и бензилмеркаптан), *C-H* (алкилбензолы, ацетонитрил, малоновая кислота). Связи *C-H* характеризуются особой прочностью, а реакции с ними – высокими энергиями активации (больше 30 кДж/моль). Оказалось, что константы скорости превышают на 4-6 порядков значения, рассчитанные по данным, полученным для жидкой фазы при повышенных температурах.

Кинетика реакции макрорадикалов, полученных при деструкции ПС, поливинилацетата и др., с малоновой кислотой



изучена в широком интервале температур (от 100 до 200 К). Скорость реакции при 100-150К почти не зависит от температуры. При $T > 150K$ скорость резко возрастает, а при $T > 200K$ её измерить не удалось из-за слишком быстрого протекания реакции.

Полученные экспериментально величины констант скоростей реакций передачи атома водорода хорошо согласуются с рассчитанными с учетом туннельного просачивания атома водорода сквозь потенциальный барьер.

Передача атома водорода определяет процесс миграции свободной валентности и стабилизации макрорадикалов в полимерах. Так, известно, что радикальные продукты механической деструкции полимеров даже при низких температурах (около 80К) содержат срединные макрорадикалы, образующиеся при отрыве атомов водорода от звеньев полимерной цепи.

Еще один пример передачи атома водорода в полимерах – взаимодействие пероксидных радикалов с макромолекулами, являющееся лимитирующей стадией низкотемпературного окисления полимеров.



Реакция изучена для ПММА и ПС в широком диапазоне температур в вакууме после прекращения механической обработки. Как и для других реакций, протекающих в твердой фазе, обнаружена кинетическая неэквивалентность реагирующих частиц: функция распределения по константам скоростей «механических» пероксидных радикалов в ПММА и ПС при 210-300К имеет гиперболический вид. В полистироле, например, различия в значениях констант

скоростей для отдельных фракций функции распределения достигают десяти порядков величины:

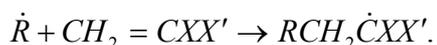
$$k_{\max} = 3.8 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{43}{RT}\right) \text{ и } k_{\max} = 1.3 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{88}{RT}\right)$$

(значения энергии активации даны в кДж/моль).

Таким образом, при изучении механохимических реакций передачи атома водорода обнаружены и исследованы интересные кинетические особенности: туннельная передача атома водорода при низкой температуре, неэквивалентность реагирующих частиц в твердой фазе, «механическое перемешивание» функции распределения. Однако влияние механических напряжений на энергию активации реакции передачи атома водорода не обнаружено.

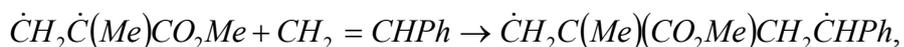
Присоединение

При механической обработке смесей полимеров с мономерами в вибромельнице получены экспериментальные данные по реакциям присоединения свободных радикалов к связям $C=C$. Обнаружено, что макрорадикалы $-CXX\dot{C}H_2$, $-CH_2\dot{C}XX'$ ($X = H, Me$; $X' = Ph, CO_2Me, OCOMe$) при 80 – 100К легко вступают в реакцию



В тех же условиях к бензолу и его производным присоединяются углеродные и силильные макрорадикалы с образованием радикалов циклогексадиенильного типа.

Кинетика реакции



протекающей при механической обработке исходных веществ в мельнице, изучена в диапазоне температур 80-143 К. При 80К реакция не идет, а при 113-143К зависимость константы скорости от температуры подчиняется уравнению Аррениуса. Энергия активации реакции (21 кДж/моль) соответствует энергии активации этой же реакции в жидкой фазе при 280-330К.

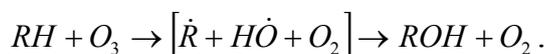
Таким образом, для реакций присоединения с относительно низкими энергиями активации не обнаружены механохимические эффекты. По-видимому, для их обнаружения следует изучать реакции с более высокими энергиями активации.

В исследованных к настоящему времени свободнорадикальных реакциях роль механических напряжений сводится к инициированию макрорадикалов и к обеспечению массопереноса (встреча реагентов друг с другом). Влияние механических воздействий на энергию активации в этих реакциях не обнаружено.

Реакции окисления и гидролиза

Для некоторых реакций (окисление, гидролиз) отчетливо наблюдается влияние механического напряжения на потенциальные барьеры. Впервые ускорение окисления под действием растяжения было обнаружено Кузьминским и др. еще в 1953г. (окисление эластомеров под действием атмосферного кислорода).

Крисюк с соавторами проводил окисление полиолефинов озоном.



Процесс окисления (поглощение озона и образование свободных радикалов) ориентированных пленок полипропилена ускоряется в 2-5 раз при приложении растягивающего усилия от 33 до 145 Гпа.

Под влиянием механических напряжений происходит ускорение гидролиза полиамидов.

И окисление полиолефинов озоном и гидролиз полиамидов ускоряются по экспоненциальному закону при растяжении полимеров (в интервале температур 328-369К)

$$\ln \frac{k}{k_0} = \frac{\alpha \sigma}{RT},$$

где k_0 – значение константы скорости в отсутствие растягивающего напряжения σ . Константа α характеризует чувствительность реакции к напряжению и зависит от структуры полимера.

Увеличение скорости окисления полиолефинов не может быть объяснено ни изменением диффузионно-сорбционных параметров, ни изменением молекулярной подвижности, ни деструкцией полимерных цепей. Под действием растяжения происходит изменение реакционной способности связей $C-H$ полимерных цепей аналогично тому, как это происходит в реакциях отрыва атомов водорода от напряженных циклов. При отрыве атома водорода sp^3 – гибридизация меняется на sp^2 , что приводит к увеличению валентного угла. Это приближает структуру к переходному состоянию и, как следствие, ускоряет реакцию.

Аналогично, на качественном уровне можно объяснить ускорение гидролиза полиамидов. Связь $C-N$ в полиамиде упрочнена за счет делокализации π - электронов карбонильной группы, взаимодействующих с π -

орбиталью азота. При растяжении взаимодействующие орбитали удаляются друг от друга, сопряжение ослабляется и гидролиз протекает быстрее.

Квантово-химический расчет сечения поверхности потенциальной энергии для низкомолекулярных моделей полимерных цепей (метана, пропана, бутана) показал, что растяжение молекул приводит к ослаблению связей $C-H$. При растяжении молекулы энергия исходного состояния растет в большей степени, чем энергия переходного состояния, что приводит к снижению энергии активации реакции. При этом чувствительность реакции к деформации возрастает с ростом прочности (этой) связи и с падением активности акцептора водорода.

Изменение энергии активации реакции под влиянием силы f описывается уравнением

$$\Delta E_a = f(l^\ddagger - l_0),$$

где l^\ddagger, l_0 длины реакционного фрагмента в переходном и исходном состояниях.

Растяжение молекул в соответствии с этим уравнением будет ускорять реакции, в которых образование переходного комплекса сопровождается увеличением длины реакционного фрагмента.

Механохимия белков и полипептидов

Изучение механохимии белков и полипептидов дает ключ к пониманию некоторых явлений, происходящих в живых организмах. Кроме того, при приготовлении пищи, лекарств и т.п. белки подвергаются механическим воздействиям, что может приводить к изменениям их структуры и свойств.

Основные механохимические процессы, происходящие в белках: разрыв ковалентных связей в полипептидных цепях, механоактивированный гидролиз пептидных связей⁴ и разрушение слабых межмолекулярных связей. Механические воздействия способны также вызывать изменения каталитической активности белков – ферментов.

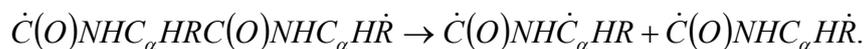
Механическая деструкция ковалентных связей

При механической обработке (измельчение, растяжение) образцов полиаминокислот (полиаланин, полилейцин, поливалин), фибриллярных белков (коллаген, шелк), глобулярных белков (трипсин, субтилизин, сывороточный альбумин), олигопептидов (грамицидин, бацитрацин) обнаружено (данные ЭПР) появление свободных радикалов, причем спектры ЭПР в желатине, коллагене, шелке, сывороточном альбумине и т.д., имеют много общего, несмотря на их разный аминокислотный состав. Экспериментальный материал,

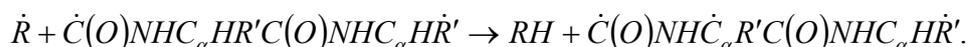
⁴ Пептиды – природные или синтетические вещества, молекулы которых построены из остатков α -аминокислот, соединенных между собой пептидными связями. Пептидная связь – связь $C-N$, соединяющая остатки аминокислот в пептидах и белках.

накопленный к настоящему времени, позволил установить структуру образующихся свободных радикалов и тип разрываемой связи.

На основании анализа спектральных характеристик радикалов, полученных механической обработкой полипептидов при температуре около 80-100К, и их превращений при нагревании до 200-250К и под действием света можно сделать вывод, что в полипептидах в основном происходит разрыв связей C – C



При этом сначала образуются активные концевые радикалы, которые затем взаимодействуют с полипептидными цепями с образованием срединных радикалов.



Параллельно с отрывом атома водорода от α - атома углерода по отношению к CO- группе в некоторых случаях (например, в полилейцине) возможна его передача от боковых заместителей с образованием радикалов $\dot{N}HCH(CH_2\dot{C}Me_2)\dot{C}(O)$.

В трипсине, альбумине, инсулине механический разрыв основных полипептидных цепей сопровождается разрывом связей C – S. Связи C – S менее прочные, чем связи C – C и разрушаются с большей скоростью.

Скорость образования свободных радикалов в белках выше, чем в линейных синтетических полимерах. Скорость механической деструкции коллагена была рассчитана из скорости накопления свободных радикалов и сопоставлена со скоростью уменьшения молекулярной массы этого белка, рассчитанной по данным электрофореза. Оказалось, что скорость разрыва ковалентных связей C – C коллагена, диспергированного в микро – (80-90К) и вибрмельнице (100-150К), составляют по данным ЭПР $1.5 \cdot 10^{15}$ и $8 \cdot 10^{15}$ связей/г·с соответственно, а по данным электрофореза – $1.8 \cdot 10^{15}$ и $9.6 \cdot 10^{15}$ связей/г·с, т.е. значения, полученные двумя разными методами, удовлетворительно согласуются между собой.

Представленные данные подтверждают, что основным источником образования свободных радикалов при механическом измельчении белков является гомолитический разрыв полипептидной цепи.

Механоактивированный гидролиз

Полиамиды легко подвергаются механоактивированному гидролизу. Так, после механического диспергирования трипсина при 295К в образце были обнаружены продукты гидролиза – *n*-концевые аминокислоты (глицин, тирозин, серин, глутаминовая и аспарагиновая кислоты). Если трипсин

диспергировали при низкой температуре (около 80К), то аминокислоты не образовывались.

Разрушение слабых межмолекулярных взаимодействий

Разрушение слабых межмолекулярных взаимодействий (водородных связей, гидрофобных и электростатических взаимодействий) влечет за собой конформационные перестройки и разупорядочение структуры белков и является, вероятно, основной причиной их механической денатурации (обратимой и необратимой). Конформационные превращения были изучены и для глобулярных белков (трипсин, субтилизин), и для фибриллярных со стержневидными молекулами (коллаген).

Механическая обработка коллагена приводит к его деструкции и уменьшению молекулярной массы и вязкости. Принято, что изменение вязкости раствора коллагена целиком обусловлено уменьшением размера макромолекул из-за разрыва ковалентных связей в процессе диспергирования, а форма молекул при этом не меняется. Однако экспериментальные значения намного меньше рассчитанных, что является косвенным указанием на изменение стержнеобразной формы макромолекул.

Другим свидетельством изменения формы макромолекул коллагена является существенное уменьшение величины удельного оптического вращения $[\alpha]_D$ на глубоких стадиях измельчения.

Наглядное представление об изменении стержнеобразной формы молекул коллагена (появление подковообразных молекул, сферических частиц, ассоциатов разной формы и размеров) дают электронные микрофотографии разбавленных растворов образцов коллагена, подвергнутых механическим воздействиям.

Итак, экспериментальные данные, полученные для коллагена, свидетельствуют о том, что кроме разрыва ковалентных связей макромолекул с образованием свободных радикалов, происходит разрушение слабых межмолекулярных взаимодействий. Это приводит к разупорядочиванию структуры белка, изменению конформации макромолекул, к их механической денатурации. На глубоких стадиях процесса коллаген приобретает свойства гибкоцепной желатины, образуя в разбавленных растворах свернутые в клубки молекулы, а также ассоциаты, которые представляют собой несколько макромолекул, удерживаемых вместе новыми межмолекулярными связями, возникающими по закону случая.

В образцах глобулярных белков, трипсина и субтилизина, подвергнутых механическому диспергированию, обнаружена нерастворимая в воде фракция, доля которой возрастает с увеличением продолжительности измельчения. Однако ее появление не связано с образованием ковалентных сшивок, так как эта фракция растворяется при нагревании. По-видимому, в результате диспергирования происходит изменение конформации молекул белка, приводящее к их ассоциации – «механической» денатурации.

Изменение каталитической и биологической активности белков

Установлено, что при растяжении полиамидной нити ферментативная активность иммобилизованного на ней трипсина или химотрипсина падает в 3-6 раз. Однако после прекращения растяжения и последующей релаксации активность ферментов восстанавливается, т.е. в данном случае происходит обратимая инактивация ферментов. Таким образом, с помощью механического воздействия на иммобилизованные ферменты можно менять их конформацию и регулировать каталитические свойства.

Необратимую инактивацию некоторых ферментов наблюдали при их прессовании (давление ≤ 550 Мпа) и механическом измельчении. Такие данные имеются для трипсина и субтилизина. По-видимому, механическая деформация приводит к изменению конформации фермента и изменению микроструктуры активного центра. Часть молекул ферментов полностью утрачивает свою каталитическую активность, а другая часть «работает» с меньшей скоростью, чем молекулы нативного фермента.

Было изучено влияние механических воздействий на тималин, который представляет собой комплекс полипептидов с иммунно-модуляторными свойствами. Биологическая активность препарата в опытах *in vitro* и *in vivo* возрастала после мягкой механической обработки в мельнице. Причины этого эффекта пока не установлены.

Механохимический синтез органических соединений

Твердофазный механохимический синтез

Механохимический синтез приобретает все большее значение среди других методов синтеза. Большие успехи достигнуты в области твердофазного синтеза с использованием планетарных мельниц – активаторов и наковален Бриджмена.

Первые работы в этой области связаны с реакциями полимер - низкомолекулярное соединение и полимер-полимер, приводящими к модификации исходных макромолекул и получению блок - привитых полимеров, успешно использующихся на практике. Механическую обработку этих систем проводили в пластикаторах, экструдерах, мельницах, на вальцах и т.д. В более поздних работах использовали аппаратуру различного типа, начиная от простейших ступок и кончая мельницами-активаторами и наковальнями Бриджмена. Планетарные мельницы работают в импульсном режиме; давление, которое они создают, обычно составляет несколько гигапаскалей. Наковальни Бриджмена создают постоянное поле напряжений с давлением около 10 ГПа, а давление в специально созданных алмазных наковальнях может достигать 550 ГПа.

При использовании этой аппаратуры основная роль механических воздействий сводится к принудительному переносу реагирующих частиц и к обеспечению их контакта, хотя свой вклад в протекание реакций вносят и

другие механизмы. Пластическая деформация обеспечивает массоперенос и перемешивание реагентов, а также удаляет продукты реакции из реакционной зоны.

Обнаружены твердофазные механохимические реакции, протекающие в условиях взрыва, вызванные сильным одноосным сжатием; характеристические времена таких реакций составляют всего 10^{-5} - 10^{-7} с.

Наиболее вероятны два механизма механохимических реакций: 1) под действием механических напряжений происходит перемешивание на молекулярном уровне и 2) продукт образуется на поверхности макроскопических реагирующих частиц. Однако высокие скорости «взрывных» реакций этими механизмами объяснить нельзя. Высказано предположение, что действие ударной волны разрыхляет решетку реагирующих веществ и делает систему квазигомогенной.

Ниже приведено несколько примеров механохимических синтезов.

Реакции Дильса - Альдера⁵

Воздействие деформации сдвига на твердые циклопентадиен и циклобутadiен (20-50 кбар, около 150К) приводит к образованию дициклопентадиена и винилциклогексана соответственно.

Синтез амидов (реакции ацилирования)

Твердые смеси ароматических аминов с карбоновыми кислотами реагируют (давление до 8 Гпа, 200-300 К) с образованием амидов. Выходы достигают 50% и более; скорости превращения в сотни тысяч раз выше, чем при проведении тех же процессов в жидкой фазе.

В случае орто-фенилендиамина циклизация образующегося амида приводит к соответствующим бензоимидазолам. Реакция циклизации ускоряется механическим напряжением в меньшей степени, чем образование амида.

Проведен механохимический синтез фталазола при совместной механической обработке фталевого ангидрида и сульфатиазола. Полученный (с выходом, близким к количественному) продукт не содержит примесей фталазолимида и эфиров фталевой кислоты, которые обычно образуются при жидкофазном синтезе.

Вообще фталевый ангидрид легко вступает в твердофазные механохимические реакции. Так, его взаимодействие с сульфацетамидом, инициированное давлением, приводит к N-фталилсульфацетамиду. Следует отметить, что реакции с фталевым ангидридом не останавливаются после прекращения механических воздействий.

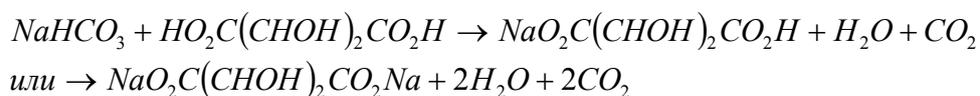
⁵ Дильса-Альдера реакция (диеновый синтез, циклоприсоединение) – присоединение в-в (диенофилов), содержащих кратную связь, активированную соседней электроноакцепторной группой с образованием циклических структур.

Синтез полипептидов

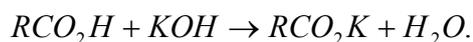
Действие высокого давления со сдвигом на аминокислоты приводит к пептидам. При этом, так же как и в случае амидов, преимущественно образуются линейные продукты, а не циклические (дикетопиперазины), характерные для реакций, идущих в растворах и расплавах.

Синтез солей органических кислот

При действии давления (1-15 кПа) на смесь бикарбоната натрия с винной кислотой наблюдалось образование тартратов натрия

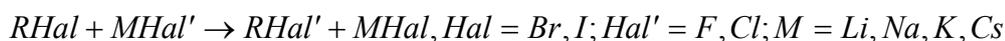


Действие высокого давления в сочетании с деформацией сдвига в условиях взрыва приводит с выходами 70-80% к солям органических кислот в реакциях типа



Взаимодействие соды с бензойной или салициловой кислотами проводили в планетарной мельнице-активаторе. Процесс имеет явные преимущества перед обычным жидкофазным синтезом: осуществляется в одну технологическую стадию вместо стандартных шести-семи, не требует применения воды и т.д.

Реакции обмена с галогенами



протекают как с ароматическими соединениями, так и в алифатическом ряду.

Синтез металлоорганических соединений

Показана принципиальная возможность механохимического синтеза металлоорганических и комплексных соединений. Получены циклопентадиенильные, дикарболлильные, β - дикетонатные и другие металлоорганические соединения.

Механосинтез и нанотехнология

Одной из задач молекулярной нанотехнологии, которая успешно развивается на протяжении последних 10-15 лет, является конструирование сложных химических структур. Показана принципиальная возможность проведения химической реакции в условиях, когда она контролируется принудительным механическим перемещением индивидуальных реагирующих частиц (атомов, молекул, свободных радикалов). Работу по перемещению частиц совершают молекулярные мельницы и манипуляторы, в качестве которых могут быть использованы атомный силовой микроскоп (АСМ), сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) и некоторые другие устройства. С их помощью атомы или молекулы помещают (позиционируют) в определенное положение друг относительно друга (с учетом ориентации и расстояния между ними, необходимых для инициирования реакции). Например, АСМ позволяет располагать поверхности образца друг относительно друга с точностью до 0.01 нм, обеспечивая при этом силы сжатия до 0.01 нН. С помощью СТМ позиционировали атомы ксенона (4К) на поверхности монокристалла никеля, что приводило к образованию линейного гептамера.

Позиционный механосинтез проводится в вакууме и сильно отличается от обычного газо- и жидкофазного синтеза. Для него, так же как и для твердофазных реакций, абсолютно неприменимо понятие концентрации (число молекул данного типа в единице объема). В позиционном механосинтезе определенную роль играют локальные стерические и электронные эффекты, однако решающее влияние на скорость реакции оказывает механическое позиционирование.

Действующая на частицы сила F и активационная длина Δl^\ddagger связаны соотношением

$$\Delta l^\ddagger = -kT \left(\frac{d}{dF} \ln k_{react} \right)_T,$$

где k_{react} - константа скорости реакции. Обычно $\Delta l^\ddagger \cong -0.1 \text{ нм}$ и вероятные силы сжатия достигают 5нН, что соответствует $E_a \sim 300 \text{ кДж/моль}$. Более реалистичные оценки снижения энергии активации за счет действия механических сил проведены при рассмотрении реакций разрыва валентной связи и свободнорадикального замещения.

В рамках одномерной модели и теории переходного состояния условие протекания реакции дается выражением

$$\Delta U^\ddagger \leq kT \left(\frac{t_{react} f_{TST}}{-\ln P_{err}} \right),$$

где ΔU^\ddagger - высота потенциального барьера, t_{react} - время протекания реакции, f_{TST} - частотный фактор (для механохимических реакций с относительно жестко установленным расположением реагирующих частиц $f_{TST} \geq 10^{12} \text{ с}^{-1}$), P_{err} -

вероятность ошибки в механохимической операции. При 300К, полагая $t_{\text{react}} = 10^{-7} \text{ с}$, $P_{\text{err}} = 10^{-15}$, найдем $\Delta U^{\ddagger} \leq 20 \text{ кДж/моль}$.

Позиционный механосинтез обладает рядом преимуществ. Так, при его использовании (в отличие от обычного диффузионного механосинтеза) можно избежать побочных реакций, что особенно желательно при синтезе сложных молекул, обладающих большим числом функциональных групп. В позиционном механосинтезе незапланированные встречи молекул не происходят и поэтому нежелательные реакции исключены.

Одно из ограничений применимости данного метода состоит в том, что такие механосинтетические системы, как правило, чувствительны к термической деструкции, и с помощью позиционного механосинтеза можно проводить лишь те реакции, которые протекают при комнатной температуре, т.е. их энергия активации должна быть невелика.

Механическое позиционирование обеспечивает превращение механической энергии в химическую энергию. Оно позволяет сделать выбор между альтернативными путями реакции, уменьшить энергию активации и повысить эффективную концентрацию реагентов, так как помещает их в наиболее выгодное положение друг относительно друга.

Предполагается, что позиционный механосинтез будет использован для конструирования сложных молекул, например, алмазоподобных структур. Алмазоподобные материалы обладают такими качествами (прочность, жесткость, небольшая удельная масса и др.), которые позволят применять их в наномеханических системах для проведения позиционного механосинтеза других сложных молекул.

Алмазоподобные структуры состоят из полициклических органических молекул, построенных из атомов углерода в sp^3 – гибридизации. На некоторых плоскостях, (110) и (100), находятся напряженные реакционноспособные алкеновые группировки, которые позволяют алмазоподобным структурам участвовать в синтетических операциях. Обычно в алмазе плоскость (111) гидрирована, что открывает возможность ее химического модифицирования.

Один из путей модифицирования основан на реакции отрыва атома водорода, которая играет значительную роль в синтезе алмазов. Для отрыва атома водорода могут быть использованы свободные радикалы различной структуры. Для проведения позиционного механосинтеза радикалы должны отвечать ряду требований. Они должны обладать очень высоким сродством к водороду, не содержать в структуре громоздких групп, являться частью структуры, которая может быть прикреплена к острию АСМ или СТМ и будет использована как держатель при позиционировании, обладать механической и химической стабильностью при позиционировании, легко готовиться и регенерироваться.

Под действием анизотропных сил сжатия (около 20 Гпа) при комнатной температуре фуллерен способен превращаться в алмазы, поэтому предусматривается возможность его использования для проведения позиционного механосинтеза алмазоподобных веществ.

Реакции полимеризации

Впервые протекание механохимических реакций полимеризации было обнаружено при диспергировании производных акриловой и метакриловой кислот (акриламида, метакриламида, натриевых и калиевых солей этих кислот) в присутствии некоторых солей, металлов и оксидов, служащих инициаторами.

При действии высоких давлений (около 10^3 МПа) в сочетании с деформацией сдвига даже при температуре жидкого азота происходит полимеризация некоторых низкомолекулярных соединений. Таковы соединения, содержащие связи $C=C$ (этилен, стирол, метилстирол и др.), $C\equiv C$ (производные ацетилена), сопряженные двойные связи (бутадиен, циклопентадиен и др.), ароматические циклы (бензол, нафталин, антрацен и др.), гетероциклы (пиридин, тиофен и др.).

В принципе, высокие давления в сочетании с деформацией сдвига могут вызвать протекание реакций, которые не идут в обычных условиях. Например, энергия активации димеризации этилена составляет около 200 кДж/моль, однако под действием давления и деформации сдвига обе π -связи молекулы этилена могут быть разорваны. Образовавшийся бирадикал далее может димеризоваться с возникновением циклобутана или инициировать полимеризацию.

Также можно утверждать, что аналогичным образом происходит раскрытие ароматического цикла в бензоле, пиридине, полиядерных соединениях и др., хотя реальные механизмы этих превращений достаточно сложны.

