

носіїв заряду від парціального тиску пари кадмію зумовлений некомпенсованими власними точковими дефектами кристалічної ґратки: вакансіями металу чи халькогену та міжвузловими атомами (рис. 2).

Домінуючим донорним дефектом у матеріалі *n*-типу, згідно з результатами наших розрахунків (рис. 2), є двократно заряджений міжвузловий атом кадмію Cd_i^{2+} при температурах $T > 870$ К та двократно йонізована вакансія кадмію V_{Te}^{2+} при $T < 870$ К. У матеріалі *p*-типу спостерігається подібна картина. До температур $T \approx 1200$ К домінує однократно йонізована вакансія кадмію V_{Cd}^{1-} , а при вищих температурах — Te_i^{1-} . Подібні залежності концентрацій точкових дефектів від технологічних факторів двотемпературного відпалу отримано також у роботі [4], з використанням емпірично визначених констант.

Отже, знайдено аналітичні вирази для констант рівноваги квазіхімічних реакцій дефектоутворення в CdTe. На основі квазіхімічних рівнянь утворення власних точкових дефектів у кристалах кадмієвого телуриду проведено аналіз їх дефектного стану при двотемпературному відпалі у парі кадмію. Визначено технологічні умови, при яких відбувається *p-n*-перехід у матеріалі та зроблено порівняння з експериментальними даними.

РЕЗЮМЕ. Рассчитаны константы равновесия квазихимических реакций дефектообразования в CdTe ме-

тодом термодинамических потенциалов. Проведено моделювання структури точкових дефектів методом квазіхімічних реакцій дефектообразования. С использованием уточненных значений констант установлены зависимости концентрации свободных носителей заряда и преобладающих точковых дефектов от технологических условий получения кристалла.

SUMMARY. The constants of equilibrium of quasichemical reactions of defects creation in CdTe are calculated by the method of thermodynamics potentials. The structure of point defects is modeling by the method of quasichemical reactions of defects creation. Dependences of concentration of free transmitters of charge and prevailing point defects from technological factors are calculated with the use of the specified values of constants.

1. Корбутяк Д.В., Мельничук С.В., Корбут Є.В., Борисик М.М. Телурид кадмію і домішково-дефектні стани та детекторні властивості. -Київ: Іван Федоров, 2000.
2. Прокопів В.В., Фочук П.М., Горічок І.В., Вержак Є.В. // Фізика і хімія твердого тіла. -2007. -8, № 2. -С. 380—387.
3. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. -М.: Наука, 1972.
4. Fochuk P., Grill R., Panchuk O. // J. Electron. Materials. -2006. -35, № 6. -P. 1354—1359.
5. Yujie Li., Guoli Ma., Wanqi Jie. // J. Crystal Growth. -2003. -256. -P. 266—275.
6. Grill R., Franc J., Hoschl P. et al. // IEEE transactions on nuclear science. -2005. -52, № 5. -P. 1925—1931.

Прикарпатський національний університет
ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ

Надійшла 24.10.2008

УДК 546.212

В.В. Гончарук, Е.А. Орехова, **В.В. Маляренко**

КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА ТЯЖЕЛОЙ, ОБЫЧНОЙ И ЛЕГКОЙ ВОДЫ

Содержание в воде гигантских гетерофазных кластеров воды (ГГКВ) изучено при изменении концентрации в воде тяжелого изотопа (дейтерия). Для определения размеров и содержания ГГКВ использовался метод дифракции лазерного луча от лазера с длиной волны 633 нм и мощностью 3 мВт. Измерения проводились в температурном интервале от 10 до 38 °С при термостатировании измерительной ячейки с погрешностью 0,2 °С. Установлено, что количество ГГКВ зависит от содержания в воде дейтерия, как при повышенных его концентрациях, так и при ppm дейтерия ниже обычного содержания в воде (при ppm менее 150).

Ранее [1, 2] нами изучалось влияние температуры выше и ниже комнатной на гигантские ге-

терофазные кластеры воды (ГГКВ). Была обнаружена тенденция гигантских кластеров к разруше-

© В.В. Гончарук, Е.А. Орехова, **В.В. Маляренко**, 2009

нию при нагревании воды, что проявляется уменьшением содержания ГГКВ более крупных размеров (30—40 мкм). Расчетами определены значения энергии активации разрушения кластеров, составляющие 95—140 кДж/моль и зависящие от природы водной системы. Сравнение кривых зависимости содержания кластеров от нагревания и охлаждения показало, что они не совпадают по форме и имеют вид гистерезисной петли.

Уменьшенное в результате нагревания воды содержание ГГКВ может сохраняться некоторое время (в течение несколько часов) после охлаждения образца до комнатной температуры. Как показали опыты, интенсивное восстановление содержания ГГКВ в воде происходило только при охлаждении образца до температуры 8—10 °С.

В данной работе продолжено изучение ГГКВ в различных водных системах, в частности рассмотрено влияние изменения температуры на содержание кластеров в тяжелой воде (99.99 %-й D₂O) и в образцах воды с различным содержанием дейтерия.

