



Рисунок 3 - Вид рентгенограмм керамики после ультразвуковой обработки и последующей термообработки: а) обработка УЗК в течение 0,5 часа; б) обработка УЗК в течение 1 часа; в) обработка УЗК в течение 1,5 часа.

Дальнейшее увеличение времени воздействия УЗК, согласно полученным данным, приводит к перераспределению соотношения модификаций кристаллической структуры: 20 % - гексагональная, 80 % - моноклинная.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании проведенных исследований можно утверждать, что ультразвуковая механоактивация порошка синтезированного соединения $BaAl_2Si_2O_8$ стимулирует полиморфное превращение. Подбирая режимы обработки УЗК можно получать материал заданной модификации кристаллической структуры.

Список литературы

1. Шабанова Г.Н., Цапко Н.С., Логвинков С.М., Проскурня Е.М., Мокрицкая В.К. // Вопросы химии и химической технологии. 2009.- № 4. -С.218-221.
2. Chiari G., Gazzoni G., Craig J.R., Gibbs G.V., Louisnathan S.J.//American Mineralogist. 1985. -Vol. 70. -P.969-974.
3. Smith J.V. //Acta Cryst. 1953. №6. - P. 613-620.
4. Rief F., Kubel H.//Z. Naturforsch. B: Chem. Sci. 2007. V.62b, № 12. P.1535-1542.
5. Lin H.C., Foster W.R. //Am. Mineral. 1968. -V. 53. -P.134-144.
6. Савчук Г.К., Петроченко Т.П., Климза А.А. Весці НАНБ, серыя фіз.-мат. навук. 2012, - №3. -С. 106 – 110.

ФОТОХРОМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Хамчуков Ю.Д.^{*}, Гладков Л.Л.^{**}, Сычѳв И.Ю.^{*}, Любимов А.В.^{***}

^{*}ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси», г. Витебск

^{**}УО «Высший государственный колледж связи», г. Минск

^{***}УРАН «Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН», г. Москва

Введение

Применение фотохромных материалов в работе технических устройств обусловлено их спектральными и кинетическими характеристиками. Носителем функциональных свойств фотохромных материалов могут быть фотохромные молекулы. Характерной чертой фотохромных процессов в молекулах индолиновых спиросоединений являются

Методика исследований. Синтез индолиноспирооксазинов выполнен по методикам, предложенным в [5]. ИК спектры зарегистрированы на спектрофотометрах: SPECORD 75IR, Nexus FT-IR (Thermo Fisher Scientific, USA) в спектральном интервале $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ со спектральной шириной щели 3 и 2 см^{-1} , соответственно. ИК спектр пластины KBr был измерен в тех же условиях и учтён при интерпретации зарегистрированных спектров. Для измерения КР использовался спектрометр MS3504i (Солар ТИИ, Беларусь) с тонкопленочным notch фильтром 442 нм (StopLineNotchFilter NF01-442U-25, Semrock, USA). Решетка 1800штг/мм, спектральная ширина щели составляла 0.05 см^{-1} . Регистрация произведена с помощью CCD системы SPEC10:256E (Roper Scientific, USA), а обработка данных в программе WinSpec32. Возбуждение проведено излучением He-Cd лазера (ГКЛ-40(И), ОАО "Плазма", Россия), $\lambda_{\text{ген}}=441,6 \text{ нм}$. Низкочастотные спектры КР зарегистрированы на спектрометре ДФС 24 с использованием в качестве возбуждающего излучения: излучение генерации одномодового He-Ne лазера, ЛГ-111, $\lambda_{\text{ген}}=632,8 \text{ нм}$. Спектральная ширина щелей не превышала 10 см^{-1} . Исследованные образцы представляли пластинки, спрессованные из порошка KBr, либо NaCl совместно с порошком фотохромных молекул. Концентрация ИСАО, ИСНО, ИСФО в спрессованных образцах составляла $\sim 10^{-4} \text{ М/л}$. Для регистрации ИК спектров образцы прессовались с откачкой порошка форвакуумным насосом, для регистрации спектров КР – без предварительной откачки. Также изучены образцы, представлявшие плёнку конденсировавшегося на поверхности пластины монокристалла KBr потока термораспыленного порошка ИСАО, ИСНО, ИСФО.