В некоторых случаях действие механических напряжений вызывает резкое увеличение скоростей полимеризации. Так, константы скорости механоиницируемой полимеризации стирола, акриламида и других мономеров на 2-5 порядков выше соответствующих констант, полученных для реакций в жидкой фазе.

Обнаружены реакции полимеризации замороженных мономеров, протекающие с очень высокими скоростями при температуре не выше 77К. Установлено, что основной движущей силой исследуемых процессов является воздействие механических напряжений. Так, локальное механическое воздействие (укол иглой) при 77К на замороженный циклопентадиен, полученный методом молекулярных пучков, вызывает его цепную полимеризацию; аналогичным образом локальное воздействие на γ -облученный твердый ацетальдегид инициирует его криополимеризацию (даже при 4.2 К).

После локального механического воздействия на замороженный образец происходит образование первичной трещины, инициирующей процесс самопроизвольного распространения по образцу узкой зоны, сильно иссеченной развитой сетью свежееобразованных трещин. Химическая реакция протекает на поверхности трещин (или вблизи них) и, в свою очередь, создает условия для дальнейшего разрушения в соседнем участке матрицы. Нарушение монолитности образца может происходить, например, вследствие возникновения в ходе реакции температурных или плотностных градиентов,

создающих разрушающие образец напряжения. Таким образом, идет послойное диспергирование матрицы под действием бегущего поля механических напряжений, происходит самопроизвольное распространение волны реакции по образцу.

Взаимосвязь реакционной способности и возникающих в реакции механических напряжений была изучена методом ЭПР при размораживании органических кристаллов диацилпероксидов, подвергнутых фотолизу при $\sim 15\text{K}$. В системе образуются радикальные пары и молекулы диоксида углерода, создающие высокое локальное давление. Возникающее при этом механическое напряжение релаксирует за счет движения молекул к поверхности.

Образование молекулярных комплексов

При механических воздействиях на двухкомпонентные системы образуются молекулярные комплексы разного типа: комплексы с переносом заряда, соединения включения, комплексы, удерживаемые кислотно-основными взаимодействиями, водородными связями и просто ван-дер-ваальсовыми силами.

Комплексообразование кислотно-основного характера между фенолами и аминами обнаружено для гексаметилентетрамина (уротропина) и резорцина. Реакция протекает при взрыве, инициированном сжатием, а также в сравнительно мягких условиях – в дезинтеграторе; в обоих случаях выходы почти количественные.

Показана принципиальная возможность проведения механохимического синтеза интерполимерных комплексов – полимерных соединений, стабилизированных связями ионного типа, в условиях высокого давления в сочетании с деформациями сдвига. В качестве исходных соединений были взяты полиметакриловая кислота (полимерная кислота) и ПММА или полиметилвинилтетразол (полимерные основания).

При совместном механическом измельчении поливинилпирролидона (ПВП) с некоторыми добавками (Д) (хлоранилом, фенотиазином, гидрохиноном, акридином и т.п.) обнаружено образование комплексов с переносом заряда $n-\pi$ и $\pi-\pi$ - типов, например, PVP^+D^- (с хлоранилом) или PVP^-D^+ (с фенотиазином).

Проведены исследования спектров ЭПР образцов, полученных при перетирании в ступке двух веществ, образующих стабильные радикалы, одно из которых является донором электронов (Д) (фенолы, пирокатехины, порфирины и т.п.), а другое акцептором (А) (например, хиноны). Удалось зарегистрировать спектры ЭПР первичных продуктов взаимодействия – бирадикальных триплетных комплексов или радикальных пар – и вторичных продуктов – свободных радикалов.



Механически генерированные триплетные молекулярные комплексы или радикальные пары гораздо стабильнее, чем приготовленные фотолизом тех же донорно-акцепторных твердых смесей. По-видимому, после образования они быстро встраиваются в новую кристаллическую решетку, возникающую при механическом воздействии.

Перенос электрона обнаружен также при действии упругих звуковых волн на смеси органических соединений – доноров и акцепторов электронов.

При совместном механическом измельчении α - и β - циклодекстринов с ацетилсалициловой, бензойной и n - оксibenзойной кислотами образуются соединения включения. Их образование идет через стадию аморфизации полимеров и низкомолекулярных кристаллов с последующим растворением кристаллов в аморфной среде. Соединение включения было получено при измельчении γ - циклодекстрина с фуллереном. При этом происходит солюбилизация последнего⁶.

подавляющая часть исследований в области синтеза молекулярных комплексов связана с новыми методами создания лекарств, направленными на повышение их терапевтической активности, которая зависит от биодоступности. Биодоступность плохо растворимых в воде лекарственных веществ (ЛВ) лимитируется скоростью их растворения. Оказалось, что при совместном измельчении ЛВ с полимерами различной структуры происходит распределение (вплоть до молекулярного) ЛВ в полимерной матрице, образуются молекулярные комплексы (в технологии лекарств их называют твердыми дисперсиями). Как правило, такое совместное измельчение позволяет повысить растворимость и скорость растворения гидрофобных соединений в водных средах. Вместе с тем, при соответствующем подборе исходной пары, состоящей из полимера-носителя и ЛВ, можно затормозить высвобождение лекарства из молекулярного комплекса (препараты пролонгированного действия). Эти препараты, например, получены при совместном измельчении некоторых ЛВ бензимидазольного ряда с микрокристаллической целлюлозой.

В качестве полимерной матрицы обычно используют природные полимеры: целлюлозу и ее производные, крахмал, циклодекстрины, белки, хитин, хитозан, пектин, а также некоторые синтетические полимеры (полиэтиленоксид, поливинилпирролидон).

Большая часть ЛВ - низкомолекулярные органические соединения, содержащие в своей структуре функциональные группы, образующие межмолекулярные водородные связи ($C=O$, OH , NH и т.д.). В процессе механического диспергирования смесей ЛВ с полимерами межмолекулярные водородные связи разрушаются и возникают новые водородные связи с макромолекулами (данные ИК-спектроскопии). Так, молекулы бензойной, салициловой, ацетилсалициловой кислот, гексобарбитала и др. образуют водородные связи типа $\text{>C=O} \cdots \text{HOR}$ с молекулами целлюлозы и олигосахаридов; производные барбитуровой кислоты образуют, кроме того,

⁶ Солюбилизация (коллоидное растворение), проникновение молекул низкомолекулярного вещества, не растворимого в какой-либо жидкости, внутрь находящихся в ней мицелл ПАВ или глобул макромолекул.

связи $NH \cdots O(H)R$ с гидроксильными группами полимеров. В описанных выше соединениях включения, полученных при измельчении циклодекстринов с ацетилсалициловой, бензойной и *n* – оксибензойной кислотами, образовывались водородные связи между OH – группами циклодекстрина и $C=O$ группами кислот.

Весьма подробно методами ИК–спектроскопии было изучено перераспределение водородных связей при измельчении ацетилсалициловой кислоты (аспирина) с некоторыми наполнителями (целлюлозой, оксидом алюминия). Для аспирина характерна полоса поглощения с максимумом при 1695 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям группы $C=O$ в димере. После измельчения образца наблюдали уширение и сдвиг частоты колебаний димера в область $1700\text{--}1710\text{ см}^{-1}$, что указывает на появление мономерной формы с внутримолекулярной водородной связью. Превращение димерной формы в мономерную подтверждают также оптические спектры диффузного отражения. Образование молекулярных комплексов аспирина с наполнителями (частота колебаний $\nu_{CO}=1749\text{ см}^{-1}$) не было обнаружено.

При измельчении изобутифенилпропионовой кислоты (ибопруфена) с полиэтиленгликолем обнаружено наличие водородных связей между карбоксильными группами ЛВ и гидроксильными группами полимера (данные ИК-спектроскопии) и ван-дер-ваальсово взаимодействие между молекулами полимера и ароматическими циклами ибопруфена (электронные спектры поглощения, спектры люминесценции).

На рентгеновских дифрактограммах после измельчения смеси ЛВ - полимер обычно исчезают пики, характерные для ЛВ.

Начальная скорость растворения ЛВ после его совместного диспергирования с полимерами может возрасти в десятки раз. Растворимость повышается особенно в тех случаях, когда в ходе механической обработки образуется новая полиморфная модификация с более высокой растворимостью. Например, в случае совместного измельчения сульфата азола с поливинилпирролидоном в планетарной мельнице растворимость ЛВ увеличивается почти в 10 раз.

Таким образом, все описанные выше данные указывают на то, что при механическом диспергировании ЛВ с полимерами образуются молекулярные комплексы, стабилизированные в основном за счет водородных связей.

Выводы

Под действием механических напряжений в органических соединениях протекают многочисленные физико-химические превращения и химические реакции. В их основе лежат разрыв связей, генерирование свободных радикалов, снижение энергии активации реакции, обеспечение транспорта реагирующих частиц и т.д.

В некоторых случаях выходы механохимических реакций превышают выходы аналогичных реакций в растворах. К достоинствам

механохимического синтеза относятся его проведение при низких температурах, экологическая чистота (не требуются растворители) и возможность упрощения технологической схемы процесса.

Механохимические методы получили признание в технологии лекарственных препаратов. Новое перспективное направление в механохимии – позиционный механосинтез – тесно связано с молекулярной нанотехнологией.

4.3.4. Плазмохимия

Плазмохимия, являющаяся одной из химических дисциплин химии высоких энергий, фактически начала формироваться только в 60-х годах 20-ого столетия. Значительный вклад в её формирование внесли советские учёные во главе с профессором Л.С. Полаком.

Плазмохимические процессы принято делить на две группы: квазиравновесные и неравновесные. Разумеется, и в том и в другом случае термодинамическое равновесие отсутствует. Однако, в первом случае, к которому преимущественно относятся процессы в плазме атмосферного и более высокого давления, можно говорить об установлении равновесного распределения по некоторым степеням свободы, так что для оценок можно пользоваться термодинамическими расчётами с температурой, определяемой как среднemasсовая температура газа. Во втором случае термодинамический подход неприменим даже в принципе. Основное различие между системами, относящимися к первой или второй группе, как это было отмечено выше, - величина давления. Однако, это не единственный критерий. Часто говорят о температуре газа в плазме в качестве критерия. В этом отношении процессы, относящиеся ко второй группе, связывают с понятием *холодная плазма (cold plasma)*. Условно можно считать систему относящейся к холодной плазме, если трансляционная энергия тяжёлых частиц плазмы, отвечает температуре существенно меньшей 1000К. Типы газовых разрядов, являющихся генераторами «квазиравновесной» и «холодной» плазмы, приведены в следующей таблице.

Генераторы «квазиравновесной» и «холодной» плазмы.

№	Генераторы «квазиравновесной» плазмы	Генераторы «холодной» плазмы
1	Электродуговые плазматроны постоянного тока атмосферного и повышенного давления	Тлеющий разряд пониженного давления постоянного тока или промышленной частоты
2	Высокочастотные плазматроны атмосферного и повышенного давления	Высокочастотный разряда пониженного давления
3	Сверхвысокочастотные плазматроны атмосферного	Сверхвысокочастотные разряды пониженного давления

4	и повышенного давления	Тлеющий разряд атмосферного давления с очень быстрым протоком газа
5		Коронный разряд атмосферного или повышенного давления
6		Поверхностно-барьерный разряд атмосферного давления

Качественной характеристикой, определяющей различие между двумя указанными типами плазмы является не только значение трансляционной температуры нейтрального газа, но и так называемый отрыв «температуры электронов» от температуры газа. Если в дуговых плазматронах температура газа, сильно зависящая от природы плазмообразующего газа, может достигать $\sim 20\ 000\text{K}$, а температура (точнее, средняя энергия трансляционного движения) электронов лишь немного превышает температуру газа, то в плазме низкого давления температура газа может лишь немного отличаться от комнатной, а электронная температура в 100 раз превышает газовую.

Указанные различия двух типов плазмы соответствуют различию в протекающих процессах и подходах к их описанию и расчётам.

«Квазиравновесная» плазма

Энергия активации процессов, осуществляемых в «квазиравновесной» плазме, превышает среднюю энергию поступательного движения частиц kT , и химическая реакция, являющаяся, естественно, неравновесным процессом, не вносит существенных изменений в равновесное распределение частиц по энергиям. Следовательно, при описании квазиравновесных плазмохимических процессов можно пользоваться основными положениями формальной химической кинетики. Для проведения таких процессов в оптимальных условиях необходимо знать их термодинамические и кинетические особенности и правильно решать проблему закалки продуктов реакции. Специальное теоретическое и экспериментальное исследование проблемы закалки, играющей решающую роль для большинства квазиравновесных плазмохимических процессов, является одним из основных вопросов в организации плазмохимической технологии.

Существует два типа реакций в низкотемпературной плазме, при которых состав продуктов зависит от режима закалки. К первому типу относятся реакции, последовательно дающие ряд промежуточных продуктов, причём некоторые из них желательно зафиксировать. Примером таких реакций может служить превращение метана в ацетилен. Для таких реакций существенна не только скорость закалки (скорость охлаждения газовой смеси), но и момент начала снижения температуры – важно не опоздать с закалкой.

Особенность реакций второго типа состоит в том, что получаемое вещество является конечным продуктом реакции (идущей лишь при высокой

температуре), достаточно устойчивым при комнатной температуре. Задача закалки в этом случае – охладить продукты реакции настолько быстро, чтобы они не успели разложиться в промежуточном диапазоне температур. К этому типу реакций относится, например, термическое образование оксида азота в воздухе. В этом случае важно обеспечить необходимую скорость закалки и не начать её слишком рано, когда равновесие образования нужного продукта ещё не установилось.

Выполнение необходимого режима закалки очень сильно влияет на выход продуктов в плазмохимических реакциях. Так, при превращении метана в ацетилен достаточно опоздать с закалкой на 2 мс, чтобы концентрация ацетилена упала с 15.5% до 10%. Уменьшение скорости закалки нитрозных газов с 10^8 до 10^7 град/с снижает концентрацию оксида азота от 9.6% до 6.4%.

Более того, необходимо не просто обеспечить среднюю скорость закалки в некотором диапазоне температур, но и выдержать определённый закон $dT/dt = f(T)$. Нарушение этого закона в каком-либо диапазоне температуры нельзя компенсировать изменением режима закалки в другом диапазоне.

Неравновесная «холодная» плазма

Здесь ситуация принципиально отличается от случая «квазиравновесной» плазмы. Классический вариант неравновесной плазмы – плазма, возбуждаемая электромагнитным полем в газе пониженного давления. При типичных размерах реакторов, измеряемых сантиметрами или десятками сантиметров, речь идет о давлениях ниже $\sim 10^3$ Па. Чаще всего при этих условиях гибель заряженных частиц преимущественно происходит в процессе их диффузии к ограничивающим зону плазмы стенкам с последующей гетерогенной рекомбинацией. При вероятности гетерогенной рекомбинации зарядов предполагающейся равной единице гибель зарядов полностью определяется скоростью их диффузии. Соответствующая теория плазмы положительного столба носит название диффузионной теории. Полагая, что образование заряженных частиц происходит в результате объёмной одностадийной ионизации молекул электронными ударами, уравнение баланса электронов запишем в виде

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \operatorname{div} \bar{\Gamma}_e = \nu_i n_e .$$

Здесь ν_i - частота ионизации, $\bar{\Gamma}_e = -D_a \operatorname{grad} n_e$, D_a - коэффициент амбиполярной диффузии.

В одномерном стационарном случае при плоской геометрии системы записанное выше уравнение преобразуется к виду

$$\frac{d^2 n_e}{dx^2} + \frac{\nu_i}{D_a} n_e = 0 .$$

Решение этого уравнения для одномерного случая плазмы между двумя плоскостями с расстоянием между ними равным $2d$ даёт следующий результат:

$$n_e = n_{e0} \cos \frac{x}{L}; L = \sqrt{\frac{D_a}{\nu_i}}$$

В качестве граничного условия используем условие Шоттки – предположение о том, что косинусоидальное распределение на стенке первый раз обращается в нуль. Это очевидно даёт

$$\sqrt{\frac{D_a}{\nu_i}} = \frac{\pi}{2d}$$

Полученное выражение есть не что иное, как интегральное уравнение баланса электронов. Его решение даст зависимость от концентрации молекул (от давления) и геометрии разрядного объёма электронной функции распределения или связанных с ней средней энергии электронов или напряженности поля в плазме. Соответствующая зависимость может быть выражена в виде спадающей монотонной функции безразмерной величины, включающей давление, размер зоны плазмы и коэффициент, зависящий от рода газа (рис.10).

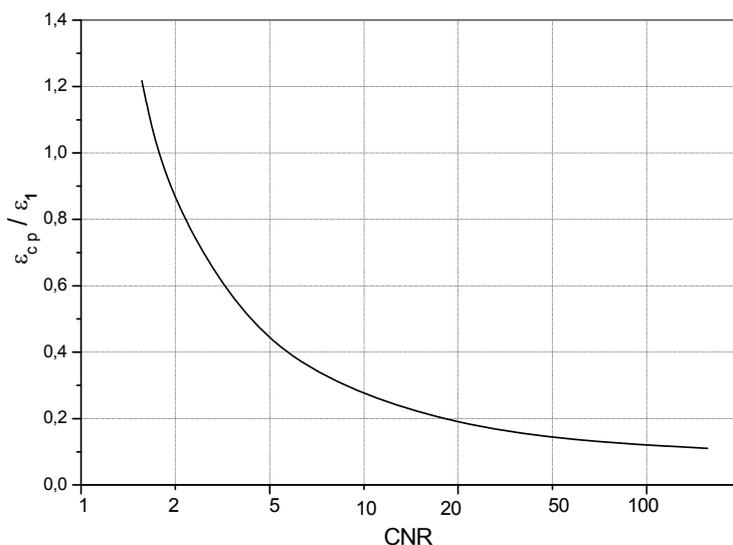


Рис. 10. Средняя энергия электронов в цилиндрической плазме с максвелловским распределением (ε_i - энергия ионизации атомов (молекул), N, R, C - концентрация атомов, радиус разрядной зоны и постоянная, зависящая от рода газа).

Приведённые соотношения, несмотря на то, что в их основе лежат довольно грубые упрощающие допущения, позволяют делать разумные оценки свойств газоразрядной плазмы низкого давления. Однако корректное решение полученного уравнения баланса, несмотря на всю его кажущуюся простоту, далеко не тривиально.

Учтём, что плазма низкого давления очень далека от состояния равновесия. Это значит, что для каждой степени свободы может существовать своё энергетическое распределение. Последнее же позволяет при анализе свойств плазмы рассматривать её состоящей из отдельных подсистем, энергетические распределения в которых лишь на первом этапе могут считаться независимыми. Поскольку важнейшую роль в плазменных процессах и в том числе в инициируемых ею химических превращениях играют электронные соударения (напомним, что средняя энергия электронов в такой плазме на два порядка превышает среднюю энергию тяжёлых частиц), в основе такого подхода лежит анализ кинетического уравнения для электронного газа. Таким образом, плазму, как единую систему, разбивают на следующие подсистемы: а) кинетики электронного газа б) колебательной кинетики, в) кинетики образования и гибели заряженных частиц; г) кинетики нейтральных частиц; д) тепловых источников; е) гетерогенных реакций.

Допуская слабую связь между подсистемами, можно сравнительно простым расчётным путём найти свойства системы в целом.

Расчёты начинаются с решения кинетического уравнения для электронного газа, которые выполняются в предположении, что свойства газовой фазы совпадают с исходными. На основе рассчитанной в таком приближении электронной функции распределения находят кинетические коэффициенты процессов электронных соударений. Это позволяет решить уравнение баланса заряженных частиц и определить приведённую напряжённость поля в стационарной плазме. Следующее за этим решение уравнений колебательной кинетики и кинетики нейтральных частиц в первом приближении даёт ответ на вопрос о степени изменения химического состава газовой системы под действием плазмы. Теперь можно вернуться к кинетическому уравнению для электронного газа и, решая его с новым составом газовой фазы, уточнить вид электронной функции распределения. Дальнейший путь очевиден. Это обычная итерационная процедура, предполагающая наличие хорошей сходимости результатов расчётов.

О технологических применениях «холодной» плазмы низкого давления

Совершенно очевидно, что при давлениях ≤ 1000 Па не только в балансе заряженных частиц плазмы, но и в её химических эффектах преимущественную роль играют гетерогенные процессы. Поэтому наиболее широкие применения такой плазмы связаны с процессами модифицирования поверхностей различных материалов. Отметим, что «холодная» плазма атмосферного давления (коронный разряд, поверхностно-барьерный разряд, быстропоточный тлеющий разряд) применяются практически только для таких же целей.

Сущность модифицирования заключается в удалении поверхностного слоя материала с образованием газообразных продуктов (травление) и (или) образовании слоя нового химического состава в результате гетерогенного взаимодействия активных частиц, генерируемых в зоне плазмы, или осаждения

на поверхность синтезируемого в плазме соединения. Материалы, подвергаемые плазменному модифицированию, образуют две большие группы. Первая из них это металлы и полупроводники, вторая – синтетические и природные полимерные материалы. Сфера применения процессов плазменного модифицирования довольно широка. Это электронная промышленность, машиностроение, легкая и текстильная промышленность, производство медицинских изделий и др. Некоторые примеры процессов плазменного модифицирования поверхностных свойств материалов приведены в следующей таблице.

№	Обрабатываемый материал	Плазмообразующий газ	Цель обработки, процесс
1	<i>Si</i>	O_2	Получение плёнки оксида кремния; гетерогенный процесс окисления кремния
2	<i>Si, Si + SiO₂</i>	$Ar + SiF_4$	Удаление поверхностного слоя кремния или оксида кремния, травление
		O_2	Удаление фоторезиста, травление
3	<i>Si</i> + плёнка фоторезиста	Кислород, воздух	Улучшение гидрофильности и адгезионных свойств, травление и образование новых функциональных групп
4	Синтетические полимерные материалы	Кислород, воздух	Улучшение гидрофильности, окрашиваемости, белизны, травление и образование новых функциональных групп
5	Шерстяные, льняные и х/б ткани	Кислород, воздух	Улучшение триботехнических (коэффициент трения) и антиадгезионных свойств
6	Резинотехнические изделия	Газообразные	

	фторорганические соединения	
--	--------------------------------	--

О механизмах плазменного модифицирования поверхностных свойств материалов

Все процессы, ведущие к плазменному модифицированию поверхностных свойств материалов, являются неравновесными многоканальными и многостадийными процессами. Их неравновесность проявляется, прежде всего, на стадии иницирования. Она заключается в образовании химически активных частиц – атомов, радикалов, возбуждённых молекул, квантов УФ – излучения в объёме плазмы под действием электронных соударений. Большой набор первичных активных частиц уже сам определяет возможность протекания процесса по нескольким каналам. Гетерогенные взаимодействия этих активных частиц протекают в условиях, которые можно назвать «квазиравновесными». Активные частицы быстро термализуются и реагируют при сравнительно невысокой температуре, до которой нагревается под действием плазмы обрабатываемый материал (не выше нескольких сотен К). Можно выделить два принципиально различающихся случая взаимодействия. В первом случае продукты взаимодействия нелетучие и образуют тонкий слой, растущий на поверхности. Таково, например, образование плёнки оксида кремния на поверхности кремния под действием атомарного кислорода, генерируемого в плазме. При этом скорость процесса лимитируется диффузией поступающих из плазмы активных частиц через растущий слой продукта. Во втором случае продукты взаимодействия активных частиц летучие. Следствием этого является постепенный унос в газовую фазу вещества с поверхности обрабатываемого материала – травление. Второй процесс наиболее важен и достаточно подробно изучен в случае модифицирования полимерных материалов. Активные частицы, среди которых основными в случае окислительной плазмы являются атомы кислорода, метастабильные возбужденные молекулы кислорода $O_2 a^1\Delta_g, O_2 b^1\Sigma_g^+$ и УФ – кванты, попадая на поверхность полимера, адсорбируются (атомы и молекулы) и далее взаимодействуют с макромолекулами полимера непосредственно в поверхностном слое или (и) диффундируют вглубь полимера, одновременно реагируя с ним химически. На одной из стадий такого взаимодействия образуются летучие продукты (молекулы H_2O, CO, CO_2, H_2), диффундирующие к поверхности материала с последующим выходом в газовую фазу.

Подход к расчёту свойств плазмы, граничащей с модифицируемым материалом должен отличаться от описанного выше изменёнными граничными условиями. Граничные условия для генерируемых в плазме активных частиц

должны количественно описывать сток активных частиц и источник газообразных продуктов реакций.

Плазменно-растворные системы

Физическая химия плазменно-растворных систем

Говоря о «плазменно-растворных системах», мы в данном случае имеем в виду любые комбинации газового разряда, возбуждаемого не импульсным напряжением, в которых ток проходит через раствор, т.е. раствор электролита исполняет роль одного или обоих электродов. Из довольно многочисленных возможных газоразрядно - растворных комбинаций относительно изученной можно считать лишь простейшую – тлеющий разряд с электролитным электродом (прежде всего катодом). В то же время основные процессы, присущие тлеющему разряду с электролитным (катодом), характерны и для других ПРС. Поэтому ниже речь пойдет, прежде всего, о результатах исследований тлеющего разряда с электролитным катодом.

Важнейшей особенностью анализируемых ПРС является наличие одной или двух динамических границ раздела фаз плазма-раствор. Если другие существующие в этой системе границы раздела фаз (металл – раствор электролита, металл – плазма) в большей или меньшей степени изучены, граница между плазмой и раствором, которая, как правило, определяет важнейшие свойства ПРС, изучена меньше всего.

Феноменология ПРС

Условно анализируемые ПРС можно разделить на две группы.