Для изучения кластерной структуры воды был использован микроскоп, снабженный лазером с длиной волны $\lambda=633$ нм. Применяли следующую методику. В термостат помещали жестко закрепленную спектрометрическую кювету. Лазерный луч после системы линз с общим 20-кратным увеличением проходил через заполненную жидким образцом кювету и проецировался на экран размером 10×15 см². Температуру в термостате доводили до постоянного значения 22 °С и во время измерения поддерживали с погрешностью ± 0.2 °С. 1 мл тяжелой воды (99.99 % D₂O) помещали в предварительно высушенную кювету прибора и проводили измерение пробы. Опыт продолжался 30 мин, точки снимали через каждые 5 мин.

Малая глубина резкости (~1 мкм) использованного объектива микроскопа позволяла наблюдать контрастные элементы в выбранном сечении раствора. Проецируемое на экран изображение является результатом рассеяния света лазерного луча от фазовых границ элементов жидкости, имеющих микроскопические размеры. Такими элементами могут служить частицы пыли, пузырьки воздуха и т.п. или, как в нашем случае, ассоциаты молекул воды, отличающиеся на границе раздела фаз от неассоциированной воды показателем преломления света.

С экрана прибора дифракционное изображение считывали видеокамерой и подавали на ком-

пьютер. Из суммарного изображения вычитали изображение пустой ячейки и других элементов, оставляя детали, относящиеся только к жидкому образцу. Цветное изображение дифрактограммы переводили в черно-белое, преобразовывали в матрицу двоичной системы и анализировали компьютерной программой. Результат анализа получали в виде общей концентрации наблюдаемых объектов (кластеров) и концентрации кластеров определенных размеров (от 4 до 40 мкм). Используемое увеличение микроскопа ограничивало нижний размер наблюдаемых объектов величиной 2 мкм, что позволяло исключить автоматический счет компьютерной программой микропримесей типа микропузырьков газов, коллоидных частиц и т.п. Микроскоп градуировали с использованием объект-микрометра ОМП-2. Шкала объект-микрометра проецировалась на экран микроскопа и затем видеокамерой передавалась на ПК. Таким образом достигалась калибровка размеров элементов изображения на экране ПК, выраженных в пикселях (в данном случае 1 пиксель = 2 мкм).

В экспериментах была использована легкая, тяжелая и обычная вода. Используемая нами легкая вода — это вода с содержанием дейтерия 54 ppm или 0.0053997 %. Тяжелая вода содержала 99.99 % D₂O (то есть $9.999 \cdot 10^9$ ppm, получена на ООО Топ-стей). Обычная вода (бидистиллированная, дистиллированная, бюветная) имела 154 ppm, что соответствует 0.015398 % D₂O.

Тяжелую воду разбавляли дистиллированной водой в соотношениях, приведенных в табл. 1, получая, таким образом, пробу с определенным со-

Т а б л и ц а 1
Приготовление образцов растворов для эксперимента

W, % об.*	V _{p-ра} , мл	V _{H₂O} , мл **
99.9900	1.0	—
90.9014	1.1	0.1
76.9189	1.3	0.2
66.6651	1.5	0.2
58.8240	1.7	0.2
50.0027	2.0	0.3
40.0052	2.5	0.5
25.0090	4.0	1.5

* Содержание D₂O; ** объем дистиллированной воды, добавляемый в образец D₂O.

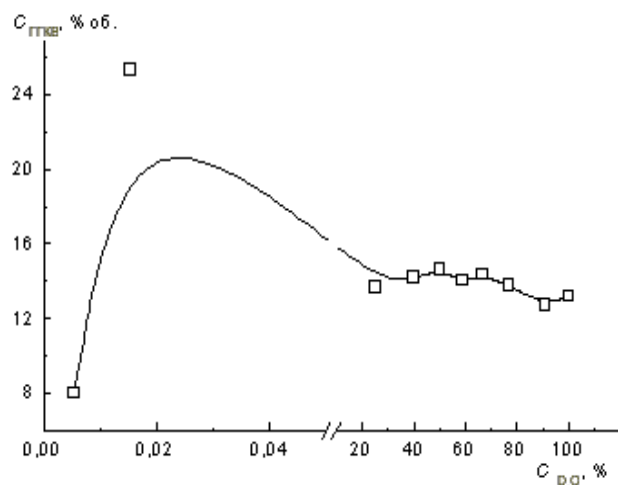


Рис. 1. Зависимость содержания ГГКВ в воде от концентрации D_2O в образце.

держанием дейтерия. Полученную пробу помещали в измерительную спектрометрическую кювету и проводили эксперименты аналогично предыдущему. Каждый опыт продолжался 30 мин, точки снимали с интервалом 5 мин.

Для изучения температурной зависимости содержания кластеров типа ГГКВ в 99.99 %-й тяжелой воде выполняли режим нагревания воды или режим охлаждения. Термостатом устанавливали температуру в интервале от 15 до 37 °С (при изучении влияния нагревания) и от 37 до 10 °С (при режиме охлаждения) и поддерживали с погрешностью ± 0.2 °С. Дифрактограммы измеряли через каждые три градуса (в режиме нагревания образца и отдельно в режиме охлаждения), выдерживая пробу при одной и той же температуре не менее 10 мин.

