

А.Т.Едрисов¹, О.Б.Сельдюгаев²

¹Казахстанско-Российский университет, Астана;

²Карагандинский университет «Болашак»

РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ДОПИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Мақалада енгізілген полиэтиленнің радиациялы ынталандырылған электрөткізгіштігі қарастырылған. Квантты-химиялық есептеу әдісін қолдана отырып, йодпен немесе броммен енгізілген полиэтиленде сәулелену жағдайында артық зарядтың тасымалдануының теоретикалық зерттеулері көрсетілген.

Basic theoretical research about the transportation of the surplus charge in irradiated polyethylene, doped by iodine or bromine, with using of quantum-chemical methods of calculation is presented in this article.

Результаты исследования радиационно-стимулированной электропроводности полиэтилена, допированного йодом и бромом, проведенные авторами [1, 2], показали, что проводимость *n*-типа возрастает на несколько порядков, вплоть до значений, характерных для металлов. Нагревание допированных образцов облученного полиэтилена до 400 К не меняло общей картины, что свидетельствует о химическом взаимодействии атомов йода и брома с матрицей полимера. Предположение о том, что введение атомов йода или брома увеличивает подвижность носителей заряда через слабо структурированные прослойки полимера, не нашло до настоящего времени своего подтверждения.

С целью объяснения экспериментальных результатов, полученных в работах [1], были проведены квантово-химические расчеты участков цепей полиэтилена методом AM1. Использование данного метода при расчете цепей полиэтилена обосновано тем обстоятельством, что из всех полуэмпирических методов метод AM1 позволяет получить наиболее точные значения зарядов, локализованных на атомах молекулярной системы.

Был проведен расчет участка цепи полиэтилена, состоящей из 14 звеньев (табл.).

Т а б л и ц а

Распределение величин зарядов, локализованных на атомах углерода и водорода цепи ПЭ, в зависимости от используемого квантово-химического метода расчета

Метод расчета	Заряд, локализованный на атоме углерода	Заряд, локализованный на атоме водорода
ab-initio 6-31G**	-0,208e	+0,104e
ab-initio D95**	-0,162e	+0,081e
AM-1	-0,158e	+0,079e
PM-3	-0,102e	+0,051e
MNDO	-0,009e	+0,005e
MINDO-3	+0,082e	-0,041e
ab-initio 6-31G	-0,298e	+0,149e
ab-initio D95	-0,300e	+0,150e
ab-initio 6-31G*	-0,310e	+0,155e
ab-initio D95*	-0,314	+0,157e

Расчеты проводились полуэмпирическими методами MINDO3, MNDO, PM3, AM1 и методами *ab-initio*, с различным набором базисов (средний 6-31G, средний 6-31G*, большой 6-31G**, средний D95, средний D95*, большой D95**).

Известно [3], что наиболее точными базисами *ab-initio* являются 6-31G** и D95**, которые учитывают поляризационные эффекты как атомов углерода, так и атомов водорода; базисы 6-31* и D95* учитывают только поляризацию атомов углерода и, следовательно, являются менее точными. Несмотря на это, базисы 6-31G** и D95** не представляется возможным использовать для расчета полимерных цепей, содержащих большое число сегментов, так как их использование требует очень больших затрат машинного времени. Например, время расчета молекулы бензола методом D95** более чем на четыре порядка превосходит время расчета данной молекулы методом AM1 или PM3. Не

подходят и методы MINDO-3, MNDO, так как результаты, получаемые при их использовании, значительно отличаются от результатов, полученных методами *ab-initio* с помощью базисов 6-31G** и D95**. Сравнение методов AM1 и PM3 показывает, что значения зарядов, локализованных на атомах цепи ПЭ, рассчитанные с использованием метода AM1, незначительно отличаются от величин зарядов, рассчитанных с помощью базисов 6-31G** и D95**, тогда как величины зарядов, находящихся на атомах цепи полиэтилена, полученные при использовании метода PM3, отличаются от результатов *ab-initio* с базисами 6-31G** и D95** в два раза (табл.).

Кроме того, расчет методом AM1 позволяет получить более точное значение частот колебательного спектра полиэтилена по сравнению с методами PM3 и MNDO, в частности, более точно производится расчет частот деформационных маятниковых колебаний групп CH_2 :

Эксперимент [7]	724 cm^{-1}
AM1	736 cm^{-1}
PM3	748 cm^{-1}
MNDO	744 cm^{-1}

При расчетах использовались модели цепи полимера, содержащие до 50 мономерных звеньев и имеющие концевую винильную группу. Расстояние между ближайшими атомами углерода одной цепи ПЭ составило $R_c = 1,51\text{\AA}$; длина связи C-H равна $R_H = 1,12\text{\AA}$. Валентный угол связи C-C-C цепи ПЭ равен $111,28^\circ$; угол H-C-H равен $107,12^\circ$.