Первую группу можно назвать «надводными» разрядами. Это квазистационарный и скользящий тлеющие разряды. Здесь один из электродов находится в газовой фазе и зона плазмы располагается над поверхностью раствора. Химически активные частицы генерируются в плазменной области над раствором и (в большей степени) в тонком приповерхностном слое раствора. Природа этих частиц может различаться, поскольку химический состав газовой фазы в зоне плазмы не сводится к парам воды.

Вторую группу составляют «подводные разряды». Это «контактный тлеющий» разряд, диафрагменный разряд, «торцевой» разряд и плазменные образования в заполненных электролитом длинных трубках. Во всех указанных случаях плазмы сосредоточена внутри объема электролита, причём граница раздела фаз плазма – металл имеет место только в «контактном тлеющем разряде». Основную роль играют границы плазма – раствор, находящиеся внутри объема электролита. При этом раствор может одновременно исполнять роль и катода и анода. Соответственно на этих границах (внутри объема

электролита) возникают катодный и анодный скачки потенциала. Генерация химически активных частиц также протекает и в газовой фазе, и в тонком приповерхностном слое раствора, но в этом случае их состав более близок, поскольку разряд внутри объёма электролита возникает в парах воды. Во всех случаях «подводных» разрядов возникновению плазмы предшествует образование парогазовых пузырей вследствие локального перегрева раствора и электрохимического газовыделения.

Основные физико-химические свойства ПРС

Само существование разряда предполагает наличие γ -эмиссии электронов из раствора-катода. Измерения падения потенциала у электролитного катода и предположение о том, что при малых токах мы имеем дело с нормальным тлеющим разрядом, позволяет оценить коэффициент γ -эмиссии электронов из электролита, который оказывается лежащим в пределах 10^{-3} - 10^{-5} , т.е. существенно ниже соответствующего коэффициента эмиссии из металлических катодов. Этому низкому коэффициенту соответствуют катодные падения потенциала гораздо более высокие, чем нормальное падение потенциала у металлических катодов и достигающие нескольких сотен вольт.

Оптическое излучение разряда в отличие от классического случая может включать линии и полосы двух видов частиц – находящихся (до действия разряда) в газовой фазе и переносимых в газовую фазу из раствора под действием разряда. Излучение продуктов диссоциации молекул воды (H, OH, O, O_2) может быть отнесено как к первой, так и ко второй группе. Наиболее важным излучением второй группы является излучение атомов металлов (чаще это резонансные линии), соли которых находятся в растворе. Требующей объяснения проблемой при этом является появление в зоне плазмы нейтральных (возбужденных) атомов элементов, находящихся в растворе в виде положительных ионов.

Как показывает эксперимент, излучение резонансных линий металлов при очень малых токах разряда отсутствует. При увеличении тока оно сначала появляется в непосредственной близости от поверхности раствора и лишь затем – в положительном столбе разряда. Превращение находящихся в растворе ионов металла в их атомы в газовой фазе представляет собой окислительно-восстановительный процесс, инициируемый инжектируемыми из плазмы в поверхностный слой раствора положительными ионами. Предполагаемый механизм процесса следующий. Ионная бомбардировка поверхностного слоя раствора приводит к выбиванию в газовую фазу водяных кластеров, содержащих (контактные) ионные пары растворённой соли, сообщая им избыток энергии. В результате рекомбинации ионные пары превращаются в нейтральные молекулы, находящиеся на высоком уровне колебательного возбуждения. Эти колебательно возбуждённые молекулы переходят с потенциальной кривой ионного состояния на потенциальную кривую

ковалентного состояния с последующим распадом на нейтральные атомы. Если образующаяся молекула одновременно имеет электронное возбуждение, один из образующихся атомов также электронно возбуждён. В случае растворов галогенидов щелочных металлов получают наряду с атомами в основном состоянии также резонансно возбуждённые атомы. В результате в газовую фазу переходят молекулы соли, атомы металла в основном и возбуждённом состоянии, а также атомы галогена, быстро рекомбинирующие с образованием молекул галогенов. Таким образом, в разряде с электролитным катодом существует два механизма образования возбуждённых атомов металлов. Это классическое возбуждение атомов, переносимых из раствора, электронными ударами, а также – непосредственное образование в результате ионной бомбардировки раствора возбуждённых атомов. Первый механизм определяет свечение положительного столба, второй – свечение катодного слоя.

Перенос компонентов раствора в газовую фазу – неравновесное испарение, процесс, аналогичный классическому катодному распылению играет важнейшую роль в физической химии плазменно-растворных систем. Опыт показывает, что при неравновесном испарении в газовую фазу переходит не только растворитель, но и нелетучие растворённые вещества. Измерения объёмным методом коэффициента переноса растворителя (воды) из разбавленных растворов дают усреднённые за 5-10 минут величины, достигающие до 10^3 . При этом затраты на неравновесное испарение одной молекулы воды оказываются близкими к 1эВ , что близко к затратам на квазиравновесное испарение. В то же время в случае металлов затраты на неравновесный перенос одного атома в газовую фазу под действием ионной бомбардировки примерно в сто раз превышают термодинамические затраты. Перенос растворённого вещества может происходить с нарушением его стехиометрии и соответственно с изменением кислотности как основного раствора, так и конденсата. Подкисление раствора приводит к увеличению средней скорости переноса растворённого вещества и сопровождается возрастанием интенсивности излучения линий металлов в плазме.

Измерения, выполненные весовым методом, показали, что скорость переноса воды (разбавленные растворы) возрастает с увеличением дозы плазменной обработки, асимптотически стремясь к предельному значению. Характерное время процесса, близко к экспериментально наблюдаемому времени релаксации этого свойства раствора и составляет около 10^3с . Наличие такого эффекта может быть объяснено обратимым разрушением под действием ионной бомбардировки сетки водородных связей.

Неравновесное испарение вызывает появление в жидкой фазе потоков, компенсирующих унос раствора струёй пара. В жидкости возникают циркуляционные потоки, направленные вертикально вверх в области катодного пятна и расходящиеся радиально в поверхностном слое, причём основная часть потока из объёма раствора к катодному пятну расходуется на неравновесное испарение. Среднее время контакта молекул воды с тонким катодным слоем, в котором происходит рассеяние энергии ионного потока, не превышает 10мкс .

Рост рассеиваемой разрядом мощности приводит к увеличению скорости неравновесного испарения, причём в области средних энергий это увеличение очень медленное. Связь интенсивности излучения линий металлов с потоком неравновесного пара имеет вид, характерный для систем, в которых отчётливо проявляются нелинейные свойства. При потоках меньших порогового излучение атомов отсутствует. Излучение возникает скачкообразно при достижении порогового потока и далее его интенсивность увеличивается с ростом потока.

Калориметрические измерения доли энергии разряда, расходуемой на формирование неравновесного потока пара (в тлеющем разряде около 50%) позволяют оценить энергию, переносимую этим потоком. Соответствующая этой энергии температура пара в неравновесном потоке не менее 1000К, что довольно близко к температуре газа в плазме разряда, определяемой спектральными методами (около 1500К).

Оценки плотности энергии, рассеиваемой в очень тонком поверхностном слое раствора в области катодного пятна, даёт величину не менее 10^7Вт/см^3 . Это приводит к средней энергии молекул воды в этом слое, соответствующей температуре порядка 1000К близкой к температуре неравновесного потока пара.

Приведённые данные показывают, что механизм неравновесного испарения раствора под действием газового разряда близок к механизму MALDI-процесса, инициируемого лазерным излучением. При этом растворитель играет роль матрицы, в которой расположены ионные пары растворённой соли. При малой плотности энергии, переносимой из разряда, испарение происходит по молекулярному механизму и практически не отличается от квазиравновесного. Нелетучее растворённое вещество не испаряется. Превышение пороговой энергии разряда приводит к преобладанию кластерного механизма испарения. Переходящие в газовую фазу кластеры содержат растворённое вещество. В спектре излучения разряда появляются линии металла.

Инициирование окислительно-восстановительных реакций в ПРС

В любой ПРС имеется две области генерации химически активных частиц – зона плазмы над поверхностью раствора или внутри раствора и поверхностный слой раствора, бомбардируемый потоком ионов, инжектируемых из плазмы. В большинстве случаев основной вклад в инициирование химических превращений в растворах дают активные частицы, генерируемые в поверхностном слое раствора в зоне катодного пятна. Так как катодное падение потенциала у поверхности растворов электролитов составляет несколько сотен эВ, ионная бомбардировка приводит к эффектам, близким к радиационно-химическим. В случае не слишком концентрированных растворов основную роль играют соударения инжектируемых из плазмы положительных ионов с молекулами растворителя (воды). Результатом этих взаимодействий является генерация радикалов $H, \dot{O}H$ и сольватированных

электронов. Таким образом, газоразрядная активация растворов может инициировать как окислительные, так и восстановительные процессы. В зависимости от условий эксперимента выходы первичных активных частиц несколько варьируются, но в любом случае меньше 10 моль/Фарадей. Одним из важнейших процессов, протекающих с участием первичных активных частиц, является образование пероксида водорода в результате димеризации радикалов \dot{OH} . Измерения накопления пероксида водорода в растворах электролитов дают значения стационарных концентраций, различающиеся даже по порядку величины (как правило, меньше 10^{-2} моль/л). Однако начальные выходы пероксида почти не различаются и близки к 1,5 моль/Фарадей. Различие в стационарных концентрациях определяется разными условиями разложения пероксида водорода, связанного с нагревом раствора и наличием катализаторов разложения.

Процессы восстановления, инициируемые в растворах газовым разрядом, исследованы сравнительно мало и только для некоторых неорганических соединений.

Окислительные процессы исследованы гораздо больше. Прежде всего, это окисление, как катионов, так и анионов в водных растворах солей. Окисление органических соединений исследовано на примере спиртов, некоторых ароматических соединений, красителей. Начальные выходы окисления неорганических соединений могут приближаться к выходу радикалов \dot{OH} .

Окисление может происходить как в результате взаимодействия с радикалами \dot{OH} , так и при участии пероксида водорода. Механизм окислительных процессов и их кинетика учитывают вклад взаимодействий, как с первичными радикалами, так и с пероксидом. В то же время димеризация радикалов протекает столь быстро, что радикалы полностью реагируют уже в пределах области катодного пятна. В результате процессы окисления с участием радикалов и пероксида оказываются пространственно разделёнными. Вклад каждого из них зависит от соотношения соответствующих констант скоростей, а также полного объёма раствора и объёма области катодного пятна.

4.4. Несколько слов о криохимии. Экзотическая химия

Область низких температур (вблизи 4K) химия освоила достаточно давно. Наиболее яркий итог – открытие квантового механизма химических реакций, т.е. подбарьерного туннелирования, и его следствий (гигантские изотопные эффекты, не зависящая от температуры предельная скорость реакций), Это, конечно, тоже «экстремальная» химия.

Химию при температурах 10^{-4} - 10^{-6} К следует оценивать как экзотическую. Получение ультрахолодных атомов основано на изменении их скорости движения при поглощении оптического кванта (лазерное охлаждение атомов). Если атомы и лазерные фотоны настроены так, что поглощение происходит в

низкочастотной области спектра («красная» сторона), то в атоме, движущемся навстречу фотонам, из-за доплеровского сдвига резонансное поглощение смещается к центру линии и усиливается. Для «попутных» атомов доплер - эффект смещает резонанс от центра и ослабляет поглощение, в результате атомы испытывают тормозящую силу, направленную вдоль потока фотонов. Атомы, помещенные в ортогональные лазерные пучки, тормозятся во всех трех направлениях; при этом создается оптически вязкая среда, в которой движение атомов останавливается, их кинетическая температура составляет 10^{-4} - 10^{-6} К (можно даже достичь температур 10^{-10} К).

Из ультрахолодных атомов ^{85}Rb удалось построить кристаллическую решетку, (она оказалась кубической объемно-центрированной), измерить параметры этой решетки с помощью оптической дифракции и определить частоты коллективных колебаний решетки. Другими словами, удалось создать новое состояние вещества – кристаллический газ.

Ультрахолодные, лишенные кинетической энергии атомы представляют интерес для точной спектроскопии и метрологии, для зондирования потенциалов атом – атом и атом – поверхность, для экспериментальной проверки постулатов квантовой электродинамики одноатомного лазера. Оптическим возбуждением атомов в кристаллическом газе получают электронновозбужденные атомы, которые реагируют с другими атомами, образуя эксимерные молекулы, имплантированные в кристаллический газ. Уже сделаны первые шаги в химии холодных, безэнергетических атомов и молекул; ее будущее начинается сегодня. Более того, обсуждается возможность лазерного охлаждения молекул в жидкостях.

5. Химия в микро - и макрореакторах

Надо признать, что та часть химии, которая создается умом и руками человека, составляет лишь незначительную часть химии, которая создается Природой. Подавляющее большинство реакций, реализованных руками человека, относится к «неорганизованным реакциям», в которых частицы (молекулы, ионы, атомы, радикалы) реагируют при случайных встречах (во времени и в пространстве). В то же время «природная» химия является высокоорганизованной, т.е. почти все химические превращения осуществляются в системах с молекулярным и надмолекулярным порядком. Целые каскады биохимических реакций организованы в пространстве и во времени. Так, при фоторецепции каждый поглощенный сетчаткой глаза световой квант запускает огромный каскад реакций, приводящих на финише к циклическому гуанозинмонофосфату (квантовый выход 10^4), который создает на мембране электрический потенциал. Этот сигнал далее регистрируется в мозгу как сигнал восприятия света. Именно благодаря высокой степени организации селективность и производительность биохимических реакций достигает такого уровня, который пока недостижим в обычной химии.

Осознание этого обстоятельства и поворот химии как науки к молекулярной и надмолекулярной организации реагентов начался со второй половины 20 века, и теперь это одна из главных, устремленных в будущее линий внутренней самоорганизации химии.

Простейшим микрореактором, в котором происходит пространственная организация реагентов, является ван-дер-ваальсова молекула. Существует огромный набор микрореакторов разной природы, масштаба и молекулярного порядка: комплексы, кристаллосольваты, газогидраты (например, метана), соединения-включения (здесь «хозяева» – циклодекстрины, семисферанды, каликсарены и т.д. – организуют взаимодействие с молекулами - «гостями»), макромолекулы (спирали или жесткие зигзаг - стержни), полости цеолитов и пористых сред, мицеллы и везикулы. В микрореакторах изменяется молекулярная динамика реагентов, механизмы и скорости химических превращений, рК кислот и оснований, локальные заряды и их распределение, потенциалы и сродство к электрону, конформация и реакционная способность.

К двумерным микрореакторам относятся двойной электрический слой, мономолекулярные слои (типа Лэнгмюра – Блоджетт), мембраны (биологические и искусственные), межфазные границы (они используются в межфазном катализе, особенно в таком, где происходит упорядоченный и направленный межфазный обмен веществами и электричеством), адсорбционные слои реагентов на твердых телах («двумерное» зональное реагирование) и др.

Классический двумерный микрореактор – двойной электрический слой - в настоящее время обрел «новую жизнь» в режимах высокого временного разрешения ($\sim 10^{-12}$ - 10^{-9} с), которые принесла лазерно - индуцированная химия на границе твердое тело-жидкость. Главным действующим лицом в таком микрореакторе является электрон – свободный или сольватированный. Его химическое поведение – предмет особого интереса в связи с генерацией электрических потенциалов и моделированием потенциалов «природной» химии. Представляют интерес также потенциалы на границе жидкость-жидкость.

Интерес к двумерным монослоям на твердых телах связан не только с их использованием в качестве гетерогенных катализаторов (это уже старая тема), но и с новыми возможностями, которые представляет синтетическая химия на поверхности. Например, 1,5-циклооктадиен, присоединяясь к поверхности монокристалла Si(001) за счет разрыва одной из двойных C=C - связей, образует на этой поверхности двумерную молекулярную решетку. Высокоупорядоченный монослой из привитых молекул обладает высокой реакционной способностью и участвует в дальнейшей химической функционализации и строительстве любых химических архитектурных форм.

Большим разнообразием отличаются кластерные микрореакторы. Они бывают атомными, молекулярными, ионными, ионно-молекулярными и металлоорганическими, заряженными и нейтральными. Кластеры формируются в газах (например, в расширяющихся сверхзвуковых атомно-молекулярных

пучках), в каналах цеолитов (например, кластер In_8), в жидкостях, на твердых поверхностях, в твердых матрицах (типа твердого аргона или ксенона) и т.д. Велико значение кластеров в химическом материаловедении (кластерные материалы с необычной физикой и механикой), в химической аналитике и диагностике (детекторы и сенсоры), а также в других областях прикладной химии.

Кластеры по-прежнему остаются загадочными объектами. Так, атом рения инертен в реакции с метаном, а кластер Re_3 - активен; линейные кластеры Cu_3, Ni_3 не реагируют с водородом и метаном, а кластеры треугольной формы реагируют легко и быстро; кластеры Co_n активны в реакции с водородом при $n = 3, 10$ или 12 , а при всех других значениях n инертны; кластеры Nb_n с $n = 3, 4, 5$ реагируют с молекулярным водородом, а все другие кластеры ниобия малоактивны, в дегидрогенизации бензола активны лишь кластеры ниобия с $n = 5, 6$ и 11 ; кластер Ag_n уже при $n=6$ обнаруживает признаки металла, в то время как кластер Na_n даже при $n=14$ не проявляет никаких признаков металлической фазы; кластер $I_2(C_6H_6)_m$ - полиэдрический, а кластер $V_n(C_6H_6)_m$ устроен по типу сэндвича - многопалубника.

Катион MoO^+ не реагирует с NH_3 , а кластеры $Mo_3O_8^+, Mo_3O_9^+$ дегидрируют аммиак, образуя комплексы с продуктом дегидрирования – азотом; они же окисляют CO в CO_2 . Кластеры $V_3O_7^+, V_3O_{12}^+$ эффективны в дегидрогенизации бутадиена и деструкции бутена, а кластеры $V_3O_6^+, V_3O_{11}^+$ инертны в этих реакциях, но активны в реакциях присоединения и окислительной циклизации.

В кластере α -нафтола с $(H_2O)_n$ (такие соединения называются кристаллогидратами) перенос протона от возбужденного α -нафтола происходит лишь при $n \geq 20$; в тех же кластерах с $(NH_3)_n$ этот процесс происходит уже при $n \geq 4$. В кластерах одновалентного магния (и кальция) с $(H_2O)_n$ и $(CH_3OH)_n$ перенос электрона и восстановление водорода по реакциям $Mg^+(CH_3OH)_n \rightarrow (MgOCH_3)^+(CH_3OH)_{n-1} + H, Mg^+(H_2O)_n \rightarrow (MgOH)^+(H_2O)_{n-1} + H$ происходит уже при $6 \leq n \leq 15$; ни при каких других значениях n эта реакция не идет, и элиминирования водорода не происходит.

Скорость фотоиндуцированной изомеризации молекулы транс – стильбена, помещенной в кластер (гексан) $_n$, была измерена в молекулярных пучках методом пикосекундной спектроскопии. Константа скорости изомеризации транс - стильбена в кластере (гексан) $_n$ уменьшается в ряду $9.7 \cdot 10^9$ ($n = 0$ свободная молекула), $3 \cdot 10^9$ ($n = 1$), $1 \cdot 10^9$ ($n = 2$), $0.8 \cdot 10^9$ ($n = 3$), $0.5 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ ($n = 4$). Все эти константы оказались неожиданно меньше наблюдаемой константы диссоциации транс - стильбена в чистом жидком гексане при тех же температурах и энергиях ($11.5 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$), т.е. погружение молекулы транс – стильбена в кластер (гексан) $_n$ снижает реакционную способность стильбена. Кластерная оболочка захватывает молекулу даже прочнее, чем «жидкофазная»

оболочка; она аномально увеличивает кинетическое (крамерсовское) трение при движении реагирующей молекулы вдоль координаты реакции.

Особый интерес вызывают размерные эффекты в полупроводниковых нанокристаллах, размер которых меньше боровского радиуса экситона. В этих нанокластерах (они называются quantum dots) квантовое пленение электрона и дырки (генерированных фото - или радиационно-химическим путем) в ограниченном объеме приводит к увеличению зонной щели по мере уменьшения размера кластера, т.е. рекомбинационная люминесценция сдвигается в голубую область (высокие энергии). Яркий пример – нанокристаллы $CdSe$, «одетые» одним-двумя монослоями ZnS . При дискретном увеличении диаметра внутреннего ядра $CdSe$ от 23 до 55 Å яркая голубая люминесценция переходит в зеленую, желтую, оранжевую и, наконец, в ярко-красную.

Кластерная химия открывает новую стратегию и в гетерогенном катализе, особенно в комбинации с туннельной сканирующей микроскопией. Игла микроскопа способна «капать» любые атомы, в любом числе на любые грани, создавая разнообразные каталитические микрореакторы и позволяя тестировать на них любые реакции. Это новое дыхание фундаментальной науки о катализе, ее будущее.

Распространенность, а следовательно, значимость кластеров существенно больше, чем представлялось до недавнего времени. Так, было экспериментально обнаружено (по рассеянию холодных нейтронов и рентгеновского излучения), что жидкий аммиак кластеризован: он состоит из кластеров $(NH_3)_n$ - одна молекула в центре, остальные на периферии. Хорошо известна кластерная структура жидкой воды: молекулы воды объединяются в гекса - пента - и тетрамеры с близкими по энергии структурами типа призмы, клетки, «раскрытой книги», адамантана, а также в додекаэдры и другие крупные кластеры. Жидкие растворы этанола в воде также неоднородны; они составлены из кластеров воды и спирта. Примечательно, что при содержании спирта в воде около 40% доли кластеров воды и спирта сравниваются; возможно, что именно с этим обстоятельством связаны особые рецепторно - вкусовые качества известного и популярного водно – спиртового напитка. В жидком бензоле также обнаружены признаки кластеризации. *Возможно, что это общее явление, и тогда все жидкофазные реакции следует трактовать как реакции в микрореакторах.*

Более того, химическая реакция сама может стимулировать молекулярную организацию микрореактора. Так, бесцветная молекула спиropирана с длинным углеводородным «хвостом» фотохимически превращается в цветную, биполярную форму с разделенными зарядами, и именно в этой форме молекулы спиropирана объединяются в мицеллы. Здесь фотохимическая реакция работает как триггер, включающий мицеллообразование.

Мозг – макрореактор колоссальной сложности. В нем осуществляется огромное количество химических реакций, ответственных за синтез

запоминающих молекулярных структур, формирующих память и всю систему управления живым организмом. Мозг – реактор ключевого значения во всей химии живого; химия мозга – химия XXI века.

Основная задача мозга – преобразование химической энергии в электрическую, а решать эту задачу призваны нейромедиаторы. Они стимулируют ферментативный синтез в синаптических мембранах, обеспечивают коммуникацию между нейронами, формирование электрических потенциалов и передачу электрических сигналов через перезарядку мембраны. Они управляют паутиной импульсов и потенциалов, руководящих всеми функциями живого организма. Механизмы действия нейропротекторов – химические.

Многие из нейромедиаторов давно известны. Так, хорошо изучен дофамин и его химические функции, однако лишь недавно было открыто, что его недостаточность в организме является причиной возрастного слабоумия. Одной из причин падения уровня дофамина с возрастом является его разрушение под действием фермента – моноаминоксидазы **В**. Второй причиной является то, что с возрастом в организме уменьшается число нейронов – рецепторов дофамина (низкий уровень этих рецепторов характерен и для тех, кто страдает паркинсонизмом). Кроме того, стало известно, что некоторые наркотики захватывают нейроны, выключая их из работы мозга. Ясно, что понимание химических механизмов действия и функций нейромедиаторов открывает пути устранения нарушений в работе мозгового макрореактора.

Известны и другие нейромедиаторы, среди которых следует отметить универсальный, с широким спектром химического и физиологического действия оксид азота, а также семакс – нейропептид, состоящий из семи аминокислот.

Изучение работы такого макрореактора как мозг требует деликатности, что сильно ограничивает проведение прямых экспериментов. Тем не менее, такие исследования проводятся в рамках нейрофизиологии в сочетании с медициной и клинической хирургией. В этих исследованиях широко применяется микроэлектродная техника, которая позволяет оценить поведение формируемых электрических потенциалов и их ответ на химиотерапию и физиологические воздействия. Огромные возможности представляет также позитронно - эмиссионная томография, где в качестве источника позитронов используется изотоп ^{11}C и меченые им тестируемые химические соединения. В настоящее время пришло сознание того, что для понимания работы мозга следует широко использовать экспериментальное моделирование элементов этого макрореактора. Главная цель моделирования – ответ на вопрос, как мозг решает свою главную задачу: преобразует химическую энергию в электрическую. Кстати, «побочным» результатом такого моделирования может стать создание молекулярных устройств с высоким коэффициентом преобразования химической энергии в электрическую (в рамках химической энергетики).

Земной шар – это гигантский *геохимический макрореактор*. Этот механохимический реактор является источником землетрясений. В нем представлена вся механохимия и ее следствия – разрывы химических связей, индуцированные механическими напряжениями, рождение и движение дислокаций, генерация и размножение трещин, сдвиги и сдвиговые волны, генерация электрических потенциалов и их градиентов, радиоизлучение и магнитные поля, химическая эмиссия. Сейчас сформировалось отчетливое понимание, что ключ к диагностике и прогнозу землетрясений в руках механохимии. Все, что происходит в геохимическом макрореакторе, отдается эхом через градиенты электрического поля в ионосферу и детектируется там как предвестники землетрясений. Механохимия – наука, в которой химия занимает ключевые позиции, - устремлена в XXI век.