Выбор равновесной ядерной конфигурации свободной молекулы ИСАО проведен путем использования программы "OUP Molecular Modeling Package". Сначала строилась структура связей в молекуле, а потом путем минимизации энергий созданной структуры находили равновесную структуру молекулы ИСАО. Для определения частот и форм нормальных колебаний (НК) свободной молекулы выбрана программа расчета частот и форм НК в приближении обобщённого валентного поля (ОВП), представленная в [6]. Первый расчет частот и форм НК ИСАО готовился на основе рассчитанных параметров ядерной конфигурации свободной молекулы и выбранных на его основе из литературных данных элементов силовых матриц LS, W_1, W_2, W_3 , [6]. Для получения более точного соответствия рассчитанных данных и экспериментальных частот, применяли вариацию значений силовых постоянных. Вариацию осуществляли путем изменения силовых постоянных естественных координат, изменения которых дают наибольший вклад в форму колебаний (распределение потенциальной энергии – РПЭ). Начальное приближение (расчет) было таким, что каждому экспериментальному значению соответствовало одно рассчитанное. В этом случае считали справедливым наличие приближенной линейной зависимости между истинными и используемыми значениями силовых постоянных координат, входящих в РПЭ колебаний. При этом геометрические параметры молекулы не изменяли. Корректное окончание вариационной процедуры предполагало совпадение всех или большинства рассчитанных частот с полушириной полос, соответствующих экспериментально определяемым частотам полос рассматриваемых колебаний: отличия $\tilde{\nu}_{\text{расч.}}$ от $\tilde{\nu}_{\text{эксп.}}$ уменьшали до величины порядка точности определения положения максимумов полос и величины аппаратной функции, использованных спектральных приборов [7]. Расчёты структуры и НК молекул ИСНО, ИСФО были выполнены методом функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала BPE по алгоритму, реализованному в квантово-химической программе [8]. Сначала оптимизировалась геометрия молекулы. Затем были проведены расчеты частот и интенсивностей НК, активных в ИК спектрах. Отсутствие мнимых значений частот свидетельствует о достижении стационарной точки при оптимизации геометрии молекул. Масштабирование вычисленных частот не производилось.

Результаты и обсуждение. На рис. 1, А, Б, В приведены обозначения характеристик структуры молекул ИСАО, ИСНО, ИСФО, а также рассчитанные длины связей. Следует отметить в структуре ИСАО, что длины СО - связей оксазинового кольца различны, причем большая длина у связи, которая разрывается при перестройке в открытую форму молекулы. Также существенно разница и в длинах CN – связей. Если у оксазинового кольца это обусловлено тем, что одна из связей двойная, то у индолинового фрагмента обе связи CN одинарные. Вычисленные их длины, равные 1,397 Å и 1,480 Å, что согласуется с рентгеноструктурными данными сходной по строению молекулы 1,3,3,5,6-пентаметилспиро(индолин-2,3'-3Н-пуридо[3,2-f][1, 4]бензоксазин [9].

По участию структурных фрагментов, то есть по форме, НК можно приближённо (если отбросить вклад некоторых естественных координат в РПЭ меньше двух или четырёх процентов) разделить на колебания только индолинового фрагмента, оксазинового и нафталиновых колец, а также всех фрагментов. Колебаний с участием как индолинового так и антраценооксазинового фрагментов в спектрах ИСАО достаточно много. Колебания в значительной мере деформирующие параметры спироузла лежат в интервале от 10 до 340 см⁻¹, значительно изменяются параметры связи C_{sp}-O в колебаниях 961, 969 см⁻¹. Надо отметить значительную интенсивность в

ИК спектрах ИСАО полос обертонов и составных колебаний [7].

Полученные теоретические результаты: волновые числа колебаний, локализованных в индолиновом фрагменте ИСАО, присутствуют и в экспериментальных спектрах других соединений, имеющих такой же фрагмент. Более подробные данные о колебательных спектрах ИСАО представлены в работе [7].

Из особенностей строения молекулы ИСНО надо отметить, что углы ССС колец II, II', III изменяются в пределах от 118° до 122°. Несколько большие различия в углах между связями колец I и I'. Приведем значения углов, образованных спироатомом C_s: OC_sC (I') - 111°, C_sCN (I') - 126°, C_sNC (I) - 108°, NC_sC (I) - 103°, C_sCC (I) - 101°.

Нафталиновый фрагмент, а также кольцо II имеют плоское строение в отличие от колец I и I', у которых спироатом выходит из плоскости нафталинового фрагмента в перпендикулярном направлении. При этом торсионные углы с участием указанного атома для кольца I составляют 11°, а для кольца I' – около 16°. Угол между плоскостями кольца I и нафталинового фрагмента составляет около 82°.