Расчеты показали, что в отсутствие внешнего электрического поля на атомах водорода, удаленных от концевой винильной группы на расстояние, равное длине пяти сегментов и более, локализованы положительные заряды, которые в два раза меньше по модулю значений отрицательных зарядов:

Вид атома	Углерод	Водород
Величина заряда	-0,158e	+0,079e

Расчет распределения потенциалов электростатического поля, создаваемого цепью макромолекулы полиэтилена вокруг себя, показал, что на расстоянии до 3\AA от центра атомов водорода преобладает эффект притяжения отрицательных зарядов к цепи полимера. В случае, когда расстояние от центра атомов водорода превышает 3\AA , электростатическое поле цепи полиэтилена отталкивает отрицательный заряд (рис.).

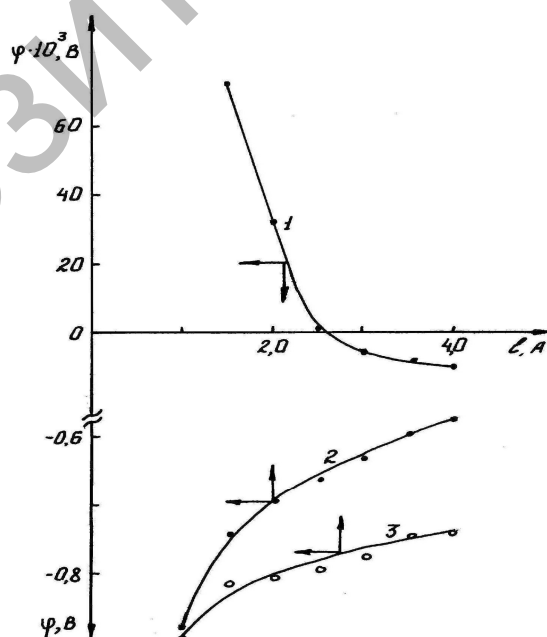


Рис. Зависимость рассчитанного значения потенциала φ от расстояния l до центров атомов водорода макроцепи ПЭ: 1 — исходный; 2 — допированный йодом весовым количеством 60 %; 3 — допированный бромом весовым количеством 60 %

Также был проведен расчет модели кристаллической фазы полиэтилена методом ММ+. Провести данный расчет методом АМ1 не удалось из-за очень большого объема вычислений. Модель кристалла состояла из девяти цепей, по тридцать сегментов в каждой. Расчет показал, что расстояние между ядрами наиболее близко расположенных друг к другу атомов водорода соседних цепей в кристаллической фазе полиэтилена составляет 2,82 Å. При сравнении методов АМ1 и ММ+ было установлено, что метод ММ+ по сравнению с методом АМ1 завышает расстояния между атомами углерода в цепи полиэтилена на 0,042 Å. Тестовый расчет цепи полиэтилена, замкнутой в кольцо, содержащее 20 сегментов, показал, что диаметр кольца завышается методом ММ+ по сравнению с методом АМ1 на 7,7 %.

Полученные результаты позволяют объяснить низкое значение подвижности избыточных электронов в необлученном полиэтилене. Отсутствие электронной проводимости обусловлено тем, что все межцепное пространство находится в зоне притяжения отрицательных зарядов. Это приводит к тому, что избыточные электроны в полиэтилене захватываются физическими ловушками, что подтверждается данными ЭПР-исследований [4]. Известно, что при облучении полиэтилена ионизирующим излучением наблюдается спектр ЭПР, который может быть приписан срединным алкильным радикалам $\sim\text{CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-CH}_2\sim$ [5]. Спектр обладает характерной зависимостью от ориентации образца в магнитном поле [6], секстет с $a = 34$ Э при $\text{C}\|\text{H}$ и квинтет дублетов при C^\perpH (С — ось вытяжки образца). В работах [5, 6] показано, что изолированные алкильные радикалы не гибнут даже при температуре 300 К.

Исходя из этих данных нами для квантово-химических расчетов методом АМ1, в качестве облученного ионизирующим излучением полиэтилена, использовались модели цепи полимера, которые содержат алкильные радикалы [8]. Принималось, что атомы допанта «локализируются» в местах расположения алкильных радикалов.

Расчет участков цепей облученного недопированного полиэтилена показал, что непосредственно над атомами углерода алкильных радикалов граница между зоной притяжения и отталкивания электронов смещается в сторону несущей оси полимера на 2,5 Å, при этом на атоме углерода алкильного радикала локализуется отрицательный заряд ($q = -0,25e$).

Расчеты, проведенные методом АМ1, показали, что атомы йода или брома взаимодействуют с алкильными радикалами следующим образом. На атоме углерода связи I-C локализуется отрицательный заряд ($-0,24e$), в шесть раз по модулю превосходящий положительный заряд, локализованный на атоме йода. При большой концентрации йода (весовое количество йода более 60 %, что соответствует локализации атомов йода через каждые шесть сегментов цепи полиэтилена) локальные зоны преобладания эффекта отталкивания отрицательных зарядов перекрываются и вплотную приближаются к электронным оболочкам атомов водорода цепей полиэтилена. При этом распределение зарядов в окрестностях атома углерода связи C-I значительно отличается от распределения зарядов окрестностей атома углерода алкильного радикала в недопированном полиэтилене.