6. Молекулярное распознавание

«Молекулярное распознавание», фраза, ставшая популярной в начале 1980-х годов, объединяет собой ряд явлений, которые могут быть менее кратко, но более точно описаны как явления, управляемые специфическими нековалентными взаимодействиями. Такие явления – решающие в биологических системах. Поэтому многие современные исследования в области химии стимулируются той перспективой, что молекулярное распознавание при соответствующем развитии может служить основой для новых технологий. Хотя «молекулярное распознавание», возможно, больше не находится на переднем крае химической фразеологии, этот термин используется ввиду недостаточности таких альтернативных терминов, как «химия гостя-хозяина», «супрамолекулярная химия» и «самосборка». Эти последние выражения ограничены сферой межмолекулярных процессов (первые два по определению, третье по общепринятому соглашению), в то время как «распознавание» может применяться как в сфере межмолекулярных, так и в сфере внутримолекулярных явлений. Значение внутримолекулярного распознавание очевидно для каждого, кто имел дело с проблемой свертывания белков.

Нековалентно управляемые явления плохо поняты. Никто, к примеру, не может сконструировать исходя из общих принципов небольшую молекулу, которая бы была прочно и специфически связана с «карманом» в белке известной структуры, несмотря на широко распространенный интерес к рациональной разработке лекарств («rational drug design»). Подобно этому, остается невозможным предсказать детальный механизм свертывания белков, основываясь на знании последовательности аминокислот, даже, несмотря на огромные усилия, которые прикладываются для достижения этой цели.

В чем причина столь длительных неудач в решении этой проблемы? Одна из возможных причин заключается в том, что мы до сих пор еще не дали полного определения перечня нековалентных взаимодействий, который лежит в основе процесса распознавания. Каждому известно, что катионы и анионы притягивают друг друга, но притяжение между ионами и квадруполем

ароматического кольца лишь в последнее время было признано в областях органической и биологической химии. Возможно, существуют другие механизмы притяжения, которые в настоящее время недооцениваются. Вторая трудность относительно молекулярного распознавания проистекает из нашего плохого понимания способов, посредством которых индивидуальные нековалентные связи конкурируют друг с другом или же усиливают друг друга в сложных системах. Водородные связи дают нам подходящий пример. Водородные связи между незаряженными группами оказываются предпочтительными в полярной среде, когда типичная требуемая энергия разрыва связи < 5 ккал/моль (например, органический растворитель, или внутренность свернувшегося белка). Затраты, необходимые для превращения синглетного анти-бутана в гош-состояние, составляют примерно 0,8 ккал/моль. Таким образом, преимущество единичной водородной связи может быть легко уничтожено вращательным напряжением. Химики и биологи восхищаются, указывая на водородные связи в структурах с высоким разрешением своих любимых молекул, но в действительности невозможно понять конкурирующие вращательные напряжения в этих структурах; ввиду этого, визуально никогда нельзя со всей очевидностью установить, насколько большой вклад данная водородная связь и сопровождающие ее конформационные ограничения вносят в стабильность наблюдаемой структуры.

Диапазон явлений, охватываемый в рубрике молекулярного распознавания, столь широк, что никакой исследователь, активно работающий в одной части этой области, не способен быть в курсе разработок во многих других частях.

Три главные темы, включают основные направления исследований в области молекулярного распознавания:

- 1) роль нековалентных взаимодействий в биологических процессах;
- 2) применение принципов молекулярного распознавания для практических целей;
- 3) экстраполяция примеров из биологии на другие области.

Последняя тема берет начало из тесного союза внутренне присущего химику желания изобрести новые структуры и функции со все возрастающим пониманием замечательного свойства использования молекул самой природой. Многие химики рассматривают жизнь, как пример изощренности, которая может быть достигнута в химических системах. С этой точки зрения биология становится источником вдохновения в поисках новой химии, мотивацией, отличающейся от понимания подлинно биологических процессов на химическом уровне (на которую сейчас модно ссылаться как на «химическую биологию»). Экстраполяционный стиль мышления подводит химиков к попытке изобрести новые комплексные функции молекул, и очень часто это инженерное искусство на молекулярном уровне включает в себя нековалентные взаимодействия. Объяснение молекулярного распознавания в биологическом контексте затрагивает такие вопросы, как протеин-протеиновые взаимодействия, конформационная стабильность белков, межлипидные взаимодействия в мембранах, механизм основанного на белках катализа, т.е.

распознавание переходных состояний, катион - π -взаимодействия в модельных системах и в биологических системах, комплексообразование циклодекстринов также принадлежит к этой группе работ, так как циклодекстрины часто рассматриваются как модельные системы для более сложных биологических рецепторов.

Практические приложения молекулярного распознавания включают разработку лекарств с ориентацией на белки, ДНК или РНК, разработку флуоресцентных сенсоров, построение рецепторов при помощи водородной связи, связи металл – лиганд, рецепторов на основе дендримеров и самосборку дендримеров, рецепторов на основе каликсарена.

7. Спиновая химия и химическая радиофизика

Еще одна новая область современной химии – спиновая химия, исследующая поведение угловых моментов (спинов) электронов и ядер в химических реакциях. Спиновая химия основана на фундаментальном законе: **спин электронов и ядер в адиабатических химических реакциях строго сохраняется**. Разрешены только те реакции, которые не требуют изменения спина. Другими словами, все химические реакции являются спин - селективными – они разрешены только для таких спиновых состояний реагентов, у которых полный спин одинаков со спином продуктов, и полностью запрещены, если спин реагентов не равен спину продуктов.

Простейший пример – радикальная пара, состоящая из метильного и гидроксильного радикалов. Рекомбинация их в метанол происходит только в синглетном состоянии, так как электронный спин пары ($s = 0$) тождественен в этом состоянии спину CH_3OH . Однако диспропорционирование этих же радикалов из синглетного состояния с образованием H_2O и триплетного метилена (полный спин продуктов $s = 1$) запрещено по спину. Напротив, рекомбинация триплетной радикальной пары ($s = 1$) запрещена по спину, но диспропорционирование разрешено, хотя оно и требует значительной энергии активации ~ 6 ккал/моль.

Надо четко сознавать, что химией управляют два фундаментальных фактора – энергия и спин (в когерентной химии, как было показано выше, появляется еще и третий управляющий фактор – фаза).

В отличие от запрета по энергии (он появляется, когда энергия реагентов меньше энергетического барьера реакции), который реакция умеет преодолевать через туннелирование под барьером, **запрет по спину непреодолим**.

Изменить спин могут нехимические магнитные взаимодействия; только они способны преобразовать спин -запрещенные (нереакционноспособные) состояния реагентов (например, радикальных пар) в состояния спин – разрешенные (реакционноспособные). Будучи ничтожно малыми по энергии,

магнитные взаимодействия переключают каналы реакции: открывают закрытые каналы и, напротив, закрывают открытые (разрешенные) – в зависимости от стартового состояния реагентов. Фактически они пишут новый, магнитный сценарий химической реакции.

Спиновая селективность и, следовательно, магнитная чувствительность химических реакций – источник трех поколений магнитных эффектов, открытых за последние два десятилетия. Рис.11 иллюстрирует их происхождение на частном, но широко распространенном в химии примере радикальной пары, которая может существовать в двух спиновых состояниях – синглетном и триплетном. В том случае, когда триплет - синглетные переходы индуцированы статическими магнитными полями (внешними или внутренними полями магнитных ядер), возникают магнитные эффекты первого поколения. Магнитные эффекты второго поколения возникают, когда спиновая конверсия пар осуществляется под воздействием микроволновых полей. И, наконец, если конверсия пар происходит под влиянием третьей парамагнитной частицы, имеет место замечательное явление – спиновой катализ – третье поколение магнитно-спиновых эффектов. В этом случае третья частица (радикал, парамагнитный ион) является спиновым катализатором.

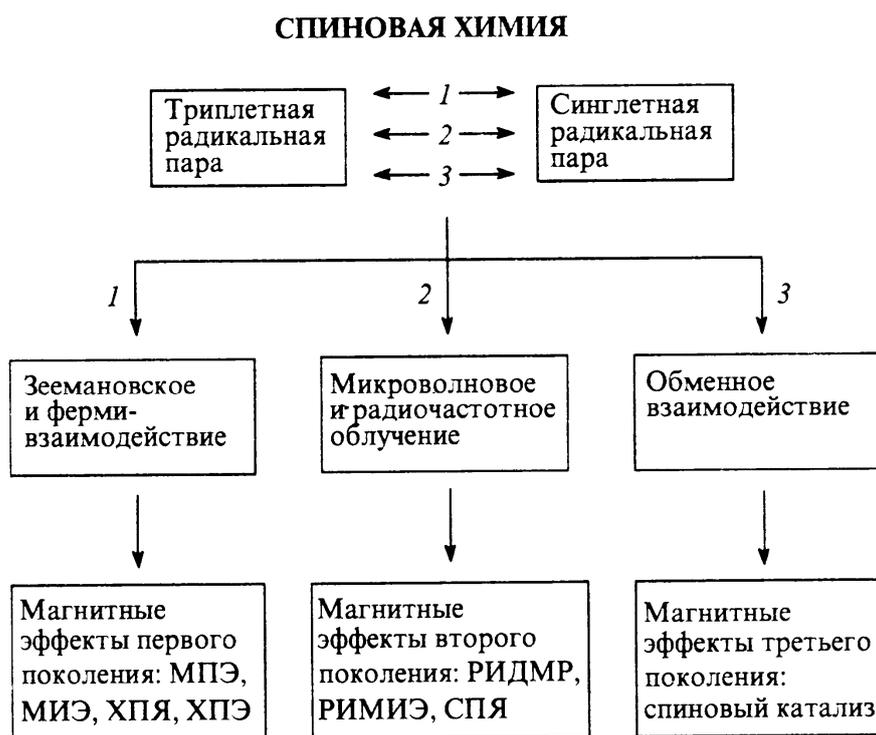


Рис.11. Спиновая эволюция радикальных пар. Принятые обозначения: МПЭ – магнитно-полевой эффект, МИЭ – магнитно-изотопный эффект, ХПЯ и ХПЭ – химическая поляризация ядер и электронов, РИДМ – магнитный резонанс, детектируемый по выходу продуктов, РИМИЭ – радиоиндуцированный магнитный изотопный эффект, СПЯ – стимулированная поляризация ядер.

Магнитные эффекты первого поколения

Внешнее магнитное поле влияет на спиновую конверсию пар и, следовательно, на химическую реакционную способность двумя путями. Во-первых, поле отключает два из трех каналов спиновой конверсии, а именно - $S-T_+$ и $S-T_-$, оставляя лишь $S-T_0$ - канал (T_+, T_0, T_- - триплетные состояния, отличающиеся проекциями полного спина). Во-вторых, оно ускоряет конверсию $S-T_0$, если оба партнера пары отличаются зеемановскими энергиями. В зависимости от стартового спинового состояния реагентов и от их магнитных параметров (энергия сверхтонкого взаимодействия, g - факторы, дипольное взаимодействие) химические реакции могут ускоряться или замедляться внешним магнитным полем.

Магнитно-полевой эффект (МПЭ) обнаружен в огромном числе химических и биохимических реакций, и круг их постоянно растет. Создана надежная теория, способная прогнозировать масштабы и поведение магнитных эффектов. Часто эффекты магнитного поля достигают значительных величин. Так, при фотоиндуцированной водоземulsionной полимеризации стирола и молекулярная масса полимера, и скорость полимеризации возрастают в 6-8 раз уже в слабых полях, ~ 100 Гс (рис.12). Еще больший эффект (увеличение в 20-25 раз) достигается в светорассеянии коллоидных систем, подвергнутых фотохимическому сшиванию. Такой огромный эффект можно использовать для визуализации магнитных полей и их градиентов.

Будучи селективными по электронному спину, химические реакции между спиновыми носителями (радикалами, парамагнитными ионами и молекулами, карбенами и т.д.). селективны также и по ядерному спину. Если обе спиновые подсистемы – электронная и ядерная – связаны фермиевским сверхтонким взаимодействием (СТВ), тогда ядерная подсистема влияет на поведение электронной подсистемы через СТВ и, следовательно, модифицирует химическую реакционную способность спиновых носителей. Ядерно-спиновая селективность обеспечивает различие в скоростях спин-селективных реакций радикалов (или других спиновых носителей) с магнитными и немагнитными ядрами. Это новое явление – магнитный изотопный эффект (МИЭ), принципиально отличающийся от классического изотопного эффекта (КИЭ), который является следствием ядерно-массовой селективности реакций. Оба эффекта сортируют изотопные ядра: КИЭ отбирает ядра по их массам, МИЭ производит селекцию ядер по их спину и магнитному моменту.

Открытие магнитного изотопного эффекта – одно из крупнейших событий последней четверти XX века. По значимости оно равно открытию классического изотопного эффекта, а по масштабу – значительно его превосходит (рис.13). В отличие от КИЭ, величина МИЭ зависит от магнитного поля, температуры, молекулярной и химической динамики, а также спинового состояния реагентов. Магнитный изотопный эффект приводит к фракционированию магнитных и немагнитных изотопов в химических, биохимических, геохимических и космических процессах.

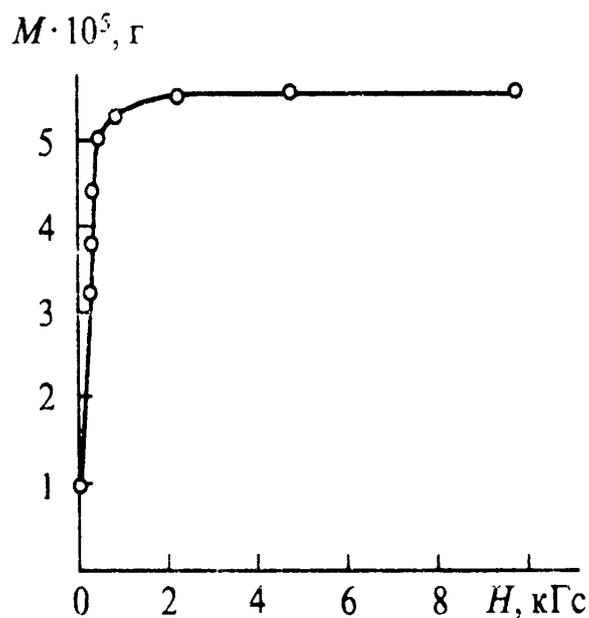


Рис. 12. Магнитно-полевая зависимость молекулярной массы полимера, полученного эмульсионной полимеризацией стирола (фотоинициатор – дибензилкетон, эмульгатор – додецилсульфат натрия, время полимеризации постоянно).

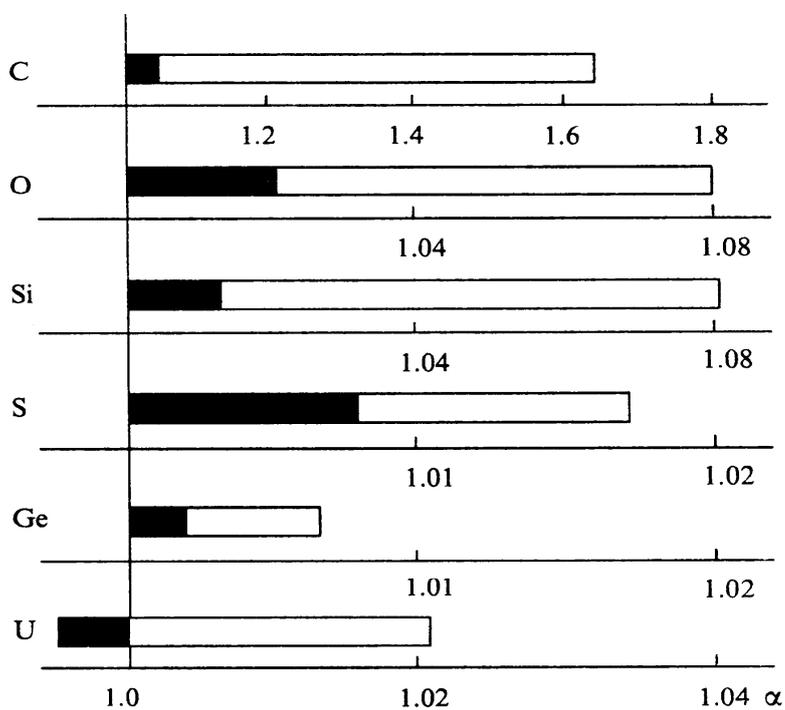


Рис. 13. Сравнение масштабов магнитного (белые поля) и классического изотопного эффекта (черные поля) на примере разделения изотопных пар $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$, $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{73}\text{Ge}/^{72}\text{Ge}$, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$.

Третий эффект, относящийся к магнитным эффектам первого поколения – химическая поляризация ядер (ХПЯ). В отличие от МИЭ, здесь происходит сортировка ядер не только по их магнитным моментам, но и по их ориентациям. Химическая реакция отправляет ядра с различной ориентацией в различные продукты, создавая неравновесные населенности ядерных зеемановских уровней в этих продуктах. Избыточная населенность нижнего зеемановского уровня соответствует положительной поляризации ядер, перенаселенность верхнего уровня – отрицательной поляризации. Последний случай особенно замечателен. Когда перенаселенность верхнего уровня превышает некоторый предел, то населенности инвертируют – на этом явлении построена химическая радиофизика.

В ансамбле молекул-продуктов с инверсной населенностью в зеемановском резервуаре запасается энергия; она может растратиться в тепло (через спин-решеточную магнитную релаксацию), но может превратиться в стимулированное излучение на зеемановской ядерной частоте. В этом случае реакция становится радиочастотным эмиттером, квантовым генератором с химической накачкой (подобно химическим лазерам). Это новое явление – радиоизлучение химической реакции – сначала было предсказано теоретически, а затем обнаружено экспериментально. Оно возникает, когда энергия зеемановского резервуара превосходит порог генерации; тогда движение ядерных спинов спонтанно становится когерентным, и такая когерентная система ядер становится квантовым генератором.

Четвертый эффект – химическая поляризация электронов (ХПЭ). Он возникает из электронно-спиновой селекции реакции и приводит к неравновесной населенности электронных зеемановских уровней в радикалах и парамагнитных молекулах (в этом смысле ХПЭ подобна ХПЯ).

Два последних эффекта широко используются в химии и биохимии как новые методы исследования (диагностика механизмов реакций, детектирование радикалов, методы химической кинетики и химической физики).

Магнитные эффекты второго поколения

Микроволновое излучение реакций – это лишь одна сторона химической радиофизики. Химическая реакция может быть не только генератором, но и приемником микроволн. Прием на химическом уровне следует из принципов спиновой химии: резонансное микроволновое излучение стимулирует триплет - синглетную конверсию радикальных пар (или пар других спиновых носителей) и изменяет выход химических продуктов, детектируемый хроматографически, по люминесценции, электропроводности и т.д. Таким образом, второе поколение магнитно-спиновых эффектов делает реакцию химическим приемником микроволнового излучения. Более того, такой прием можно осуществлять селективно. Если микроволновая накачка затрагивает все радикальные пары, то тотальный результат сводится к изменению выхода продуктов на резонансных частотах. Этот эффект назван магнитным

резонансом, детектируемым по выходу продуктов реакции – РИДМР (reaction yield detected magnetic resonance, RYDMR). Если накачка селективна и затрагивает только радикальные пары с магнитными ядрами, возникает замечательное явление – радиоиндуцированный магнитный изотопный эффект (РИМИЭ). И, наконец, если микроволновая накачка селективна еще и по ориентации ядерных спинов (т.е. затрагивает ансамбли радикальных пар с избранной ориентацией ядерных спинов), то появляется стимулированная поляризация ядер (СПЯ).

Магнитные эффекты третьего поколения

Спиновый катализ – первый пример чисто физического катализа. Он примечателен тем, что спиновая конверсия реагентов индуцируется парамагнитной частицей – спиновым катализатором. Конверсия происходит в результате обменного взаимодействия катализатора с реагентами. Спиновый катализ ускоряет рекомбинацию радикалов, *цис* - *транс*-изомеризацию соединений с двойной связью (на семь-восемь порядков), рекомбинацию спин-поляризованных атомов и т.д. Возможно, что спиновый катализ действует и в биохимических процессах.

В основе спиновой химии и химической радиофизики лежит манипулирование электронными и ядерными спинами. Когда такие манипуляции производит сама химическая реакция, появляются красивые магнитно-спиновые эффекты первого поколения, и в их числе – генерация микроволн, когда реакция становится молекулярной радиостанцией. Когда манипуляции со спинами осуществляются под воздействием микроволн, рождаются еще более красивые магнитные эффекты второго поколения. Они служат индикатором приема микроволн.

И спиновая химия, и химическая радиофизика тесно связаны, но у них есть и самостоятельные задачи. Первая разрабатывает новые принципы управления химическими реакциями (в том числе и с помощью микроволн), вторая имеет крупный биомедицинский аспект.

8. Новые химические структуры и материалы

На каждой из химических «магистралей» происходят свои события и открытия – как закономерные, так и неожиданные. Но главные события происходят все же на первой, ключевой магистрале. Разработка методов синтеза и создание новых веществ, препаратов и материалов – главная задача химии. Следует отметить, что число химически (искусственно и искусно) созданных соединений неуклонно растет. Молекулярная архитектура вновь синтезированных соединений бесконечно разнообразна и фантастически богата. Так, получены молекулы – ромбоиды – структурные элементы одномерных металлов; протонные «губки» и «трубки» – молекулярно-

организованные протононесущие резервуары и каналы; молекулы - тороиды и полиметаллоротаксаны; катенаны; крауны и антикрауны, способные разделять катионы и анионы; гипервалентные радикалы типа NH_4, CH_5, H_3O , среди которых встречаются долгоживущие, такие как $(CH_2)_2NH_2$ (живет около 3 мкс); высокоспиновые молекулы, имеющие десятки неспаренных электронов в одной структуре (так, комплекс $Mn_6^{2+}(R_2NO^\bullet)_6$ содержит 36 неспаренных электронов); многопалубные полиароматические молекулы; молекулы с огромным числом хиральных центров и т.д. Некоторые из искусственно полученных соединений могут навсегда остаться экзотикой, но многие из них дадут начало новым научным направлениям.

Крупным событием в химии стало освоение принципов звездообразного синтеза, при котором реагенты соединяются по фрактальному типу в гигантскую молекулу – *дендример*. Природа использовала этот принцип при формировании гликогена, амилопектина и некоторых других полисахаридов и протеинов. В химии дендримеров сделано много замечательных открытий, особенно в полимерной химии. Архитектурное богатство дендримерных структур практически безгранично, как впрочем, и их функции и области использования. В частности, прогнозируется, что полимерные дендримеры на базе полисопряженных молекул могут служить молекулярно-энергетическими антеннами, собирающими энергию оптического (в том числе солнечного) излучения и преобразующими ее в фототок.

Впечатляющие успехи достигнуты в синтезе металлоорганических полимеров. Синтез лестничных, ленточных и стержневых металлоорганических полимеров можно формально отнести с «одномерному» и «двумерному» звездообразному синтезу. Так, на рис.14 приведены две проекции необычного лестничного металлоорганического полимера $[(CuL_2)PF_6]_n$, полученного полимеризацией 2,7-диазапирена (*L*) и $[Cu(MeCN)_4]PF_6$ в $MeC - PhCN$. Из рисунка видно, что мономерное звено данного полимера построено из трех взаимопроникающих адамантоидных сеток, расположенных под углом 90° друг к другу. Известны примеры и трехмерных металлоорганических дендримеров.

Открытие сверхпроводящих керамик всколыхнуло не только физико-технический, но и химический мир. Синтез этих соединений был осуществлен задолго до обнаружения у них сверхпроводящих свойств, но именно это интригующее и неожиданное свойство керамик стало источником восторга и огромных надежд. Свершения оказались скромнее ожиданий; и хотя прогресс в этой области сильно замедлился, приятные неожиданности еще могут быть. Это именно тот случай, когда, как говорил Нильс Бор, проблемы важнее решений: решения могут устареть, а проблемы остаются и стимулируют поиск новых решений.

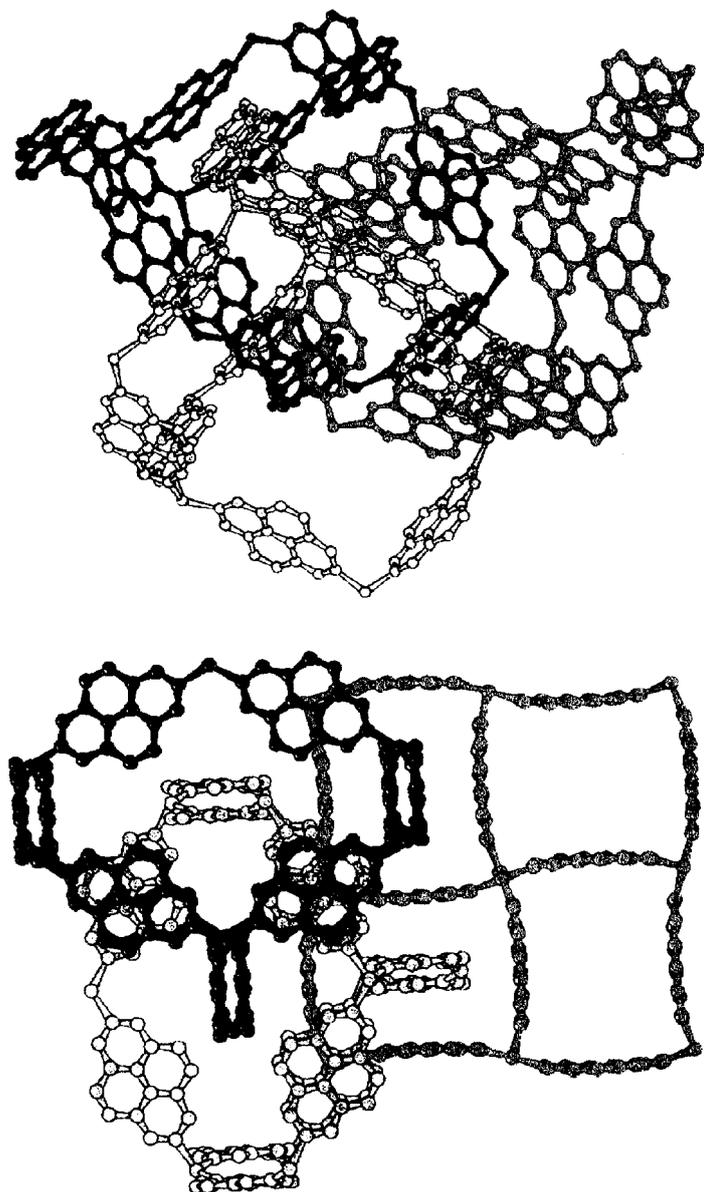


Рис.14. Две проекции лестничного металлоорганического полимера $[(CuL_2)PF_6]_{\infty}$ с поликатеноидными и адамантоидными структурными элементами.