Согласно результатам расчетов в основном состоянии ИСНО связь C_s-O сильнее всего изменяется в НК с рассчитанными частотами 853, 1039, 1084 и 1174 см⁻¹, причем амплитуда изменения связи C_s-O примерно одинакова. В возбужденном электронном состоянии значения частот изменяются. Однако из литературных данных о вибронных спектрах можно сделать вывод, что частоты НК, которые, возможно, участвуют в процессе перехода молекулы в мероцианиновую форму по воздействию ультрафиолетового излучения, лежат в интервале 800-1200 см⁻¹ [4]. Следует отметить, что атом кислорода больше смещается в первых двух НК, а в двух последних изменение связи обусловлено спиро-атомом. Кроме того, спиро-атом имеет заметную амплитуду в НК 956, 964, 988, 1018, 1022 и 1189 см⁻¹.

В области частот 1000-1650 см⁻¹ проявляются НК, в которых преимущественно изменяются связи CC, CN, CO и углы CCH и HС_MH. Согласно расчетам ряд НК бензольного кольца индолинового цикла (I) и нафталинового фрагмента (II, III) слабо взаимодействует с кольцами I, I' и их частоты близки соответствующим частотам ароматических соединений [10,11]. Большинство связей колец I и I', включающих спироатом, являются одинарными. Поэтому частоты НК с их участием имеют меньшие значения частот и, в основном, попадают в интервал 1000-1200 см⁻¹. НК с заметным смещением спиро-атома уже отмечались выше. Более крепкая связь CO имеет наибольшую амплитуду изменения в НК с частотами 1238 и 1266 см⁻¹, которые сопоставлены с полосами средней интенсивности 1230 и 1270 см⁻¹. Связи CN индолиновой группы участвуют в НК 1189 и 1308 см⁻¹. Одинарная связь CN оксазинового

кольца имеет наибольшую амплитуду колебаний в НК с частотами 1168, 1361 и 1381 см^{-1} , тогда как двойная связь CN участвует в более высокочастотных колебаниях 1554, 1604 и 1607 см^{-1} .

В области частот 2795 - 3100 см^{-1} проявляются ИК полосы, принадлежащие валентным СН-колебаниям. Полосы до 3000 см^{-1} относятся к НК метильных групп, свыше 3000 см^{-1} - к колебаниям связей СН нафталинового фрагмента и кольца II. При этом наименьшую частоту имеет НК заместителя при атоме азота. Отметим, что в каждом из НК доминируют связи только одного кольца или метильной группы. Исключение составляет СН-связь кольца I, колебание которой сочетается с колебаниями метильных групп.

Для оценки вклада в ИК спектр открытой формы, дающей окраску образца, был выполнен расчет наиболее стабильного изомера открытой (мероцианиновой) формы [2]. Активность трех НК с частотами 1322, 1422 и 1539 см^{-1} многократно превышает активность практически всех остальных. Их можно сопоставить со слабыми полосами 1320, 1420 и плечом 1545 см^{-1} . Поэтому мы считаем, что открытая форма дает малый вклад в полученный ИК спектр ИСНО в виде некоторых слабых полос. Также надо отметить значительную интенсивность полос обертонов и составных колебаний в колебательных спектрах ИСНО [12].

На рис. 1, В приведены обозначения атомов и колец наиболее стабильного энантиомера спироформы молекулы ИСФО. Углы ССС колец II, II'-IV' изменяются в пределах 117 - 122°. Они имеют плоское строение в отличие от колец I, I'. Из-за выхода спироатома из плоскости фенантрооксазинового фрагмента в перпендикулярном направлении торсионные углы, с участием указанного атома для кольца I достигают 21°. По отношению к индолиновой части молекулы спироатом смещён также примерно перпендикулярно и торсионные углы, включающие этот атом, достигают 17°. Угол между плоскостями кольца II и фенантрооксазинового фрагмента составляет примерно 80°. Причём плоскость кольца II проходит вблизи атома углерода кольца I, соседнего со спироатомом.

Кратко рассмотрим интерпретацию ИК спектров ИСФО. Так полосы 465, 510, 600 см^{-1} принадлежат НК, в которых происходят торсионные колебания индолинового фрагмента и деформационные колебания фенантрооксазинового. А НК, сопоставленные с полосами 535, 620 см^{-1} , являются сочетанием торсионных колебаний фенантрооксазинового и деформационных колебаний индолинового фрагментов.