Расчет показал, что в недопированном полиэтилене, содержащем алкильные радикалы, на атомах углерода, находящихся в химической связи с атомами углерода алкильных радикалов, отрицательный заряд уменьшился на 0,04e (на 26 %) по сравнению с зарядом атомов углерода необлученного полиэтилена. При этом положительный заряд на атомах водорода, связанных с данным атомом углерода, возрастает на 0,01e; распределение зарядов на других атомах цепи полиэтилена не изменяется. Это нивелирует влияние значительного увеличения отрицательного заряда на атоме углерода алкильного радикала в распределении потенциалов макроцепи за пределами алкильного радикала.

Если же полиэтилен допирован йодом на атомах углерода, находящихся через звено от атома углерода связи C-I, отрицательный заряд увеличивается на 0,01e, в результате чего граничащие друг с другом зоны отталкивания отрицательных зарядов перекрываются и вплотную приближаются к электронным оболочкам атомов водорода полимерной цепи (рис.). Это приводит к образованию в ПЭ объемных зон (назовем их «полевыми каналами»), внутри которых электрон испытывает отталкивание со стороны цепей полимера. Отрицательный заряд в таких «полевых каналах» может двигаться только вдоль цепей полимеров, и траектория его движения будет определяться конфигурацией макроцепи.

В случае, если полиэтилен допирован бромом, картина распределения зарядов несколько иная, чем при обработке йодом. Как и в случае с йодом, на атоме углерода, находящемся через сегмент от связи углерод бром C-Br происходит повышение отрицательного заряда с $-0,159e$ до $-0,165e$, при этом заряды на атомах углерода, расположенных далее по цепи от связи C-Br, не изменяются. Но на самой связи C-Br распределение зарядов иное, чем на связи C-I. На атоме брома связи C-Br локали-

зуется отрицательный заряд $-0,065e$, на атоме углерода данной связи локализуется отрицательный заряд $-0,143e$. Расчет пространственного распределения потенциалов цепи полиэтилена, допированного бромом, показывает аналогичную картину при допировании йодом (рис.).

Таким образом, возрастание на несколько порядков электронной проводимости в радиационно-обработанном полиэтилене, допированном атомами йода или брома, по нашему мнению, возникает вследствие приближения границы зоны отталкивания отрицательных зарядов к электронным оболочкам атомов цепи полиэтилена, что приводит к образованию «полевых каналов».

Данный эффект возникает из-за значительного локального увеличения величин отрицательных зарядов, локализованных на атомах углерода, находящихся в химической связи с атомами йода или брома.

Список литературы

1. Бах Н.А., Ванников А.В., Гришина А.Д. Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. — М.: Наука, 1971. — 136 с.
2. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалеев Г.С. Радиационная электрофизика органических диэлектриков. — М.: Энергоатомиздат, 1989. — 192 с.
3. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений // Механизмы реакций. — М.: Химия, 1986. — 248 с.
4. Фельдман В.И., Борзов С.М., Сухов Ф.Ф., Словохотова Н.А. // Хим. физика. — 1987. — Т. 6. — № 4. — С. 477.
5. Киселев А.Г., Мокульский М.А., Лазуркин Ю.С. // Высокомолек. соед. — 1960. — Т. 2. — № 11. — С. 1678.
6. Антонова Е.Д., Ахведиади И.Г., Словохотова Н.А. // Высокомолек. соед. — 1976. — Т. Б18. — № 11. — С. 806.
7. Тарутина Л.И., Познякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. — Л.: Химия, 1986. — 248 с.
8. Еорисов А.Т., Сельдьюгаев О.Б. // Вестник Национальной инженерной академии Республики Казахстан. — 2005. — № 1. — С. 79.

УДК 66.021+661,643

Е.С.Мустафин

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букедова

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ЭНТРОПИИ АРСЕНАТОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Эксперименттік және есептеу әдістерінің көмегімен сілтілік-жер металдарының арсенаттарының жылу сақтағыштықтарының және энтропияларының өзара ұқсас нәтижелері алынды. Есептеу арқылы алынған $C_p^0(298,15)$, $S^0(298,15)$ мәліметтері тәжірибелік нәтижелермен сәйкес келеді.

With the help of the experimental and calculating methods that gave almost coincidental data there were obtained the results on thermal capacity and entropy of alkaline-earth metals arsenates. Calculated values of $C_p^0(298,15)$ and $S^0(298,15)$ coincide with those obtained experimentally.

Неорганические соединения мышьяка — один из малоисследованных разделов в неорганической химии и цветной металлургии. Возможность удаления мышьяксодержащих соединений из технологических процессов сдерживается отсутствием данных по их физико-химическим свойствам, в частности, по их термическим и термодинамическим константам. Исследование химических и физико-химических свойств оксоарсенатов имеет важное теоретическое и прикладное значение для восполнения пробелов в знании неорганической химии мышьяксодержащих соединений, для получения арсенатов, обладающих полупроводниковыми, сегнетоэлектрическими и другими свойствами, для физико-химического обоснования процессов вывода мышьяка при производстве цветных металлов, для получения новых информационных массивов, которые служат исходными базовыми материалами для загрузки в банки данных фундаментальных термодинамических констант. В то