После того как было синтезировано огромное количество органических парамагнетиков – стабильных радикалов и высокоспиновых молекул – были предприняты попытки получить *молекулярные ферромагнетики*. Принцип конструирования органических ферромагнетиков был сформулирован задолго до их обнаружения в 1989г. Известно, что в органических парамагнетиках обменное взаимодействие неспаренных электронов отрицательно; оно выстраивает магнитные моменты электронов антипараллельно. Было высказано предположение, что в ферромагнетиках макроскопический ферромагнетизм достигается через парные антиферромагнитные взаимодействия. Этот принцип сразу нашел экспериментальное подтверждение.

На рис. 15 представлена кристаллическая структура 2-(4-нитрофенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1Н-имидазолил-N'-оксильного радикала. Как видно из рисунка, нитроксильные радикалы в кристалле

располагаются так, что области с большой положительной спиновой плотностью (группы NO^{\bullet}) соседствуют с областями, где спиновая плотность мала и отрицательна (группы NO_2). Парное обменное взаимодействие соседствующих спинов с положительной и отрицательной плотностью выстраивает спины с положительной плотностью в одном направлении, а с отрицательной – в противоположном, что и создает макроскопический ферромагнетизм в кристалле. Это лишь один из многочисленных примеров органических ферромагнетиков.

Не следует, однако, строить иллюзии по поводу этого класса веществ. Они характеризуются очень низкой удельной плотностью спинов, а потому слабой намагниченностью и очень низкими ($\sim 1K$) температурами ферромагнитных фазовых переходов. Более перспективны (и потому более привлекательны) смешанные металлоорганические ферромагнетики. На рис. 16 приведена структура металлоорганического ферромагнетика $\{[FeCr(ox)_3](NBu_4)\}_{\infty}$ (ox – оксалат - анион). В этом соединении фрагменты $Cr(ox)_3$ объединяются ионами Fe в единую гигантскую ферромагнитную молекулу. В кристалле соединение $\{[FeCr(ox)_3](NBu_4)\}_{\infty}$ имеет слоистую структуру.

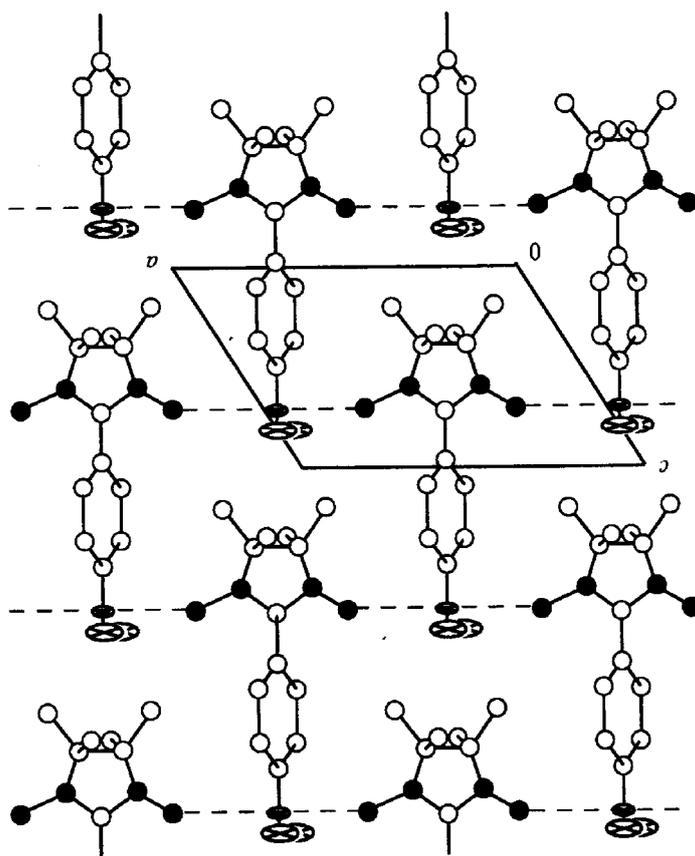


Рис.15. Двумерное представление кристаллической решетки 2-(4-нитрофенил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1Н-имидазол-1-ил-N-оксид-N'-оксильного радикала.

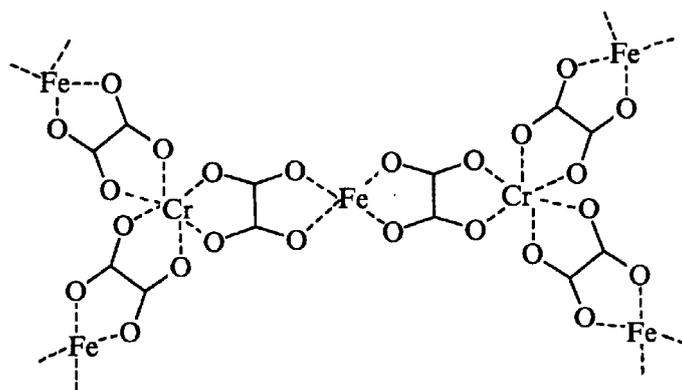


Рис.16. Структура металлоорганического ферромагнетика $\{FeCr(ox)_3(NBu_4)\}_\infty$

Настоящим сокровищем для химии стали *фуллерены*. С фуллеренами связывают самые смелые и радужные прогнозы. Фуллерены C_{60}, C_{70} и другие получают в макроколичествах дуговым методом. Однако механизм их образования до сих пор не понятен. Осознание этого обстоятельства стимулирует разработку экспериментальных и расчетных молекулярно-динамических методов образования фуллеренов из атомов, пар атомов и кластеров в условиях газового разряда, плазмы, электрической дуги и т.д. Главная цель – понять механизмы полиэдрической кластеризации и образования из атомов фуллереновых структур. Имеет глубокий смысл и поиск катализаторов этого процесса. Нет сомнений, что это путь богатых находок – и прогнозируемых, и неожиданных.

В настоящее время наряду с традиционной химией активно разрабатывается «целевая» химия этих веществ. В частности, вызывает интерес полимеризация фуллеренов с сохранением сферических каркасных элементов (путем сшивания). Предсказывается, что такие полимеры будут иметь высокую электронную «емкость», что позволит использовать их в источниках тока и аккумуляторах. Известно, что термическая полимеризация наиболее доступного фуллерена C_{60} запрещена по симметрии. Для ее осуществления нужны воздействия, стимулирующие искажения икосаэдрической структуры C_{60} и снимающие запрет по симметрии (давления, сдвиговые деформации, ударные волны и др.). Эта проблема – одна из наиболее острых.

Среди других направлений «целевой» химии следует отметить модифицирование фуллеренов с целью получения материалов для микроэлектроники (легкость строительства интегральных схем, простота и чистота нанотехнологий и другие достоинства), а также синтез металлоорганических и органических комплексов на базе фуллеренов для использования в качестве сверхпроводников.

Так, обнаружено, что фуллериды $M_3C_{60}, M_2M'C_{60}$ ($M, M' = K, Na, Rb, Cs$) являются сверхпроводниками. Рекордсменом до сих пор остается $RbCsC_{60}$ ($T_c = 33K$). Замечательной особенностью сверхпроводящих фуллеридов является

зависимость температуры сверхпроводимости (T_c) от параметра кристаллической решетки (рис.17). Эта зависимость оказалась противоположной той, которая наблюдалась для знаменитых в 60-70-х годах органических сверхпроводников, построенных на базе тетрагидрофульвалена и его производных. В последних сжатие кристаллической решетки внешним давлением сопровождается повышением T_c ; в фуллеридах такое сжатие, наоборот, снижает T_c . Это необычное обстоятельство стимулировало поиски новых сверхпроводящих фуллеридов путем расширения их кристаллической решетки (через интеркаляцию NaN_3, NaH , введение NH_3 и др.). В частности, соединения $(NaH)_4C_{60}$,

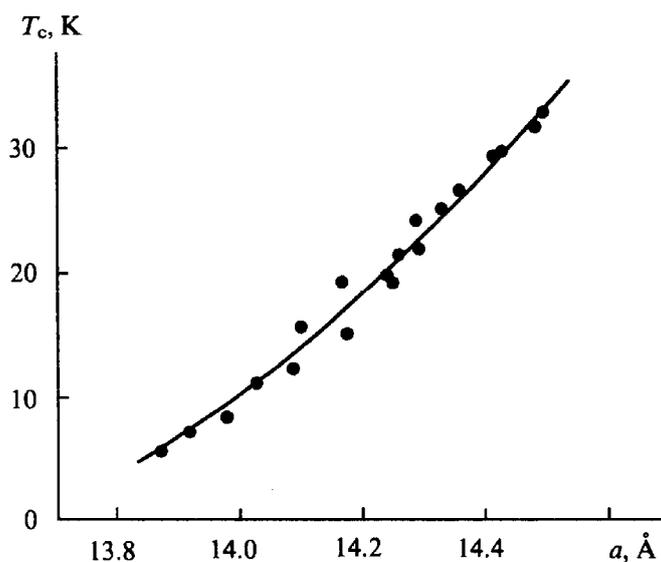


Рис.17. Зависимость температуры сверхпроводимости от параметра кристаллической решетки фуллерида.

полученные интеркаляцией NaH в C_{60} , имеют две фазы – кубическую и ромбическую. Кубическая β - фаза является проводящей, а ромбическая α - фаза – непроводящей. В рамках этой же идеи (расширение кристаллической решетки) развивается синтез комплексов с переносом зарядов на базе фуллеренов и тетрагидрофульвалена и его производных (последние служили «кирпичиками» в строительстве органических сверхпроводников).

По-прежнему интригующим остается вопрос о механизме сверхпроводимости. Выходит ли решение этого вопроса за рамки канонической теории электронных пар, согласно которой движение электронных пар управляется фононным спектром решетки (теория Бардина, Купера, Шриффера – БКШ - теория)? Поиск ответа на этот вопрос стимулировал синтез фуллерена $^{13}C_{60}$ (с 99%-ным замещением ^{12}C на ^{13}C) и соответствующих фуллеридов $K_3^{12}C_{60}, K_3^{13}C_{60}$. В качественном согласии с БКШ - теорией температура сверхпроводимости при переходе к $K_3^{13}C_{60}$ снижалась с 19.2 до 18.8 К. Этот важный результат – свидетельство участия фононов в формировании и движении куперовских пар.

Согласно канонической БКШ – теории температура сверхпроводимости $T_c \propto M^{-\alpha}$, где M - масса частиц, создающих фононный спектр (и данном случае это атомы углерода), а величина α - характеристический параметр, равный 0.5. Учитывая изотопный эффект и исходя из значения $T_c = 18.8K$, для фуллерида $K_3^{13}C_{60}$ нетрудно получить $\alpha = 0.3$ (а не 0.5, как это следует из БКШ – теории). На этом основании можно было бы сделать вывод о необходимости модификации этой теории. Однако такой вывод неоднозначен. В частности, нет оснований утверждать, что ответственные за образование куперовских пар фононы генерируются колебаниями C_{60} как целого; возможно за образование пар ответственна часть фононного спектра, созданная внутренними колебаниями C_{60} (например, полносимметричным «дыханием» сферы). Тогда в соотношении $T_c \propto M^{-\alpha}$ следует подставить массу, меньшую массы C_{60} , в этом случае α приблизится к 0.5. С этими выводами согласуются данные, полученные для Rb_3C_{60} с неполным замещением атомов ^{12}C на ^{13}C . Найденное для этого фуллерена значение $\alpha = 0.37$ уже ближе к 0.5.

Эндофуллерены – один из самых экзотических и замечательных классов соединений, созданных химией. Они образуются в результате внедрения атомов или ионов внутрь фуллереновой сферы и пленения их. Однако уникальность эндофуллеренов состоит не в том, что атомы или ионы внедряются внутрь фуллереновой сферы, а в том, что их пленение фуллеренами является практически необратимым процессом (в отличие, скажем, от циклодекстринов, которые захватывают обратимо).

Уже синтезировано огромное количество эндофуллеренов: $T@C_{60}$ (атомы трития образуются из ионов 6Li при облучении нейтронами в присутствии C_{60}), $(^3He, ^4He)@C_{60}$, $K@C_{59}B$, $La@(C_{60}, C_{70}, C_{82})$ и т.д., получены эндофуллерены с двумя и даже тремя плененными атомами, например $He_2@C_{70}$, $La_2@(C_{72}, C_{74}, C_{80})$, $(Gd_2, Y_2)@C_{90}$, $(Sc_2, Er_2)@C_{82}$, Sc_3C_{82} и т.д. Стоит отметить, что при синтезе $La_2@(C_{72}, C_{74})$ в дуге графита с La_2O_3 интенсивно образуются указанные выше эндофуллерены, но при этом не было обнаружено «пустых» кластеров. Этот факт может оказаться важным с точки зрения катализа синтеза фуллеренов.

Уже имеются ответы на вопрос, каков же механизм синтеза эндофуллеренов. Первая идея о проницаемости углеродной оболочки для высокоэнергетических атомов оказалась, как и следовало ожидать, наивной. Возможно (хотя до конца неясно), эта идея работает в случае атома водорода; однако уже для гелия прямое внедрение в C_{60} (без нарушения каркасной структуры) требует энергии около 10 эВ, а ион гелия может проникать через шестичленное кольцо при ортогональном ударе лишь при энергиях 35-45 эВ. Это намного больше энергии разрыва химических связей $C-C$ в оболочке фуллерена (70-80 ккал/моль). Ясно, что разрыв связей $C-C$ и открытие «окна» в оболочке с последующим проникновением атома – «гостя» и закрытием

«окна» путем регенерации связи $C-C$ энергетически гораздо дешевле прямого внедрения.

Этот механизм не противоречит эксперименту. Так, гелий медленно, в течение нескольких недель входит в сферу C_{60} под давлением ~ 3000 атм. и температуре $600-650^\circ\text{C}$. Эндофуллерен $Ne_2@C_{70}$ получается нагреванием C_{70} при высоком давлении неона, при этом соотношение $C_{70} : Ne@C_{70} : Ne_2@C_{70}$ зависит от числа циклов синтеза, достигая предельного значения $1000:1:0.02$. Из этих наблюдений сделан важный вывод, что имеется какой-то промотор или катализатор, который индуцирует внедрение атомов в оболочку фуллерена. Легко предвидеть, что им может оказаться какой-либо радикал, который, присоединяясь к фуллерену, ослабляет окрестные химические связи и облегчает открытие «окна». Бесспорно, что обнаружение катализатора, способного обратимо открывать и закрывать «окно» в фуллереновой сфере, обеспечило бы прорыв в этот новый класс веществ.

Обратно работающее «окно» как механизм пленения важно, по-видимому, для нейтральных атомов небольшого размера (типа гелия и неона). Для крупных атомов (например, лантаноидов) главным механизмом остается, вероятно, захват атомов (или ионов) в процессе синтеза и формирования углеродной сферы. Поиск подходящих катализаторов для облегчения этого процесса также стоит усилий.

Оба механизма могут действовать одновременно; именно так происходит, по-видимому, пленение атома азота фуллереном C_{60} (при его нагревании в плазме азота). В молекуле $N@C_{60}$ атом азота с тремя неспаренными электронами (по одному на каждой из p -орбиталей) химически инертен (это относится и к атому водорода в $H@C_{60}$ и к атому фосфора в $P@C_{60}$). Беспрецедентная химическая инертность внутренней π -электронной оболочки в фуллерене резко контрастирует с высокой реакционной способностью внешней π -оболочки. Так, реакции по внешней оболочке (рис.18) почти не затрагивают внутреннего атома азота; наблюдается лишь небольшое искажение спектра ЭПР, проявляющееся в появлении слабых сателлитных линий, свидетельствующих о небольшом искажении сферической симметрии C_{60} . Последнее обстоятельство делает p -орбитали азота энергетически слегка неэквивалентными (на ~ 0.003 эВ) и стимулирует дипольное спиновое расщепление зеемановских уровней.

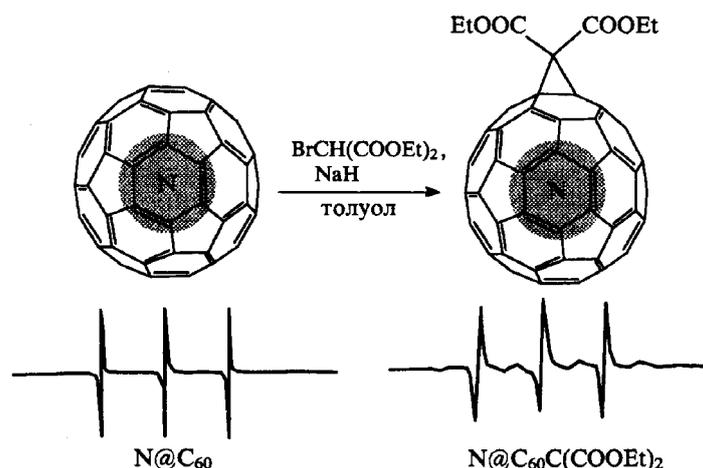


Рис.18. Схематическое изображение молекулы $N@C_{60}$ и продукта ее циклопропанирования. Внизу показаны соответствующие спектры ЭПР.

Отметим еще одно свойство эндофуллеренов, имеющее фундаментальное значение – сжатие электронной оболочки внутри фуллереновой сферы. В свободном атоме азота константа сверхтонкого (электрон - ядерного) взаимодействия равна 3.7Э ; в кристалле KN_3 , она составляет 5Э ; а в $N@C_{60}$ - 5.7Э . Этот рост свидетельствует о наличии сильного давления внутри фуллереновой сферы; оно приводит к сжатию p -орбиталей валентных электронов. На языке квантовой химии это есть возмущение волновой функции с увеличением вклада s -орбитали в суперпозицию атомных орбиталей. Сжатие электронной оболочки внутреннего атома обнаружено и в эндофуллеренах $(Sc, La, Y)@C_{60}$. В них найдена анизотропия g -фактора неспаренного электрона, что однозначно свидетельствует о заторможенности вращения атомов внутри сферы.

Нетрудно увидеть связь между сжатием электронной оболочки и поведением ониевых (луковичных) фуллеренов, например, таких как $C_{60}@C_{240}@C_{540}\dots$, представляющих собой несколько сферических молекул, вложенных одна в другую, с расстоянием между поверхностями сфер ≥ 0.34 нм. Это новый класс эндофуллеренов. Внутренние сферы испытывают огромное давление внешних сфер, и это является причиной того, что даже при слабом фото - или радиационном воздействии внутренние сферы превращаются в алмаз.

Крупным событием в современной химии стал синтез *цилиндрических углеродных нанотрубок* (диаметр ~ 100 Å), которые построены по тому же принципу, что и фуллерены. Они допируются металлами (и внутри, и снаружи) и характеризуются высокой растворимостью водорода (благодаря капиллярной конденсации), что позволяет использовать их в химических источниках тока. Модули Юнга у углеродных нанотрубок почти такие же, как у графита (в плоскости). Есть экспериментальные данные о применении нанотрубок в качестве зондирующей иглы в сканирующей силовой туннельной микроскопии.

Разрабатываются методы приготовления ориентированных нанотрубок на тонких металлических пленках с использованием лазерного травления. Полимеризация нанотрубок открывает пути к новым пористым материалам типа органических цеолитов. Получены многослойные нанотрубки, которые представляют собой вложенные друг в друга молекулярные цилиндры.

Создаются технологии манипулирования нанотрубками с помощью атомносиловой туннельной микроскопии. Нанотрубки можно укладывать, изгибать, резать, выпрямлять, скрещивать, перемещать, организуя молекулярные электронные устройства. Таким образом, появляется возможность от красивых разговоров перейти к впечатляющим делам.

Еще одним крупным достижением последних лет является получение *металлического водорода*. Можно спорить, чье это достижение – химиков или физиков, бесспорно лишь то, что превращение водорода в металлический водород – химический процесс, в результате которого происходит преобразование электронных оболочек молекул водорода. Металлический водород получают ударным сжатием жидкой пленки молекулярного водорода толщиной 0.5мм, помещенной между монокристаллическими наковальнями из Al_2O_3 при давлении 2 Мбар. Его электропроводность ($\sim 2000 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) такая же, как у расплавов цезия или рубидия; в этом смысле металлический водород подобен жидким щелочным металлам. Механизм образования его неясен: либо сразу полный сброс электронов молекулой водорода, либо диссоциация ее на атомы и последующий сброс электронов в зону проводимости. Чтобы ответить на этот вопрос, нужны исследования нестационарного режима реакции.

9. Физика химических реакций

Химия, как всякая высокоразвитая наука, стала наукой высокого риска – в том смысле, что ее задачи сложны и не всегда могут быть решены современными методами, поэтому в научном поиске высока степень неудач, бесплодных затрат труда, времени и средств. Снизить степень риска можно лишь на основе глубокого понимания физики химических реакций – наиболее важной и элитарной части химической физики.

В основе физики химических реакций лежат четыре динамики:

- *молекулярная динамика и молекулярная организация;*
- *энергетическая динамика (энергетическая динамика в газах, миграция энергии в кластерах, трансформация энергии в жидкостях, энергетическая релаксация в твердых телах);*
- *химическая динамика (поверхности потенциальной энергии, энергетика в химической динамике, теория химических реакций);*
- *динамика углового момента и спиновая динамика.*

Физика химических реакций – экспериментально-теоретическая наука, успехи ее закономерны, проблемы традиционно ясны. На острие этой науки находится химическая динамика и ее главная часть – теория химических реакций.

Химическая динамика выросла из химической кинетики, которая в настоящее время является общехимической наукой: она вошла во все разделы

химии и способствовала разработке универсальных кинетических критериев механизмов реакций.

Однако если химическая кинетика измеряет число химических событий, т.е. время между ними, то химическая динамика измеряет время самого события – движения реагентов по поверхности потенциальной энергии. И это центральное событие, вокруг которого обращается вся химия и которое составляет сердце химической реакции. *Химическая динамика есть кардиограмма этого «химического» сердца.*

Успехи теории химических реакций – особая богатая тема. Фактически она призвана решить две крупные задачи: построение поверхностей потенциальной энергии и расчет движений ядер реагентов в рассчитанных потенциальных полях (собственно динамика химического акта).

Обе задачи решаются в разных вариантах, на разных уровнях приближений, с разной степенью учета квантовости движения. В принципе сегодня для любой реакции можно построить потенциальные поверхности с любой степенью точности (при этом необходимо уметь сколь угодно сложную реакцию сводить к простой без потери физического и химического содержания с учетом возможностей современной вычислительной техники). Разработаны надежные методы расчета динамических траекторий движения реагентов на потенциальных поверхностях: метод классических траекторий (по законам классической механики Гамильтона – Ньютона - Лагранжа), полуклассических (учет квантовых эффектов через суперпозицию начальных квантовых состояний реагентов) и чисто квантовых траекторий (из решений уравнения Шредингера с получением вероятностей превращения реагентов по всем каналам – S – матрицы, или матрицы рассеяния). Из совокупности траекторий рассчитываются константы скорости – канонические $k(T)$ и микроканонические $k(E)$, где T и E – температура и энергия. Два примера таких расчетов показаны на рис. 19 и 20.

Разработаны общие методы решения динамической задачи – метод гамильтониана пути реакции, метод кривизны траектории, квантовая многомерная динамика, квантовая теория переходного состояния. Главная идея динамических методов – выделить движение реагентов вдоль координаты реакции и учесть влияние всех других движений – и «ассистирующих», и тормозящих. Взаимодействие всех типов движения - вдоль координаты и прочих – рассматривается как «динамическое трение» и его расчет – одна из забот современной теории.

Однако у теоретического могущества химии есть одна неприятная сторона. Широкое и успешное применение квантовой химии, методов молекулярной динамики стимулирует прогрессирующую болезнь – уход от наукоемкого и дорогого эксперимента. Это – объективная реальность и общая тенденция движения мировой химии (возможно, не только химии).