В области 700 ÷ 1000 см^{-1} также проявляются частоты неплоских НК, причём наибольшую активность имеют колебания, представляющие выходы атомов водорода из плоскости бензольных колец (полосы 725 и 755 см^{-1}). В интервале 900 ÷ 1610 см^{-1} проявляются частоты НК, в которых преимущественно изменяются связи СС, CN, СО, и углы ССН, НС_МН (С_М- атом углерода метильной группы СН₃). Частоты НК с большими амплитудами изменения одинарных связей колец I, I' занимают нижнюю часть этого интервала. А НК связей С=N и полуторных С-С связей — верхнюю. Так, интенсивные полосы 1300 и 1480 см^{-1} мы относим к колебаниям с наибольшим участием связи С_{7а}Н. Тогда, как более длинная, соседняя связь С₂Н даёт существенный вклад в НК, сопоставленные с полосами меньшей интенсивности: 915, 1100, 1185 (плечо) и 1270 см^{-1} . Двойная связь С=N вносит заметный вклад в несколько НК с частотами свыше 1550 см^{-1} . А соседняя с ней связь С_{4а}Н — в НК, сопоставленные с полосами 1013, 1020, 1395 см^{-1} .

А вот НК с участием связи СsO имеют более низкие значения частот, что коррелирует с большей длиной этой связи (см. рис.1,В). Согласно результатам расчетов в основном состоянии эта связь сильнее всего изменяется в НК с рассчитанными частотами 736, 799 и 893 см^{-1} . Можно сделать вывод, что частоты НК, которые, возможно, участвуют в процессе перехода молекулы в мероцианиновую форму под воздействием ультрафиолетового излучения, лежат в интервале 700 ÷ 900 см^{-1} .

Сравнение ИК спектра ИСФО, напыленного на поверхность пластины монокристалла KBr, с ИК спектром этого вещества в таблетке показывает хорошее согласие, как по частотам, так и по относительным интенсивностям полос за одним исключением. Относительные интенсивности полос 725 и 755 см^{-1} резко увеличиваются. По данным расчета они были отнесены к неплоским колебаниям индолинового фрагмента. Анализ причин этого исключения позволил предположить, что при напылении молекул ИСФО на поверхность пластины KBr происходит упорядоченное расположение этих молекул.

В спектре КР ИСФО наиболее интенсивны полосы в областях частот до 450 см^{-1} и 1440 – 1610 см^{-1} . Среди низкочастотных колебаний высокую активность проявляют торсионные колебания фрагментов. Полосы 181 и 215 см^{-1} мы относим к НК колец I, II, Г с большими амплитудами смещений атомов азота и углерода. А полосы около 270, 343 и 625 см^{-1} принадлежат НК с участием большинства атомов молекулы, включая метильные группы. В тоже время полосы 408, 486, 560 и 938 см^{-1} вызваны проявлением неплоских колебаний фенантрооксазинового фрагмента, а полосы 876 и возможно 709 см^{-1} – индолинового фрагмента. Высокую активность имеют и валентные колебания связей СС и С=N с частотами свыше 1300 см^{-1} . Полосы 1327, 1350, 1447, 1497 и 1526 см^{-1} мы относим к НК связей СС фенантрооксазинового фрагмента. В НК, отнесенных к полосам 1581, 1602 и 1610 см^{-1} , изменяются связи СС обоих фрагментов молекулы, а также связь С=N. Она дает наибольший вклад в НК 1610 см^{-1} . Полосы 1719, 1813 и 1911 см^{-1} мы относим к составным частотам или обертонам. Отметим, что полоса 1719 см^{-1} не может относиться к колебанию связи С=О открытой формы, так как по данным расчета НК нитрозамещенного спиропирана [13] и нашего расчета открытой формы ИСФО значение частоты такого НК существенно ниже.

Выводы

Определена структура энантиомеров закрытой формы свободных молекул ИСаО, ИСНО, ИСФО. Для наиболее стабильного энантиомера закрытой формы рассчитаны частоты, и форма НК. Предложена интерпретация экспериментальных спектров ИК поглощения и КР молекул в закрытой форме.

Выявлены особенности нормальных колебаний ИСаО, ИСНО, ИСФО, вызванные наличием спироузла в её структуре. Определена спектральная область проявления частот колебаний с наибольшим изменением связей спироатом углерода – кислород: 700 – 1000 см^{-1} , через которые в возбужденном состоянии, возможно, происходит фотоперестройка спироформы молекулы в мероцианиновую форму. Обнаружена высокая активность в колебательных спектрах обертонов и составных колебаний