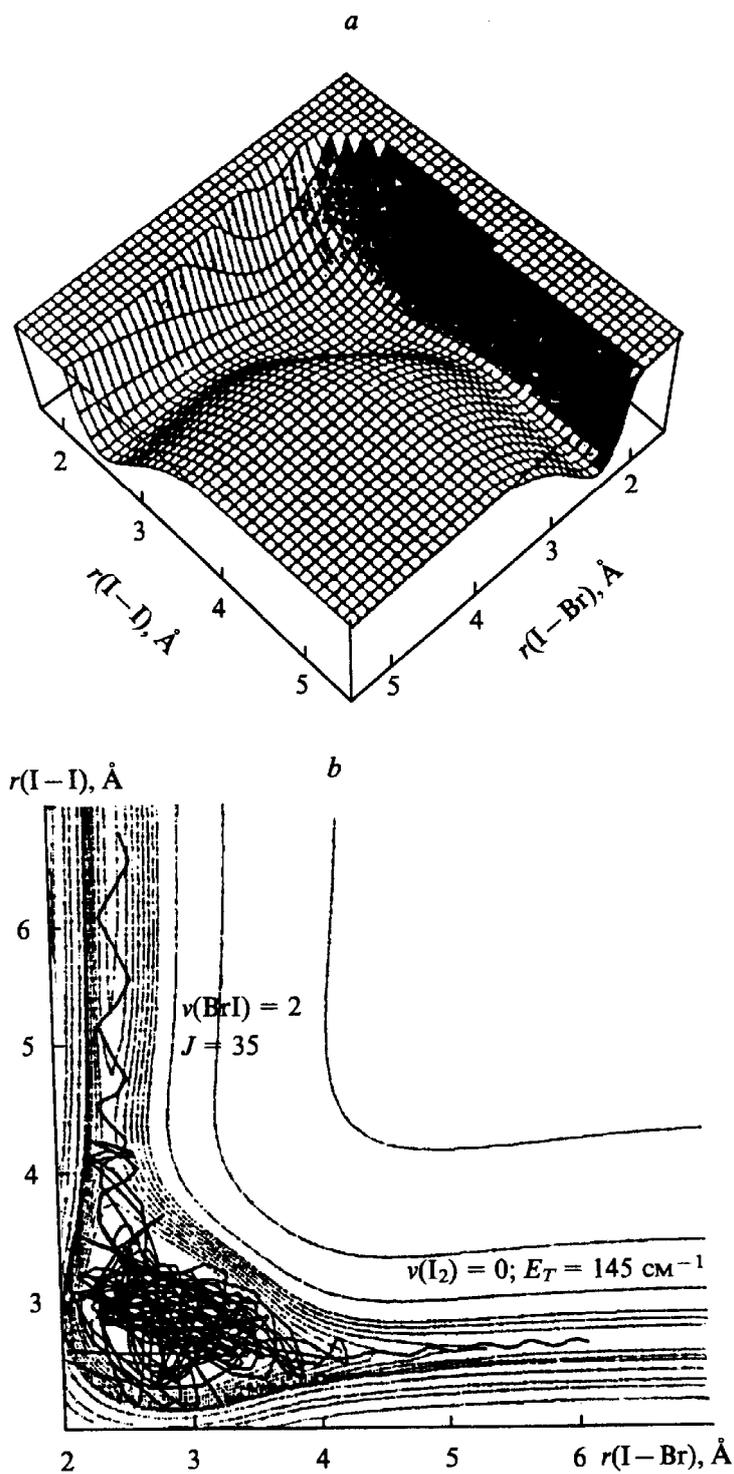


Рис.19. Поверхность потенциальной энергии реакции $Br + I_2 \rightarrow BrI + I$ (a) и одна из траекторий на этой поверхности (b) с длительностью 17.6 пс. V – колебательные состояния, J – вращательный момент, E_T – кинетическая энергия.

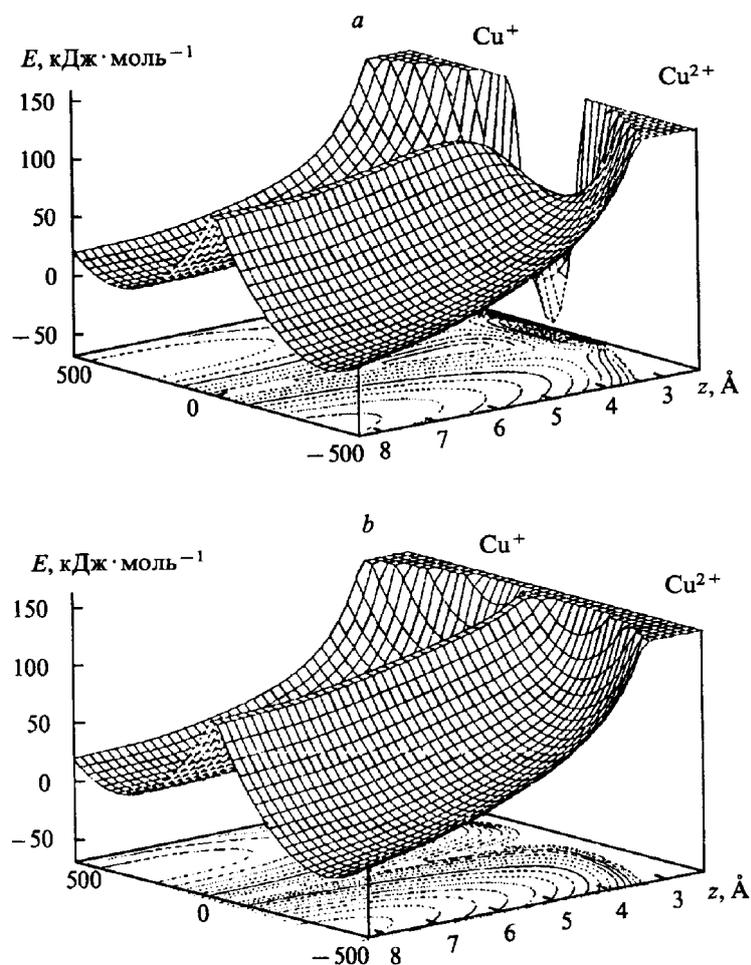


Рис.20. Поверхность свободной энергии реакции $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ на электроде при адиабатическом (а) и неадиабатическом (б) превращении, z – расстояние иона от электрода, E – энергия реорганизации растворителя.

Есть глубокое родство между теорией химических и ядерных реакций (причем не только в диффузионном режиме, где кинетические уравнения и их решения абсолютно тождественны). Химически реагирующая система в жидкости или твердом теле подобна реагирующим нуклонам в окружении среды – других нуклонов ядра. И здесь у химии положение выгодное – в ней есть простота, которая выражается в том, что работает только одно взаимодействие – кулоновское, с известной зависимостью энергии от расстояния. Это утверждение фундаментального свойства: оно следует из квантовой механики (законы которой также неоспоримо точны, как и законы классической механики). Но оно имеет и прямые экспериментальные доказательства. Речь идет об экспериментальном зондировании атомных волновых функций, на которых стоит вся химия.

Эксперимент этот очень прост: атомный пучок (Са или Cu) возбуждается поляризованным светом в состояния p_z или d_z ; далее на этот пучок с ориентированными в пространстве орбиталями p_z и d_z направляется скрещенный пучок атомов He, рассеяние которого детектируется, а затем по картине рассеяния восстанавливается рассеивающий потенциал. Результат

оказался очень наглядным: профиль рассеяния точно воспроизводит форму атомных орбиталей.

Конечно, можно сказать, что это банальный результат (в том смысле, что другой и не ожидался), но он дает глубокое понимание того, что в химии работает только кулоновский потенциал (часть которого – обменное взаимодействие – зависит от спина). Но если вспомнить, что атомные волновые функции получены на кончике пера из постулатов квантовой механики и уравнения Шредингера с центрально симметричным кулоновским потенциалом, то появляется осознание торжества человеческой мысли.

Волшебство химии и ее очарование состоят в том, что из кулоновского потенциала рождается богатство химических связей (ионных, ковалентных, донорно-акцепторных, дативных, водородных, ван-дер-ваальсовых), химических частиц (атомы, карбены, ионы, молекулы, эксиплексы, ридберги, эксимеры, ван-дер-ваальсовы молекулы, комплексы, радикалы и др.), состояний (основных, возбужденных, зарядовых, спиновых, орбитальных, различных по симметрии и т.д.), механизмов химических превращений и управляющих факторов (энергия, спин, фаза, орбитальная симметрия). В этом многообразии и богатстве химия всегда нова. Примером может служить открытие новых состояний молекул водорода (рис.21). Им соответствуют минимумы адиабатических потенциальных кривых, расположенные в окрестностях точек пересечения связывающего термина $H^+ + H^-(1s^2)$ и отталкивательных термов $H(1s) + H(np)$, где $n = 1, 2, 3, \dots$. Это не ридберговские молекулы, у которых «пухлая» электронная оболочка с главными квантовыми числами, достигающими сотен, а «нормальные» молекулы с равновесными межатомными расстояниями 6, 13, 106 Å и т.д. со своими колебательно-вращательными спектрами. Аналогичные молекулы могут существовать и в случае других атомов. Их можно обнаружить в низкотемпературной и разреженной плазме или в межзвездном гигантском химическом реакторе.

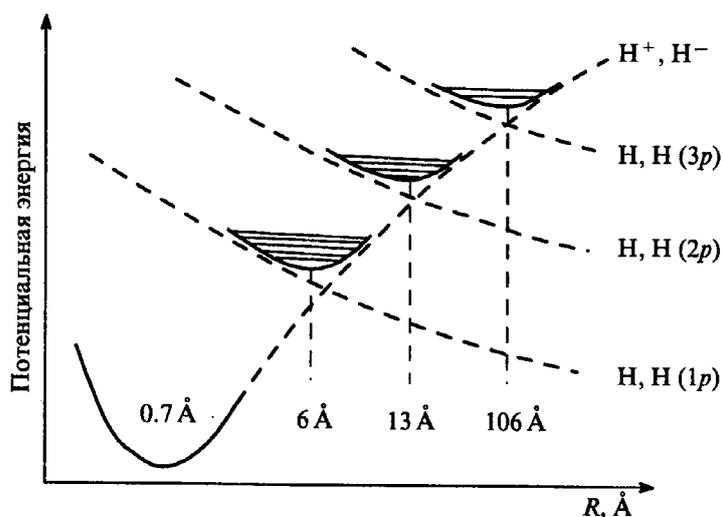


Рис.21. Схема термов метастабильных молекул водорода с межатомными расстояниями 6, 13 и 106 Å. Они располагаются в адиабатических долинах на

пересечениях ионного термина (H^+, H) с терминами, соответствующими орбитально возбужденным состояниям $H(1p), H(2p), H(3p)$.

10. Спектроскопия и химия атомного разрешения

Это бурно развивающаяся область современной химии, в которой детектирование химических реакций как событий происходит с высоким временным разрешением (за время ≤ 10 фс, меньше периода колебаний атомов в молекуле) или с высоким пространственным разрешением ($\sim 1 - 5 \text{ \AA}$ – размер одиночного атома или молекулы). Оба значения соответствуют атомному разрешению.

Освоение коротких лазерных импульсов раздвинуло горизонты химии и привнесло в химию новые идеи, получившие воплощение в *фемтохимии*.

Во-первых, времена 10-100 фс настолько малы по отношению к периоду колебаний ядер, что в течение этого времени ядра остаются практически неподвижными и сохраняют свои положения. Например, в молекуле иода в основном состоянии межатомные расстояния осциллируют между 2.5 (укороченная связь) и 5 \AA (растянутая связь). Фемтосекундный импульс «схватывает» ансамбли молекул с определенным межатомным расстоянием и фазой движения и «переносит» их на новую потенциальную поверхность почти мгновенно. В этом потенциале атомы начинают новое, теперь уже когерентное синхронное движение. Так, фемтоимпульс создает волновой пакет - ансамбль молекул-осцилляторов с фиксированной фазой колебаний, заданным межатомным расстоянием и определенной энергией. Другими словами, фемтохимия открывает путь к созданию когерентных волновых пакетов.

Во-вторых, разрешение по времени 1-100 фс соответствует разрешению по координате 0.1-0.01 \AA . Это означает, что именно с таким координатным разрешением осуществляется мониторинг движения ядер на потенциальной поверхности, в том числе на вершине барьера и в его окрестности. Ясно, что речь идет о спектроскопии и химии переходного состояния: то, что всегда было объектом исследований теоретиков, стало объектом экспериментального исследования. Фемтохимия изучает время движения реагирующих систем на потенциальной поверхности и вводит в химию экспериментальную химическую динамику.

В-третьих, осуществляя мониторинг движения ядер по потенциальной поверхности, можно вмешиваться в динамику переходного состояния, производя его энергетическую или фазовую накачку, изменяя направления реакции уже самого переходного состояния. В этом смысле можно сказать, что фемтохимия есть химия переходного состояния.

В качестве примера того, как можно управлять каналами химических реакций, рассмотрим распад молекулы диоксида хлора $OClO$. При энергиях накачки до $\sim 0.3 \cdot 10^{12} \text{ Вт см}^{-2}$ распад идет преимущественно по каналу $O + ClO$, при энергиях больше $0.8 \cdot 10^{12} \text{ Вт см}^{-2}$ начинает преобладать второй канал - $O_2 + Cl$ и при энергиях $1.4 \cdot 10^{12} \text{ Вт см}^{-2}$ скорость распада по второму каналу

превосходит скорость распада по первому каналу в 12 раз. Можно полностью переключить реакцию с первого канала на второй и химическим способом, присоединив к диоксиду хлора молекулу воды или поместив ее в водный кластер $(H_2O)_n$. И хотя в этом случае результат тот же, что и в фемтохимии, но он получен совершенно другим способом; здесь изменилось стартовое состояние реагентов, и реакция пошла по новой потенциальной поверхности – классический случай изменения реакционной способности путем комплексообразования или сольватации.

В-четвертых. Фемтохимия открыла новую главу в структурном анализе короткоживущих частиц, включая переходное состояние. Создана аппаратура, позволяющая осуществлять ультрабыструю дифракцию электронов на таких частицах. В ней первый фемтоимпульс генерирует из фотокатода ультракороткий электронный пучок, ускоренный сильным электрическим полем (~ 30 кВ/см). Затем второй фемтоимпульс (с регулируемой задержкой) генерирует волновой пакет или переходное состояние исследуемой химической системы. Далее наблюдается дифракция электронного пучка на переходном состоянии или продукте реакции.

Это блестящая техника, способная в перспективе зондировать геометрию переходного состояния. Уже достигнуто разрешение по электронному пучку (именно оно лимитирует возможности техники) ~ 1 пс, и нет сомнений в преодолении этого ограничения. Тогда действительно открываются возможности не только временного (спектроскопического) мониторинга переходного состояния, но и его геометрического мониторинга (по дифракции электронов).

И, наконец, в-пятых, фемтохимия представляет огромные возможности для исследований сверхбыстрых реакций: перенос протона (электрона) в парах кислота-основание (донор-акцептор); таутомеризация; *цис* – *транс* - изомеризация с детектированием *твист* – конформации; фотогенерация и релаксация пары электрон-дырка в полупроводниках; элементарные стадии фотосинтеза; распад молекул (например, распад иода в кластерах, в областях фазового перехода газ-жидкость и в сверхкритических условиях) и т.д.

Фемтохимия «сообщает» важные новости о гетерогенных процессах, в частности, о десорбции молекул и ее механизме. Фемтосекундный импульс, нагревая электронный газ до температуры несколько тысяч градусов, оставляет фононы в металле почти холодными (нагретыми до температуры лишь несколько сот градусов). Низкая фоновая температура не может быть причиной ни высоких скоростей десорбции двухатомных молекул, ни их высокой колебательной температуры (~ 2000 К). Ясно, что быструю десорбцию молекул (не более 10 колебаний на поверхности после фемтосекундного импульса) стимулирует горячий электронный газ (по-видимому, через рождение пары электрон-дырка и ее быстрой аннигиляции в месте адсорбции). Независимые эксперименты с генерацией поверхностной электромагнитной волны, зондирующей поверхность и ее адсорбционное заполнение,

подтвердили, что адсорбированная молекула после запуска фемтосекундного импульса живет на поверхности лишь в течение 3-5 колебаний.

По-видимому, с помощью фемтохимии можно будет детектировать такие быстрые электронные события как обмен электрона между протонами в катионе H_2^+ (время таких событий ~ 2 фс), миграция π - электронов в структурах Кекуле бензола, обращение электрона вокруг атома, перенос электронов при возбуждении на верхние орбитали и т.д. Для этих целей нужны, однако, лазеры следующего поколения с разрешением в аттосекундном диапазоне (1 аттосекунда = 10^{-18} с).

Прогресс в технике фотодетекторов и сканирующих оптических микроскопов открыл доступ к *наблюдению одиночных молекул* (типа родамина 6-Ж и террилендиимина). Возбуждая постоянным облучением и наблюдая во времени стационарную люминесценцию одиночных молекул (молекулярных «светлячков»), можно исследовать латеральную диффузию молекул на твердых поверхностях и объемную диффузию в твердых телах (типа полимеров). Используя поляризованный свет для возбуждения, и детектируя поляризованную люминесценцию, можно измерять реориентацию молекул и осуществлять мониторинг их траекторий. Уже обнаружены первые удивительные явления. Так, оказалось, что молекулы родамина 6-Ж, нанесенные на стекло, ведут себя причудливым образом: некоторые из них неподвижны, другие перемещаются, не вращаясь, третьи вращаются, не перемещаясь. Еще интереснее поведение террилендиимина на поверхности SiO_2 : люминесценция некоторых молекул оказалась дважды модулированной низкой частотой (10 и 100 Гц), причем у «модулированных» молекул полосы люминесценции имеют голубой сдвиг. Уже из этих двух примеров видно, что зондирование поверхностей молекулярными «светлячками» обещает много новых открытий.

Возможности оптического детектирования с использованием одиночных молекул не ограничиваются только изучением молекулярной динамики. Обнаруживается «мерцающее», нестатистическое поведение одиночных молекул, связанное со спектральной диффузией; возможно также прямое измерение скорости передачи энергии на соседние молекулы и установление её зависимости от расстояния (путем изменения числа «светлячков» на единицу поверхности; обычно на одном квадратном микроне размещается несколько молекул).

При импульсном возбуждении возможности оптического детектирования с использованием одиночных молекул значительно расширяются (это очевидно). Появляются новые возможности в изучении эргодичности, новые методы прямого измерения квантовых выходов фоторазрушения одиночных молекул и т.д.

Новый крупный прорыв в химии – открытие *туннельной колебательной спектроскопии* одиночных молекул. Туннельный ток, протекающий между иглой туннельного сканирующего микроскопа и поверхностью твердого тела, на котором под иглой «сидит» адсорбированная молекула, имеет резко

выраженный резонансный характер. И резонансы наступают всегда, когда потенциал иглы (и, следовательно, энергия туннелирующих электронов) соответствует электронно-колебательным уровням адсорбированной молекулы. Примеры колебательных спектров некоторых одиночных молекул показаны на рис. 22.

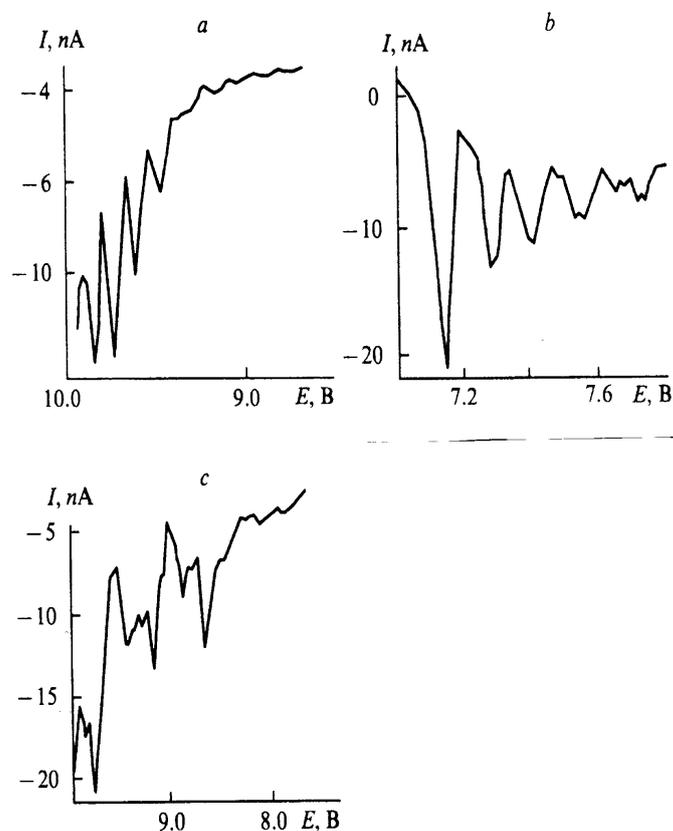


Рис.22. Туннельный ток как функция потенциала для оксида алюминия (а), кислорода на титане (b) и молекулы воды на рутиле (с) обнаруживает чёткую колебательную структуру (колебательные спектры одиночных молекул).

Колебательная спектроскопия одиночной молекулы точно идентифицирует ее «портрет», позволяет следить за ее динамикой (время оседлой жизни) и химической судьбой. Это открывает новые перспективы в науке о катализе. Уже ясны и теоретически обоснованы пути детектирования электронного парамагнитного резонанса одиночного спина. В *химии атомного разрешения* уже рождается множество новых идей.

11. Физико-химические проблемы нанотехнологий

Проблемы нанотехнологий, привлекающие в последние годы повышенное внимание во всём мире, возникли не сегодня. Однако сейчас они приобретают новое звучание в связи с гораздо более широким подходом к их

исследованиям и разработкам практических применений различных наноструктур. Очевидно, что принципиально возможны два пути движения к наносистемам: путь сверху и путь снизу. Путь сверху в применении к наночастицам есть просто диспергирование вещества, в применении, например, к твердотельной электронике – постепенное уменьшение размеров элементов без изменения качественного подхода к проблеме (переход от микроэлектроники к наноэлектронике). Путь снизу предполагает формирование наноструктур из частиц атомных размеров. Эти частицы, о которых речь пойдет отдельно, можно рассматривать как «кирпичики» для предполагаемого строительства. Реальное же «строительство» макрообъектов из таких «кирпичиков» возможно только при использовании принципов самоорганизации. Таким образом, можно выделить три ключевых проблемы, решение которых совершенно необходимо при нанотехнологических исследованиях.

1. Зависимость свойств вещества от размеров его частиц – размерные эффекты, включая непосредственно квантовые эффекты. Это главный вопрос при движении сверху вниз.

2. Свойства «элементарных единиц» наносистем, включая их получение.

3. Проблема «изготовления» наноструктур из «элементарных единиц» - самоорганизация, самосборка.

Влияние дисперсности вещества на его свойства. Размерные эффекты. Коллоидно-химические аспекты нанохимии

Дисперсное состояние вещества изучается в течение многих десятилетий коллоидной химией. К числу ее главных объектов относятся системы с предельно высокой степенью дисперсности – ультрадисперсные системы (УДС). Размер d частиц (твердых, жидких, газообразных) в таких системах лежит в интервале 1-100нм.

В последние годы интерес к этим объектам резко возрос благодаря многочисленным исследованиям, показавшим, что при переходе от микро - к нано - частицам происходит качественное изменение многих физико-химических свойств веществ: температуры плавления и затвердевания; растворимости; давления, необходимого для перестройки кристаллической структуры; характера кинетики химических процессов, протекающих на поверхности частиц. Это связано с тем, что для частиц, размеры которых хотя бы по одному из направлений соизмеримы (или меньше) с радиусом корреляции какого-либо физического или химического свойства (длиной свободного пробега электронов, размером зародыша новой фазы, размером магнитного домена и т.д.), начинают проявляться размерные эффекты. Наличие подобных специфических свойств служит основанием для рассмотрения ультрадисперсного состояния как пятого состояния вещества. Вместе с тем коллоидная химия изучает свойства систем, содержащих не только трехмерные

наночастицы, но и объекты, размер которых хотя бы в одном направлении относится к наноинтервалу (т.е двух- и одномерные объекты). В таких системах также наблюдаются отклонения от законов, описывающих микро- и макроскопические объекты.

Специфические свойства наночастиц обусловлены тем, что количество атомов, находящихся на поверхности, сопоставимо с общим числом атомов, составляющих частицу. Например, для частиц размером около 1 нм, по форме близких к сферическим, отношение числа поверхностных и внутренних атомов составляет ~ 1 . При увеличении размера частицы до десятков нанометров, а иногда и до единиц микрометров влияние этого отношения на свойства вещества еще остается достаточно сильным.

Высокая дисперсность, а, следовательно, и связанная с ней высокая удельная поверхность $\Omega = K/d\rho$, где K - безразмерный коэффициент (равный 6 для сфер и кубов), ρ - плотность дисперсной фазы, обуславливает избыточную (по сравнению с аналогичными по составу макросистемами) энергию Гельмгольца $\Delta F_s = \sigma_{12}\Omega$, σ_{12} - удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) межфазной границы «дисперсная фаза – дисперсионная среда». Величина этого избытка ΔF_s определяет интенсивность и направление процессов, протекающих в дисперсных системах. Поэтому УДС (за исключением лиофильных систем с достаточно низким поверхностным натяжением

$$\sigma_{12} \leq \beta kT / d^2 ,$$

где β - численный коэффициент ($\beta \cong 10-15$), весьма далеки от состояния равновесия. Соответственно в них могут протекать самопроизвольные процессы, ведущие к уменьшению поверхностной энергии F_s . В настоящее время такие системы всесторонне изучают не только в коллоидной химии, но и в физике, биологии, в науках о материалах. В связи с этим оказываются важными и требующими развития вопросы, связанные с получением различных УДС и их стабилизацией.

Способы получения наночастиц

Поскольку УДС занимают промежуточное положение между истинными растворами и макросистемами, существует два общих подхода к их получению – диспергационный и конденсационный. Диспергационные методы основаны на измельчении макроскопических частиц до наноразмеров. Конденсационные способы связаны с образованием частиц при фазовых переходах. Большая часть этих способов известна еще со времен становления коллоидной науки как самостоятельной научной дисциплины. Вместе с тем по мере развития экспериментальных методов совершенствуются не только традиционные способы, но появляются и принципиально новые, позволяющие получить частицы с узким распределением по размерам и стабильные во времени. Рассмотрим лишь некоторые достаточно широко используемые способы.

Диспергационные методы

Механическое диспергирование для получения наночастиц не получило достаточно широкого распространения вследствие очень большой энергоемкости. В лабораторной практике для получения металлических наночастиц в последнее время используется ультразвуковое измельчение. При измельчении конкурируют два противоположных процесса – диспергирование и агрегирование возникающих частиц. Соотношение скоростей этих процессов зависит от длительности помол, а также температуры, природы жидкой фазы, в которой проводится помол, присутствия стабилизаторов, в качестве которых чаще всего используются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Подбирая оптимальные условия, можно получить частицы требуемого размера. Однако распределение частиц по размерам чаще всего бывает достаточно широким.

Наиболее интересный случай образования наночастиц представляет самопроизвольное диспергирование твердых тел в жидкой фазе. Однако подобный процесс может наблюдаться только для твердых тел, имеющих слоистую структуру. Характерной особенностью таких структур является сильное взаимодействие между атомами в слое и слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия между слоями. Например, сульфиды молибдена и вольфрама, имеющие слоистую структуру, диспергируют в ацетонитриле с образованием бислойных частиц нанометрового размера. Подобный процесс связан с тем, что жидкая фаза, проникая между слоями, увеличивает межслойное расстояние, взаимодействие между слоями ослабевает и под действием тепловых колебаний становится возможным отрыв наночастиц от поверхности макрофазы. Следует отметить, что такой процесс может наблюдаться только при достаточно сильном снижении межфазного значения свободной поверхностной энергии σ_{12} .

Конденсационные методы

Конденсационные методы подразделяются на физические и химические. Формирование наночастиц в этих методах осуществляется через ряд переходных состояний при образовании промежуточных ансамблей, приводящих к образованию зародыша новой фазы, спонтанному его росту и появлению физической поверхности раздела фаз. При этом важно обеспечить высокую скорость образования зародышей новой фазы и малую скорость их роста.

Физические методы, наиболее широко используемые для получения металлических ультрадисперсных частиц, по сути, являются диспергационно-конденсационными, поскольку первой стадией является диспергирование металла до атомных размеров (испарение и создание определенного пересыщения), а затем конденсация.

Метод молекулярных пучков широко применяется для получения различного рода покрытий толщиной около 10 нм. Сущность метода состоит в

том, что исходный материал помещают в камеру с диафрагмой и нагревают до высокой температуры в вакууме. Испарившиеся частицы, проходя через диафрагму, образуют молекулярный пучок. Интенсивность пучка, а, следовательно, и скорость конденсации частиц на подложке, можно менять, варьируя температуру источника и равновесное давление пара над испаряемым материалом.

Аэрозольный метод заключается в испарении металла в разреженной атмосфере инертного газа при пониженной температуре с последующей конденсацией паров. Размер частиц определяется условиями конденсации (способом испарения, давлением инертного газа-разбавителя) и может изменяться от нескольких сотен нанометров. Этим методом были получены наночастицы *Fe, Co, Ni, Ag, Au, Al*, ряда других металлов и их соединений (оксидов, нитридов, сульфидов, хромсодержащих сплавов).

Криохимический синтез – интенсивно развивающийся в последнее время метод получения наночастиц в процессе конденсации атомов металлов и их соединений при низких температурах в инертной матрице.

Химическая конденсация. Химические методы получения наночастиц и УДС известны достаточно давно. Уместно вспомнить, что коллоидный раствор золя золота (красного) с размером частиц 20 нм был получен в 1857 г. М. Фарадеем. Эти золи настолько устойчивы, что их и сейчас еще демонстрируют в Британском музее. Агрегативная устойчивость золя объясняется в данном случае образованием двойного электрического слоя на поверхности раздела твердое тело – раствор и возникновением электростатической составляющей расклинивающего давления, являющегося основным фактором стабилизации данной системы.

Наиболее простым и часто используемым способом является синтез наночастиц в растворах при протекании различных реакций. Для получения металлических наночастиц применяют реакции восстановления, при которых в качестве восстановителя используют алюмо- и борогидриды, тетрабораты, гипофосфиты и многие другие неорганические и органические соединения.

Наноразмерные частицы солей и оксидов металлов получают чаще всего в реакциях обмена и гидролиза. Поскольку получающиеся в таких реакциях УДС обладают сильно развитой межфазной поверхностью и, соответственно, большой избыточной энергией ΔF_s , необходима стабилизация частиц для предотвращения их агрегирования. В качестве стабилизаторов обычно используют ПАВ, природные и синтетические ВМС, а также соединения, образующие комплексы на поверхности возникающих частиц. Например, золь золота с размером частиц 7 нм может быть получен восстановлением хлорида золота борогидридом натрия с использованием в качестве стабилизатора додекантиола.

В качестве стабилизаторов используют и другие органические соединения, способные образовывать поверхностные комплексы.

В последние годы были синтезированы и наночастицы смешанных составов типа «ядро-оболочка», например $Cd / ZnS; ZnS / CdSe; TiO_2 / SiO_2$. Такие

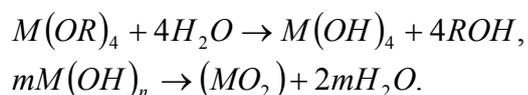
наночастицы получают в результате контролируемого осаждения молекул одного типа (оболочка) на предварительно синтезированной наночастице другого типа (ядро). Синтез осуществляется в коллоидном растворе методами, аналогичными методам синтеза однокомпонентных частиц.

Основным недостатком большинства перечисленных методов является широкое распределение по размерам образующихся наночастиц. В связи с этим актуальной задачей является поиск новых путей формирования наночастиц с контролируемым и узким распределением по размеру. Один из перспективных методов целенаправленного регулирования размеров наночастиц в процессе синтеза связан с получением наночастиц в обратных микроэмульсионных системах. Микроэмульсии (м/э) представляют собой дисперсные системы, в которых дисперсная фаза представлена каплями воды (или другой полярной жидкости), распределенными в неполярной жидкости («масло»). Размер капель воды в зависимости от условий получения м/э и природы стабилизатора, в качестве которого используют различные ПАВ, может меняться в широких пределах (от нескольких нанометров до сотен нанометров).

Микрокаплю в данном случае можно рассматривать как микрореактор, в котором образуется новая фаза. Размер образующейся частицы ограничен размером микрокапли, а форма частицы повторяет форму капли. Таким способом были получены не только сферические, но и нитевидные частицы.

Специфические свойства наночастиц могут быть использованы в самых разных технологиях. В связи с этим возникает проблема создания материалов, содержащих наночастицы, - нанокompозитов. Среди способов получения нанокompозитных материалов наиболее распространенным является золь - гелевый метод. В основе метода лежат реакции полимеризации неорганических соединений, включающие следующие основные стадии: 1) приготовление исходного раствора, обычно содержащего алкоксиды металлов $M(OR)_n$, где $M - Si, Ti, Zr, Zn, Al, n, Ce, Mo, W$ и др., R - алкил или арил; 2) образование геля; 3) сушка; 4) термообработка.

Реакцию гидролиза проводят в органических растворителях. Последующая полимеризация приводит к образованию геля:



Этот метод обладает чрезвычайно широкими возможностями и позволяет получать материалы, содержащие и биологически активные макромолекулы.

Интересно развиваются методы синтеза наночастиц в полимерных матрицах, монослоях полимеров и пленках Лэнгмюра-Блоджетт. Полученные таким образом материалы находят широкое применение в различных областях химии, физики, биологии, а также при создании новых технологий.

Размерные эффекты

Современная коллоидная химия имеет хорошо развитую теорию. Она включает такие разделы, как термодинамика поверхностных явлений и дисперсных систем, теория капиллярности, теория молекулярно-кинетических свойств (диффузия, броуновское движение), физикохимия ПАВ, теория устойчивости, физико-химическая механика и гидродинамика, оптика коллоидных систем и др. Эти представления используются для анализа наносистем. Необходимо, однако, учитывать, что в области УДС значительную роль играют размерные (масштабные) эффекты. Они могут вызываться различными причинами.

Прежде всего, это зависимость физических и физико-химических свойств веществ от размеров его образца. Механизмы такой зависимости различны, они определяются конкретным физическим или химическим свойством. Некоторые масштабные эффекты обнаруживаются уже при $d < 10 \text{ мкм}$, но особенно сильно они проявляются в случае УДС.

Традиционной для коллоидной химии проблемой является влияние кривизны межфазной поверхности «дисперсная фаза – дисперсная среда», сказывающееся особенно сильно в случае очень малых частиц.

Необходимо учитывать также особенности строения УДС. Сравнительно крупные частицы дисперсной фазы в целом сходны по своему строению с соответствующей макрофазой (твёрдой, жидкой). В области УДС и наносистем частицы могут иметь иную структуру – кластеры, фракталы. Это требует принципиально иных методов описания их свойств.

В целом проблема размерных эффектов в коллоидной химии УДС весьма широка и сложна и заслуживает отдельного рассмотрения. Ограничимся поэтому несколькими примерами.

Одна из принципиальных проблем физико-химической механики заключается в описании механизма и закономерностей эффекта Ребиндера (адсорбционного понижения прочности). Яркая форма этого эффекта – хрупкое разрушение металлов в контакте с металлическими расплавами, сильно снижающими поверхностную энергию твёрдого металла σ_s . Таковы, например, системы $Zn - Sn, Zn - Hg, Zn - Ga, Cd - Ga, CuBi$. Теоретическое условие жидкометаллической хрупкости:

$$P_c \tau_c = (G_r \sigma_{SL} / d)^{1/2},$$

где P_c, τ_c - нормальная и сдвиговая компоненты предельного напряжения, G_r - модуль сдвига, σ_{SL} - поверхностная энергия системы твёрдый металл-расплав, d - диаметр образца (монокристалла). Таким образом, при проявлении эффекта Ребиндера хрупкая прочность пропорциональна $d^{-1/2}$. Причина этой зависимости заключается в том, что критический диаметр дислокационного скопления (L), необходимый для образования трещины, прямо пропорционален диаметру образца d . Для монокристаллов, при $d \cong 0.1 - 1 \text{ мм}$, приведённое

соотношение хорошо выполняется. Однако неясно, насколько оно применимо для нитевидных кристаллов ($d \ll 10^3 \text{ nm}$), так как в этой области связь размеров L, d носит более сложный характер.

Другой масштабный фактор, влияющий на проявление эффекта Ребиндера, имеет совершенно другую природу – это размер структурного дефекта поверхностного слоя металла. Например, при удалении опасных дефектов с поверхности монокристалла цинка ртуть и галлий уже не вызывают упругого разрушения по плоскости базиса. Создание в поверхностном слое дефекта (укол алмазным индентером) обеспечивает жидкометаллическую хрупкость. Необходимо, однако, чтобы размер повреждения превышал некоторую критическую глубину.

Еще один пример размерного эффекта, имеющего важное значение для многих разделов коллоидной химии, – это зависимость поверхностного натяжения σ от радиуса кривизны r межфазной поверхности. Поверхностное натяжение является основным термодинамическим параметром коллоидных систем, оно входит в фундаментальные уравнения теории капиллярности и поверхностных явлений. Теоретическое описание зависимости $\sigma = f(r)$ представляет весьма сложную задачу. Для ее решения (особенно в нанообласти) нужна информация о структуре поверхностного слоя, в том числе о его толщине d . Соответствующие экспериментальные методы (например, для изучения поверхностных слоев жидкости) стали применяться сравнительно недавно.

Термодинамический анализ зависимости $\sigma = f(r)$ для однокомпонентных систем при сравнительно малой кривизне приводит к приближенному уравнению Толмена:

$$\sigma_r / \sigma_0 = 1 / (1 + 2d / r),$$

где σ_r, σ_0 – поверхностные натяжения при радиусе кривизны r и для плоской поверхности, толщина поверхностного слоя d соответствует расстоянию между поверхностью натяжения и эквимолекулярной поверхностью, на которой автоадсорбция $\Gamma_A = 0$ и $d \cong 1 \text{ nm}$. Из уравнения Толмена следует, что при $d \gg 0$ поверхностное натяжение уменьшается с уменьшением радиуса капель. В области малых радиусов кривизны А.И. Русановым было показано, что независимо от специфики системы поверхностное натяжение уменьшается по мере уменьшения радиуса кривизны поверхности натяжения вплоть до одновременного обращения их в ноль в соответствии с уравнением

$$\sigma = Kr,$$

где K – коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры и состава фазы.

Прямых экспериментальных исследований зависимости $\sigma = f(r)$ сравнительно мало. В качестве примера отметим метод, основанный на

измерении скорости капиллярного впитывания жидкости в высокопористую среду. Этот метод показал, что степень влияния кривизны зависит также от природы жидкости. При одинаковых порах отношение σ_r/σ_0 для пентана составило 1.47, а для воды только 1.05.

В области малых размеров значительное влияние на поверхностные явления оказывают и некоторые другие масштабные эффекты. Показательно в этом отношении смачивание твердых тел. Основная характеристика смачивания – равновесный краевой угол θ_0 . В соответствии с законом Юнга он определяется из условия механического равновесия на линии контакта трех фаз – твердого тела, смачивающей жидкости и газа; для капли, нанесенной на горизонтальную подложку

$$\cos \theta = (\sigma_s - \sigma_{sl}) / \sigma_L,$$

где σ_s, σ_{sl} - удельные поверхностные энергии твердого тела на границе с газом и жидкостью, σ_L - поверхностное натяжение жидкости.

Линейные размеры объекта (капля, мениск в капилляре, пузырек газа в жидкости и т.д.) в закон Юнга не входят. Однако во многих экспериментах обнаружена зависимость $\theta = f(r)$. Важно отметить, что учет изменений поверхностного натяжения $\sigma_L = f(r)$, где r - радиус кривизны капли (мениска, пузырька), как правило, недостаточен для описания экспериментальных результатов.

В.С. Веселовский и В.Н. Перцов, впервые обнаружившие влияние объема капли и газового пузырька на краевые углы смачивания, ввели в уравнение Юнга дополнительный параметр – линейное натяжение α (Дж м⁻¹). Линейное натяжение представляет собой избыток свободной энергии Гельмгольца в расчете на единицу длины контактной линии. Для капли на горизонтальной подложке – это окружность основания капли радиусом R . Линейное натяжение α создает двумерное давление α/R - аналог капиллярного давления, описываемого законом Лапласа.

Соответственно краевые углы θ_r , образуемые каплями с пузырьками достаточно малых размеров, следует рассчитывать с включением в уравнение Юнга двумерного давления:

$$\cos \theta_r = \cos \theta_0 + \alpha / r \sigma.$$

Линейная зависимость $\cos \theta_r = f(1/r)$ выполняется только для ограниченного круга систем. Необходимые для этого условия: однородная и гладкая твердая поверхность; однокомпонентная жидкость, химически инертная по отношению к веществу твердой фазы.

В более общем случае, например для гетерогенных подложек, наблюдаются отклонения от приведенного уравнения, особенно заметные для

наноразмерных капель. Они связаны, прежде всего, со сложным профилем линии трехфазного контакта.

Прецизионные исследования (электронная микроскопия, лазерная интерферометрия) показали, что в наномасштабе линия трехфазного контакта представляет не гладкую окружность, а нерегулярное чередование выступов и впадин сложной формы, т.е. она состоит из малых участков значительной кривизны (положительной и отрицательной). Этот результат важен для развития микроскопической теории смачивания. На его основе предложен механизм процесса самопроизвольного растекания жидкости по твердой подложке, связанный с флуктуационным образованием опережающих наноменисков.

Самоорганизация в коллоидных системах

Важнейшая особенность коллоидных систем – их термодинамическая неравновесность, обусловленная избытком поверхностной энергии ΔF_s . Самопроизвольные процессы, ведущие к уменьшению ΔF_s , могут быть различными в зависимости от типа коллоидной системы и ряда физико-химических параметров (температура, pH, форма, концентрация дисперсных частиц и т.д.). В коллоидной химии наиболее подробно изучены коалесценция (слияние) капель и газовых пузырьков в эмульсиях и пенах; коагуляция зольей под действием электролитов; изотермическая перегонка мелких частиц в более крупные (эффект Кельвина). Укрупнение частиц обычно приводит к потере седиментационной устойчивости и к образованию различных структур со своеобразными реологическими свойствами – промежуточными между твердыми телами и жидкостями. Закономерности структурообразования и механические свойства коллоидных структур изучает созданный академиком П.А. Ребиндером самостоятельный раздел коллоидной химии – физико-химическая механика.

В последние 10-15 лет для анализа эволюции коллоидных систем стали привлекаться методы неравновесной термодинамики (линейной и нелинейной) и теории фракталов.

Одно из центральных положений неравновесной термодинамики заключается в том, что при больших отклонениях от равновесия эволюция системы приводит к образованию *самоорганизованных диссипативных структур*. Термодинамическое обоснование процессов самоорганизации заключается в уменьшении энтропии одной части открытой системы и возрастании энтропии среды при условии общего возрастания энтропии.

Коллоидные системы можно считать открытыми, так как между дисперсной системой и окружающей средой могут протекать процессы энерго- и массообмена. В УДС процессы самоорганизации могут протекать как на микро- так и на макроуровне. Коллоидная химия насчитывает много примеров самоорганизованных наноструктур. Прежде всего, это прямые и обратные мицеллы ПАВ. Образующие их молекулы или ионы ПАВ имеют одинаковую

ориентацию в радиальном направлении: на поверхности мицеллы находятся группы, родственные с дисперсионной средой; ядро мицеллы составляют группы другой природы. К самоорганизованным наноструктурам этого типа относятся также бислои ПАВ, везикулы. Термодинамическая причина их возникновения (для водных растворов ПАВ) – увеличение энтропии дисперсионной среды (воды).

Другой тип организованных коллоидных систем – периодические структуры. К ним относятся, например, слои Шиллера. Они образуются в золях, содержащих дисперсные частицы анизометрической формы. При малых концентрациях зольных частиц такие частицы образуют при седиментации горизонтальные слои, отстоящие на несколько сотен нанометров друг от друга. При более высоких концентрациях зольных частиц образуются агрегаты веретенообразной формы – тактоиды. В них частицы дисперсной фазы расположены примерно параллельно оси «веретена».

К периодическим коллоидным структурам относятся открытые в 1897г. кольца Лизеганга. Их получают обычно при диффузии концентрированного раствора соли через гель, содержащий другой электролит с более низкой концентрацией. В результате химической реакции образуется соль труднорастворимого соединения. Возникающий при этом осадок может располагаться некоторым периодическим способом – в виде концентрических колец, сегментов, радиальных образований.

По важнейшим признакам кольца Лизеганга имеют значительное сходство с кольцевыми структурами, возникающими вследствие автоволновых процессов (рис.23), поэтому они могут представлять определенный интерес для биофизики. Таким образом, эволюционные процессы в УДС часто приводят к возникновению самоорганизованных структур с различным масштабом упорядочения (нано - мезо- микро - и макроуровень).

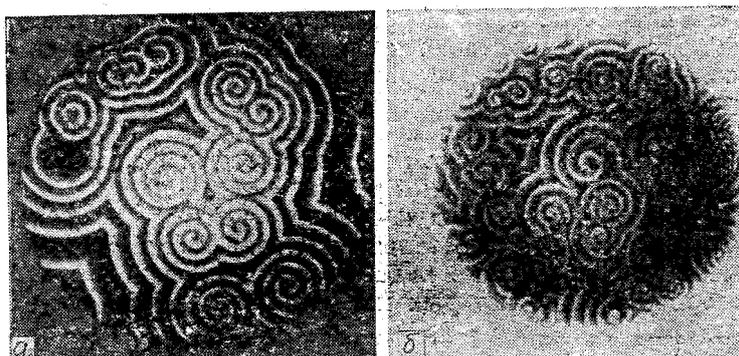


Рис.23. Спиральные волны: а – в тонком слое раствора в реакции Белоусова – Жаботинского; б – в монослое популяции коллективных амёб.

Классификация и методы получения нанокластеров и наноструктур

В основу классификации нанокластеров и наноструктур целесообразно положить способы их получения. Это определяет также разграничение на

изолированные нанокластеры и нанокластеры, объединенные в наноструктуру со слабыми или сильными межкластерными взаимодействиями или взаимодействием кластера с матрицей.

В группу изолированных и слабо взаимодействующих нанокластеров включают: молекулярные кластеры, газовые безлигандные кластеры (кластеры щелочных металлов, алюминия и ртути, кластеры переходных металлов, углеродные кластеры и фуллерены, вандерваальсовы кластеры), коллоидные кластеры.

В группу нанокластеров и наноструктур включаются твердотельные нанокластеры и наноструктуры, матричные нанокластеры и супрамолекулярные наноструктуры, кластерные кристаллы и фуллериты, компактированные наносистемы и наноконкомпозиты, нанопленки и нанотрубки.

Молекулярные кластеры

Молекулярные кластеры металлов — это многоядерные комплексные соединения, в основе молекулярной структуры которых находится окруженный лигандами остов из атомов металлов. Кластером считается ядро, включающее более двух атомов. Металлический остов представляет собой цепи различной длины, разветвленные циклы, полиэдры и их комбинации.

Молекулярные лигандные кластеры металлов образуются из металлокомплексных соединений в результате проведения химических реакций в растворе. Наибольшее распространение среди методов синтеза больших кластеров получили методы конденсации многоатомных кластеров и восстановление комплексов металлов. В качестве стабилизирующих лигандов используются органические фосфины, особенно PPh_3 или фенантролины. Таким путем были синтезированы «гигантские кластеры» палладия, обладающие икосаэдрическим ядром, например $Pd_{561}phen_{60}(OAc)_{180}$, и кластерные анионы молибдена, например, $\{Mo_{126}^{VI}Mo_{28}^V O_{462}H_{14}(H_2O)_{70}\}^{14}$.

Газовые безлигандные кластеры

Безлигандные кластеры получают в основном тремя основными способами: с помощью сверхзвукового сопла, с помощью газовой агрегации и с помощью испарения с поверхности твердого тела или жидкости. Однако от момента получения кластера до момента его фиксации, когда, так сказать, его можно подержать в руках, путь гораздо более длинный, чем для молекулярных кластеров, синтезированных из раствора.

Применяемые при этом методы требуют специальной аппаратуры. В простейшем случае кластеры генерируются с помощью сверхзвукового сопла, проходят через диафрагму, ионизируются с помощью электронных или фотонных столкновений, разделяются по массам (по отношению m/e на масс-спектрометре) и регистрируются детектором. Такая схема включает основные

элементы получения кластеров: это источники кластеров, масс-спектрометры и детекторы.

Коллоидные кластеры

Коллоидные кластеры образуются в растворах в результате химических реакций и могут иметь размеры от 1 до 100 нм. Они могут долго существовать в жидкой фазе, не осаждаясь и не коагулируя, благодаря слабым межкластерным взаимодействиям, зарядовому отталкиванию и пассивации поверхности. По отношению к жидкой фазе коллоидные кластеры могут быть разделены на две группы: лиофильные (гидрофильные) и лиофобные (гидрофобные).

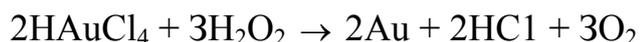
Леофильные кластеры могут сорбировать на своей поверхности молекулы окружающей среды и образовывать с ними прочные сольватные комплексы. Кластеры этого типа окружены оболочкой, которая частично сохраняется и при коагуляции отдельных кластеров, и при переходе их в гелевую наносистему. Наиболее типичными представителями гидрофильных кластеров являются оксиды кремния, оксиды железа и других металлов.

Леофобные кластеры не адсорбируют на своей поверхности молекулы растворителя. Однако их поверхность можно модифицировать ионами из раствора, при этом она приобретает положительный или отрицательный заряд.

В качестве примера реакций получения кластеров приведем реакцию гидролиза неорганических солей металлов:



и реакцию, приводящую к возникновению коллоидного золя золота:



Для предотвращения слипания поверхность коллоидных кластеров пассивируют лигандами или действием поверхностно активных веществ (ПАВ). В качестве лигандов обычно применяются тиолы, трифенилфосфин и его производные, фенантролин.

К коллоидным наносистемам относятся также микроэмульсии и мицеллярные системы. Образование таких систем происходит с помощью ПАВ, имеющих дифильное строение: молекула ПАВ содержит гидрофобную часть и полярную (гидрофильную группу) той или иной природы. Гидрофобная часть представляет собой углеводородные радикалы $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$, $\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_9$ и другие, содержащие от 8 до 18 углеродных атомов. В зависимости от природы гидрофильной группы ПАВ делят на катионные и анионные. При растворении ПАВ в воде происходит структурирование молекул воды вокруг неполярных углеводородных радикалов, что приводит к уменьшению энтропии системы (рис.24).

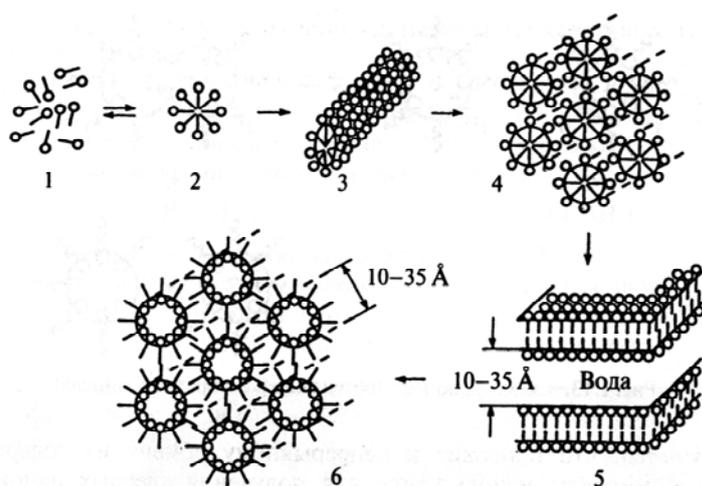


Рис.24. Наноструктуры, возникающие в растворах с участием ПАВ:

1 — мономеры; 2 — мицелла; 3 — цилиндрическая мицелла; 4 — гексагонально упакованные цилиндрические мицеллы; 5 — ламелярная мицелла; 6 — гексагонально упакованные обратные мицеллы

Минимум энергии соответствует концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). При этом молекулы ПАВ начинают самопроизвольно образовывать ассоциаты, которые и называются мицеллами (предложение Мак-Бэна, 1913). Образование мицеллы сопровождается высвобождением части структурированной воды, что приводит к увеличению энтропии системы. Величина ККМ зависит от длины и степени разветвления углеводородного радикала, присутствия электролитов или органических соединений, рН раствора, соотношения между гидрофильными и гидрофобными свойствами ПАВ. Чем длиннее углеводородный радикал и слабее полярная группа, тем меньше величина ККМ.