Список литературы

1. Органические фотохромы // Под ред. Ельцова А.В., Ленинград: Химия (1982) 5-14.
2. В.Локшин, А.Сама, А.В.Метелица. Успехи химии.- 71 (2002). -С 1015-1039.
3. Э.С.Медведев. Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах.М. «Наука».-1983.-280с.
4. К.Н. Соловьёв, Л.Л.Гладков, А.С. Старухин, С.Ф. Шкирман. Спектроскопия порфиринов: колебательные состояния. Минск, Наука и техника (1985)
5. N.Y.C. Chu. Can. J. Chem., 61(1983) 300-305
6. Л.Л.Гладков. Анализ колебательных состояний порфиринов на основе решения прямых и обратных спектральных задач, автореф. дисс. доктора физ-мат.наук, Минск.-1996
7. Ю.Д.Хамчуков, И.Ю. Сычев, В.С. Маревцев, С.Н. Шашков //Журн.прикл.спект.-2005.-Т.72,№5.-С.576-581.
8. Д.Н. Лайков. Развитие экономного подхода к расчёту молекул методом функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач, дис. канд. физ.-мат. наук, Москва (2000)

9. С.М.Алдошин. Успехи химии.-1990.-59.-С.1144-1178.
10. W. Clegg, N.C. Norman, J.G. Lasch, W.S. Kwak. Acta Cryst., C43 (1987) 804-806.
11. Л.М. Свездлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул, Москва, Наука (1970).
12. Л.Л.Гладков, Ю.Д.Хамчуков, И.Ю.Сычѳв, А.В.Любимов // Журн.прикл.спект.- 2012.- Т.79.-№1.-С.37-44.
13. Futami Y., Chin M.L.S., Ludon S., Takaynagu M., Nakata M. // Chem.Phys.Lett.2003.V.370.-p.460.

РАЗРАБОТКА ПРЕДСТАВИТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА ПОРОВОЙ СТРУКТУРЫ ДЛЯ МОДЕЛИ ПРЕССОВАНИЯ ПОРОШКОВОГО МАТЕРИАЛА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПОВЕРХНОСТНОМУ СЛОЮ ЗАСЫПКИ

Савич В.В., Шелухина А.И., Пронкевич С.А., Горохов В.М.
 ГНУ «Институт порошковой металлургии», Минск, Беларусь,
e-mail: savich@pminstitute.by

Возможность получения пористых порошковых материалов (ППМ) с анизотропной структурой в направлении прессования, имеющих повышенную проницаемость за счет такой структуры при сохранении среднего размера пор ППМ является актуальной задачей научных исследований. Так, от величины и распределения пористости по объему ППМ зависит эффективность применения материала для фильтрации жидких и газовых сред, диспергирования газов в жидкостях, гашения звуковых колебаний, для врастания тканей в хирургических имплантатах и т.п.

Существует множество моделей, описывающих процесс прессования порошков. Выделяют дискретно-контактный и континуальный подходы к моделированию. Дискретно-контактные модели описывают с помощью теории пластичности несжимаемого сплошного тела поведение относительно простых геометрических моделей частиц порошков. Перенос рассчитанных деформаций отдельных частиц на макрообъем прессовки производят из представлений об идентичности условий деформации отдельных частиц и засыпки в целом, принципов статистической механики и др. Развитием дискретно-контактных представлений занимались М.Ю.Бальшин, Г.Н.Жданович, И.Д.Радомысльский, Л.Д.Гольман, А.М.Лаптев, Н.В. Андреева и др.

В работах [1, 2] рассматриваются представительные элементы структуры порошкового материала в виде контактно-стержневой системы, состоящей из цилиндров, контактирующих своими основаниями, в первом случае и совокупности тетраэдров, образующих жестко-пластический каркас, во втором случае, их напряженно-деформированное состояние, а затем интерполируют полученные выражения на макрообъем прессовки. Такие модели дают точные результаты расчетов, но длительны, трудоемки, а потому используются ограниченно.

Континуальные модели описывают зависимость средней плотности прессуемого объекта от давления прессования. При этом макроскопические характеристики реального несплошного тела получают в результате осреднения локальных характеристик материала. Большой вклад в развитие континуальных моделей порошковых материалов внесли А.К. Григорьев, Р. Дж. Грин, В.Л. Колмогоров, Х.А. Кун, В.Н. Анциферов, В.Е. Перельман, В.В. Скороход, М.Б. Штерн, С. Шима, А.М. Лаптев, В.З. Мидуков, К.К. Мертенс, В.М. Горохов, Е.А. Дорошкевич и другие.

В настоящее время предпочтение отдается численным методам решения, так как они дают возможность пошагово проследить деформацию материала. Чаще всего используют методы конечных элементов, которые отличаются универсальностью, наглядностью и