При концентрациях, близких к ККМ, мицеллы представляют собой сферические образования, в которых полярные группы контактируют с водой, а гидрофобные радикалы находятся внутри, образуя неполярное ядро. При концентрациях, больших ККМ, возможно образование нескольких типов мицелл (рис. 24) с различными размерами от единиц до десятков нанометров. Мицеллы могут образовывать микроэмульсии (наноэмульсии) — изотропные дисперсии двух несмешивающихся жидкостей. В зависимости от того, какая фаза в микроэмульсии является дисперсной, а какая непрерывной, микроэмульсии и входящие в нее мицеллы могут быть прямыми — масло в воде — или обратными — вода в масле. В микроэмульсионной системе мицеллы постоянно сталкиваются, могут коалесцировать и разрушаться, что приводит к непрерывному обмену их содержания. Обратные мицеллы используются для получения твердых нанокластеров. С этой целью смешиваются две идентичные эмульсионные системы с обратными мицеллами, которые содержат вещества А и В. В результате обмена образуется новое соединение С. Размер кластера определяется радиусом обратной мицеллы. В настоящее время такой процесс используется для синтеза монодисперсных

кластеров некоторых металлов и их соединений. Нанокластеры металлов могут быть получены при введении в микроэмульсию, содержащую соль металла, восстановителя, например гидразина, или путем пропускания газов H_2S , H_2 . Таким путем были получены металлические кластеры Pd, Pt, Rh, Ir (3÷5 нм) и биметаллические нанокластеры. Реакции осаждения в микроэмульсиях приводят к получению карбонатов, оксидов, сульфидов и т.д. Для получения кластеров Ag_2S используются смеси двух типов обратных мицелл, водная фаза которых содержит Na_2S и Ag-ПАВ. В результате коалесценции, сопровождаемой обменом содержимого водной среды, образуются кластеры Ag_2S с размерами 3,0÷5,8 нм. Для освобождения нанокластеров из обратной мицеллы ее разрушают тиолами, растворяют образовавшиеся соединения, фильтруют и выпаривают. Таким путем можно получить нанокластеры с размерами до 10 нм, пассивированные тиолами {например, додекантиолом}. Из таких нанокластеров можно получить двумерные и трехмерные наноструктуры.

Твердотельные нанокластеры и наноструктуры

Твердотельные кластеры формируются в результате различных превращений в твердой фазе; в ходе твердотельных химических реакций, в результате спекания, под действием фотохимических реакций, в процессе перехода аморфной фазы в кристаллическую, в ходе механохимических реакций, под действием высоких давлений со сдвигом.

1. Многие химические реакции в твердом теле, например реакции термического разложения солей и комплексов металлов, сопровождаются образованием зародышей металлов или оксидов металлов и последующим их ростом за счет спекания. Размер образовавшихся при этом кластеров может изменяться в широком интервале от 1 до 100 нм. В качестве примера приведем реакцию термического разложения оксалата железа



которая приводит к получению нанокластеров Fe_2O_3 .

На рис. 25 приведено изображение на атомно-силовом микроскопе наноструктуры кластеров оксида железа, полученной в процессе термического разложения оксалата железа в начале спекания.

2. Для получения нанокластеров из аморфных сплавов используется кристаллизация. Условия кристаллизации таковы, чтобы создавать наибольшее количество центров кристаллизации, но при этом скорость кристаллизации должна быть малой.

3. Твердотельные нанокластеры могут быть получены в результате фотохимических реакций, например, с участием халькогенидов серебра. В этих реакциях также происходит образование зародышей, затем их рост, сопровождающийся образованием нанокластеров металла от десяти до сотни нанометров.

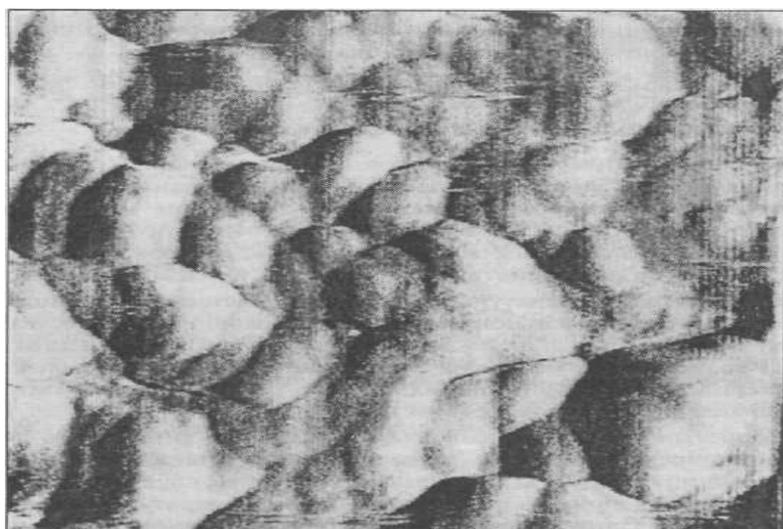


Рис. 25. Изображение наноструктуры α Fe₂O₃ — γ Fe₂O₃ на атомно-силовом микроскопе. Масштаб по оси абсцисс и оси ординат 500 нм

4. При механохимических способах получения нанокластеров используются шаровые и планетарные мельницы. Это позволяет не только измельчать массивное вещество, но также создавать новые химически активные поверхности, что приводит к возникновению новых соединений. Так механохимический подход позволяет получать новые сплавы и интерметаллиды, в частности при гораздо более низких температурах, чем при обычном плавлении.

5. Еще один способ получения твердотельных кластеров состоит в наноструктурировании материала под действием высоких давлений со сдвигом. Так за счет давления до 5 ГПа и сдвига до 360° удастся получить наночастицы с размерами десятка нанометров со свойствами, отличными от свойств исходного материала.

Матричные нанокластеры и супрамолекулярные наноструктуры

Методы получения нанокластеров с использованием матриц могут включать элементы, употребляемые при синтезах газовых, коллоидных и твердотельных кластеров. Однако таким способом можно получить изолированные друг от друга кластеры и, что очень важно, изменять за счет размера и свойств поверхности пор размеры кластеров, межкластерное взаимодействие и взаимодействие кластера с матрицей.

1. Метод низкотемпературной изоляции кластеров в матрице инертных газов состоит в совместной конденсации большого количества инертного газа, например аргона, и кластеров металла. Преимущества метода состоят в возможности изоляции кластеров и получении малых размеров кластеров за счет применения низких температур, что затрудняет диффузию кластеров и способствует их стабилизации.

2. Пористые матрицы позволяют проводить химические реакции в объеме нанореактора как с применением растворов, так и твердотельных реакций. При этом размеры пор матрицы служат ограничением роста кластеров, например при увеличении температуры или концентрации реагентов. Синтез нанокластеров с применением неорганических или органических сорбентов происходит путем пропитки матрицы солями и комплексами металлов с проведением последующих реакций.

3. В особую группу можно выделить ультрамалые кластеры в цеолитах. Цеолиты представляют собой ажурную структуру из кремний-кислородных и алюмокислородных тетраэдров. Алюминий изоморфно замещает кремний в каркасе цеолита и создает избыточный отрицательный заряд, который компенсируется катионом или протоном (ионом водорода). После катионного замещения возможно изменение pH среды в порах цеолитов и образование кластеров с размерами 1÷2 нм. Поскольку цеолиты представляют собой кристаллические упорядоченные структуры, включение в них нанокластеров дает возможность получения организованных наноструктур.

4. Супрамолекулярные структуры на основе полимеров и биополимеров. Сама матрица полимера может образовывать огромное число наноструктур или супрамолекулярных структур. Сюда относятся все молекулярные нанокомпозиты на основе сополимеров, блок-сополимеров и гибридных сополимеров с участием, например, мицеллообразования гидрофильных и гидрофобных частей при сополимеризации. Многочисленную группу составляют супрамолекулярные наноструктуры и биополимеры, например, белки и полинуклеатиды.

Молекулярные лигандные кластеры

Молекулярные кластеры, стабилизированные лигандами, ведут свою историю от координационной и структурной химии. Вместе с тем необычность их структуры и свойств, связанных с наличием каркаса из атомов металла, стимулировала развитие самостоятельной науки — кластерной химии — со своими методами расчета, синтеза и исследования. То, что число атомов металла, формирующего каркас кластера, может варьироваться от нескольких единиц до сотен и тысяч атомов, требует особых подходов к выбору метода исследования каждого конкретного кластера: от методов исследования отдельных кластеров (например, с помощью атомно-молекулярной спектроскопии) в случае малых кластеров до методов исследования коллективных и динамических свойств в случае крупных кластеров. Интерес к таким кластерам увеличился также в связи с развитием нанохимии и нанотехнологии, которые позволяют создавать наноматериалы и наноустройства на основе молекулярных кластеров. Выделяются отдельно молекулярные кластеры, включающие ядра, построенные только из металла, и кластеры, образованные на основе оксидов металла.

Молекулярные кластеры металлов

Формирование ядра молекулярного кластера происходит в соответствии с правилами для комплексов металлов, а также принципами плотной упаковки подобно формированию массивного материала за исключением возможности использования симметрии пятого порядка для бесконечной структуры. Примеры ядер молекулярных кластеров приведены на рис. 26.

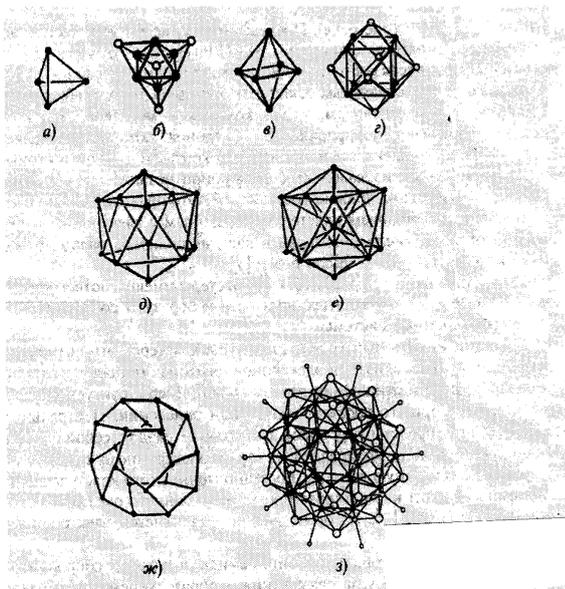


Рис. 26. Структуры ядер молекулярных кластеров: а) простой тетраэдр; б) 10-атомный тетраэдр; в) октаэдр; г) куб; д) икосаэдр без включения центрального атома; е) икосаэдр, включающий центральный атом; ж) пентагональный додекаэдр; з) $\text{Ni}_{34}\text{Se}_{22}(\text{PPh}_3)_{10}$, включающий додекаэдр, сформированный из ядра Ni_{20}

Образование молекулярных кластеров металлов и их стабильность подчиняются тем же правилам, что и комплексы металлов. Для комплексов металлов известно правило 18 электронов, которое определяет, что суммарное число электронов стабильного комплекса с одним атомом металла, составленное из валентных электронов металла и электронов, поступающих с лигандов, должно составить 18. Это правило должно быть связано с электронным правилом, по которому число орбиталей в каждом полиэдре равно $9\nu - e$, где ν — число вершин, e — число ребер.

Так, треугольный и тетраэдрический кластеры имеют соответственно $27 - 3 = 24$ и $36 - 6 = 30$ занятых орбиталей и образуют соответственно 48 - или 60-электронные системы.

Следующий интересный аспект структуры кластеров это возможная локализация или делокализация электронов на атомах металлов в вершинах полиэдров. В этом отношении показателен пример структурной перестройки кластера при его восстановлении или окислении. Нейтральный кластер $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^2$ представляет собой закрытую тетраэдрической шапкой тригональную пирамиду, которая подчиняется электронному правилу и

образует 84-электронную систему. Восстановление этого кластера двумя электронами приводит к формированию 86-электронного октаэдрического кластера $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{-2}$, который уже не подчиняется электронному правилу.

Кластеры переходных металлов часто обладают более чем одной низкоэнергетической конфигурацией кластерного ядра. Перестройку конфигурации могут вызывать, например, молекулярные колебания. Такие переменные структуры могут создавать изомеры, если фиксированная структура химически неэквивалентна, или участвовать в возникновении флуктуационных структур, живущих ограниченное время. В этом смысле можно говорить о нежестких кластерных ядрах кластеров металлов.

Наиболее крупные молекулярные кластеры синтезируются на основе благородных металлов, палладия и платины. Для них формирование ядра происходит с использованием концепции плотной упаковки атомов металлов.

Следует отметить, что кроме стабильных кластеров с магическим числом атомов металла в процессе синтеза образуются и промежуточные кластеры с другим числом атомов.

Проблема кластеров с малым числом атомов связана с перестройкой электронных уровней металла и объединением этих уровней в зоны по мере роста размера кластера. Этот процесс зависит от размера кластера и в очень заметной степени от состояния поверхности кластера, т. е. от типа и взаимодействия лигандов. Для безлигандных металлических кластеров для получения электронных зон, приближающихся к массивному металлу, требуется более 10^6 атомов металла.

Кластеры на основе оксидов металлов

В отличие от металлических ядер молекулярных кластеров, которые формируются из атомов металла, структурной единицей образования ядра молекулярных кластеров на основе оксидов металлов являются полиэдры типа $\{\text{MO}_x\}$, где М — металлы с высокими степенями окисления. Такие полиэдры, взаимодействуя друг с другом, могут образовывать кластеры, включающие десятки и сотни атомов металла. Такие большие кластеры известны для W, V, Mo, из которых наиболее крупные кластеры образует Mo.

Большинство молибдатов обладают смешанной валентностью и образуют основные $\{\text{Mo}_8\}$, $\{\text{Mo}_{17}\}$ фрагменты, из которых затем строятся более крупные кластеры. Основной фрагмент $\{\text{Mo}_{17}\}$ представлен в кластерных анионах $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$, $[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}$.

Структуры этих кластерных анионов включают ряд координационных полиэдров: два октаэдра $\{\text{Mo}_6\}$, четыре фрагмента $\{(=\text{O})\text{MoO}_4(\text{H}_2\text{O})\}$, восемь — $\{(=\text{O})_2\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})\}$, четыре Пентагональные пирамиды $\{\text{Mo}(\text{X})\text{O}_6\}$ (X= O, NO) и четыре фрагмента $\{\text{Mo}_2\text{O}_8(\mu\text{-O})(\mu\text{-H}_2\text{O})\}$, состоящие из двух октаэдров с общим ребром.

При использовании электрофильных атомов, таких как, например Fe^{III} или V^{IV} , образуются гигантские кластерные анионы с металлоостовом $\{\text{Mo}_{57}\text{M}_6\}$, где М — атомы железа и ванадия в разных степенях окисления.

Образующиеся высокосимметричные (D_{3h}) кластерные анионы содержат по 276 неводородных атомов. Внутри таких больших кластерных анионов существуют полости, которые доступны молекулам растворителя. Кроме внутренних полостей существуют также три полости между фрагментами $\{Mo_{17}\}$. Фрагменты $\{Mo_{57}Fe_6\}$ сами могут выступать в виде строительных суперблоков.

Кольцеобразные кластеры, связанные в цепи, могут существовать в виде хозяев по отношению к более мелким кластерам, например $\{Mo_{36}\}$. В такой супрамолекулярной нанокластерной системе $\{Mo_{36}@Mo_{148}\}$ хозяин и гость связаны за счет 16 водородных связей и четырех катионов Na^+ , располагающихся в промежутке между хозяином и гостем.

Гигантские кольцевые кластеры на основе оксидов металла представляют ряд дополнительных возможностей по сравнению с металлическими лигандными кластерами. Это, прежде всего, наличие нанометровых полостей и варьирование супрамолекулярной нанометровой организации. Далее существенно наличие сильно развитой гидрофильной поверхности, позволяющей сорбировать различные вещества, например активированный уголь, а также замещать лиганды H_2O на другие молекулы, что сопровождается изменением свойств всей наноструктуры. Наконец, подобные системы позволяют моделировать многие каталитические реакции, поскольку известен точно состав поверхности кластера, принимающего участие в реакции.

Кластеры инертных газов и малых молекул

Электронные оболочки атомов инертных газов обладают сферической симметрией, что неизбежно должно приводить к особым свойствам кластеров, сформированных из атомов инертных газов. Силы, объединяющие атомы в кластеры, представляют собой ван-дер-ваальсовы взаимодействия, которые, тем не менее, вызывают образование молекулярных кристаллов при низких температурах. Исключением являются атомы гелия. Для перевода гелия в твердое состояние необходимо еще и приложение больших давлений в связи с влиянием нулевых колебаний атомов. Те же силы способствуют образованию молекулярных кластеров из таких инертных молекул, как CO_2 , SF_6 или C_6H_6 . В образовании кластеров из молекул H_2O , NF или CH_3OH принимают участие также и водородные связи.

Кластеры инертных газов

Взаимодействие между двумя атомами инертного газа может быть описано потенциалом Леннарда—Джонса, характеризующим ван-дер-ваальсовы взаимодействия

$$V_{LJ}(R) = \varepsilon \left[\left(\frac{R}{R_0} \right)^{-12} - 2 \left(\frac{R}{R_0} \right)^{-6} \right],$$

где ε — глубина потенциальной ямы для движения атомов, имеющей минимум на расстоянии $R = R_0$. Это взаимодействие можно себе представить в виде касания мягких, слабо притягивающих шаров. Первый член представляет собой отталкивание заполненных орбиталей и может быть также описан экспоненциальным потенциалом Морзе. Второй член соответствует притяжению индуцированных диполей. Первое возбужденное электронное состояние находится в ряду от 10 эВ для Хе и до 20 эВ для Не, поэтому кристаллы из атомов инертных газов бесцветны и прозрачны. При увеличении числа атомов в кластерах меняется их конфигурация (рис.27).

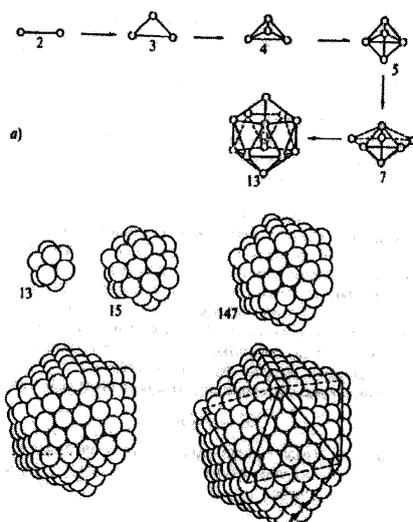


Рис.27. Изменение структуры кластеров инертных газов по мере увеличения их размера.

Тример, $n = 3$, обладает геометрией равнобедренного треугольника, $n = 4$ соответствует тетраэдру, $n = 5$ треугольной бипирамиде, для $n = 7$ возникает уже пентагональная симметрия пятого порядка, которая отсутствует для бесконечных кристаллических решеток в физике твердого тела. С $n = 13$ начинается стабильная структура икосаэдра. Дальнейший рост кластера приводит к стабильной структуре с $n = 55, 147, 309, 561, \dots$. Число ближайших соседей в икосаэдре больше, чем при любой другой симметрии кристаллической решетки. Это и приводит к повышенной стабильности таких структур.

Положительно заряженные кластеры инертных газов

Нейтральные кластеры инертных газов прозрачны в видимой части спектра. После ионизации кластера и появления заряда появляется сильное поглощение в этой области, а также в ближней инфракрасной и ультрафиолетовой.

Модельные структуры, соответствующие минимуму энергии для положительно заряженных кластеров, оказались весьма гибкими. Для тяжелых инертных газов тримерные и тетрамерные ионы линейны. Электронный заряд распределяется на них следующим образом: 0,25 : 0,5 : 0,25 для тримера и 0,1 : 0,4 : 0,4 : 0,1 для тетрамера. Таким образом, для тетрамера два крайних атома имеют заряд 10 %, а два внутренних атома — 40% каждый. Эта структура напоминает распределение заряда в димере 50%—50%. Заряженные атомы окружены нейтральными, которые поляризованы находящимися рядом зарядами. Нейтральные атомы образуют «кольца» и «короны» вокруг заряженных тримера и тетрамера, которые называются хромофорами, поскольку именно они ответственны за окраску положительно заряженных кластеров.

Кластеры малых молекул

В этом разделе дается описание свойств нейтральных кластеров, собранных из малых молекул за счет слабых взаимодействий. В случае стабильных молекул с замкнутыми электронными оболочками такие взаимодействия обуславливаются силами Ван-дер-Ваальса, индукционными силами (при наличии постоянного электрического момента) или водородными связями для молекул, содержащих водород или такие электроотрицательные элементы, как O, N, F.

Примерами кластеров с вандерваальсовыми связями являются $(\text{CO}_2)_n$, $(\text{SF}_6)_n$, $(\text{C}_6\text{H}_6)_n$, удельная энергия связи которых менее 100 мэВ. К кластерам с водородными связями относятся $(\text{HF})_n$, $(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{CH}_3\text{OH})_n$ с энергией связи менее 300 мэВ. В любом случае, для этих кластеров энергия связи на порядок больше, чем для кластеров инертных газов.

Заключение

В заключение вернёмся к результатам анализа развития химической науки, проведённого профессором О.В. Крыловым. Вероятно тот оттенок пессимизма, к которому они приводят, исчез или, по меньшей мере, уменьшился в результате знакомства с приведённым выше достаточно обширным материалом, и можно согласиться с оптимистическим мнением академика А.Л. Бучаченко:

«Химия как фундаментальная наука – безгранична. Лицо химии постоянно обновляется; проявляются его новые прекрасные черты: когерентность, атомное разрешение – временное и пространственное; магнитный сценарий химических реакций, химическая радиофизика, новые идеи молекулярной архитектуры, новые молекулярные ансамбли. Особое место в современной химии отводится когерентной химии, вместе с которой в химию входит новый управляющий фактор – фаза (наряду с энергией и спином).

И во внутренней логике химии, и в ее структуре, во всем, что создает химия, есть красота строгости логики, доказательности, совершенства: и это еще один признак фундаментальности химии как науки. Горизонты химии постоянно расширяются, и прогнозировать их можно (и полезно) лишь как тенденции движения. Нам «не дано предугадать» конкретные научные события; в этом нас убеждает опыт даже последних трех десятилетий – истории с фуллеренами, теломеразой, сверхпроводящими керамиками и т.д. Однако, как в жизни нам «дается сочувствие», так и в науке нам дается интуиция, предвидение, профессиональное чувство понимания общего движения науки и мысли».

Что же касается выводов профессора О.В. Крылова, наверное, можно сказать, что фундамент классической химии действительно построен. Это касается открытия и изучения свойств химических элементов, изучения свойств органических соединений и разработки методов их синтеза, создание основ физической химии. В то же время нужно подчеркнуть, что пока речь идёт только о линейной физической химии, а на очереди стоит разработка физической химии нелинейной.

Список литературы

1. Крылов О.В. «Будет ли конец науки» /О. В. Крылов // Журнал Рос. хим. об-ва им Д.И. Менделеева. – 1999. Т.43. - №6. – С. 96-1081.
2. Бучаченко А. Л. Химия на рубеже веков /А. Л. Бучаченко // Успехи химии. – 1999. – Т.68. – №2. – С. 99-117.
3. Бугаенко Л. Т. Химия высоких энергий. Опыт системного анализа /Л. Т. Бугаенко // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2 Химия. – 2001. – Т.42. – №3. –С. 220-230.
4. Бугаенко Л.Т., Химия высоких энергий /Л. Т. Бугаенко, М. Г. Кузьмин, Л. С. Полак. – М.: Химия, 1988. – 368 с.
5. Гарел Д. Колебательные химические реакции /Д. Гарел, О. Гарел; пер. с англ.; под ред. К.Б. Яцимирского. – М.: «Мир», 1986.
6. Леменовский Д.А. Сверхкритические среды. Новые химические реакции и технологии /Д. А. Леменовский, В. Н. Баграташвили //Соросовский образовательный журнал. – 1999. – №10. – С. 36-41.
7. Сумм Б.Д. Коллоидно-химические аспекты нанохимии – от Фарадея до Пригожина / Б. Д. Сумм, Н.И. Иванова // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2, Химия. – 2001. – Т. 42. – №5.
8. Мелихов И.В. Некоторые направления развития идей технологической науки /И. В. Мелихов // Теор. основы хим. технологии. – 1998. – Т. 32. – №4. – С.341-354.

Учебное пособие

Максимов Александр Иванович

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ

Учебное пособие

Печатается в редакции автора

Подписано в печать 20.05.2009

Формат 60x84 1/16

Бумага писчая. Усл. печ.л. 10,46

Уч.- изд.л. 11,61 Тираж 50 экз. Заказ

ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом
оборудовании кафедры экономики
и финансов ГОУ ВПО ИГХТУ

15300, г. Иваново, пр. Фр. Энгельса, 7