На рис. 1 показана зависимость содержания ГГКВ в воде от процентного содержания D_2O для широкой области концентраций дейтерия. На рис. 2 приведена температурная зависимость содержания кластеров в образцах воды с различным содержанием дейтерия. На рис. 3 показано влияние нагревания и охлаждения на ГГКВ в 99.99 %-й D_2O . Расчетные кривые для содержания в воде кластеров типа ГГКВ и зависимости вязкости воды от температуры приведены на рис. 4, 5 и 6.

Поскольку дейтериевые связи тяжелой воды являются более прочными, чем обычные водородные связи [3], то следовало бы ожидать, что в тяжелой воде будет выше концентрация ГГКВ или их размеры. Опыты показали, что такие ожидаемые эффекты не наблюдаются.

Известно [4], что дейтерий в обычной воде на 99 % находится в виде ДНО. Одновременное существование дейтериевых и водородных связей в растворах ДНО, по нашему мнению, способствует кластерообразованию вследствие более высокого поляризирующего действия смешанных диполей.

Судя по графикам, добавление в D_2O обычной воды практически не изменяет содержание гигантских кластеров в области концентраций от 99.99 до 25 % об. D_2O . Это относится к фракциям ГГКВ от 4 до 40 мкм.

Представляло интерес определить для сравнения содержание кластеров типа ГГКВ в обычной (дистиллированной, бидистиллированной), тяжелой и облегченной водах. В природе довольно широко встречаются воды с различным содержанием дейтерия и роль дейтерия, его влияние на структуру и свойства воды остается пока слабо изученной. В частности, до конца не ясно, является ли биологически полезной облегченная вода, то есть вода, в которой ppm дейтерия ниже 100. По некоторым опубликованным данным, вода с меньшим против обычного содержанием дейтерия оказывает благотворное влияние на организм человека [5, 6]. Судя по нашим результатам [2], в первую очередь на организм человека может воздействовать нагревание и охлаждение воды, так как при этом изменяется кластерный состав (по размерам ГГКВ), что влияет на ее физико-химические свойства.

На рис. 2 представлена температурная зависимость содержания кластеров в различных водах.

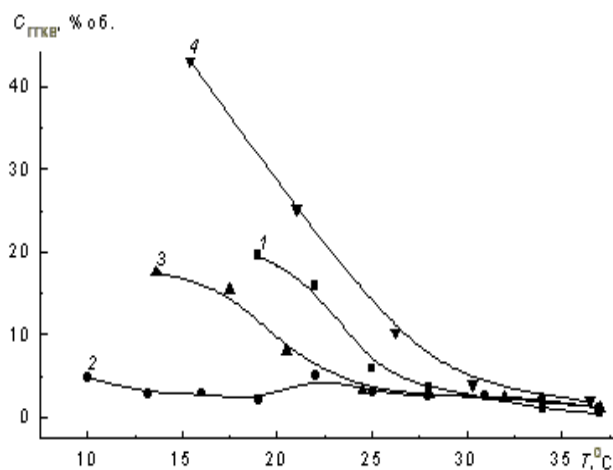


Рис. 2. Температурная зависимость содержания кластеров типа ГГКВ в различных водах: 1 — тяжелая вода, 99.99 % об. D_2O ($2 \cdot 10^6$ ppm D_2O); 2 — бидистиллированная (154 ppm D_2O); 3 — легкая (54 ppm D_2O); 4 — дистиллированная вода (154 ppm D_2O).

Из рисунка видно, что в дистиллированной воде наблюдается максимальное количество кластеров по сравнению с другими водами. В бидистиллированной воде, напротив, количество кластеров находится на очень низком уровне и практически не зависит от температуры. Такие данные можно объяснить тем, что использовалась свежеприготовленная бидистиллированная вода, то есть предварительно она была термически обработана. Как показывают наши предыдущие эксперименты [2], в результате термической обработки ГГКВ разрушаются. Для восстановления исходного количества кластеров типа ГГКВ необходимо такой воде дать определенное время отстояться в спокойном состоянии, чтобы могли осуществляться медленные процессы ориентационной и миграционной поляризации, способствующие самоорганизации молекул воды в кластеры.

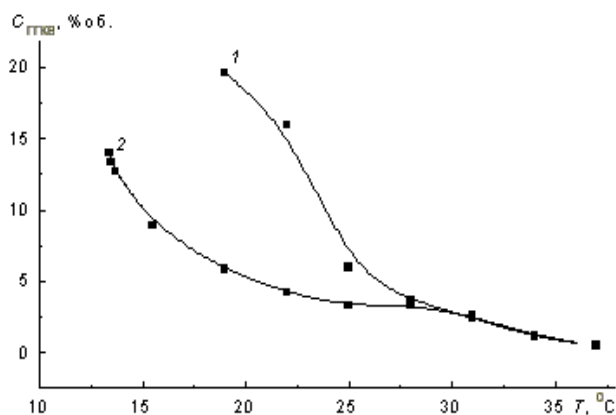


Рис. 3. Температурная зависимость содержания кластеров в тяжелой воде (99.99 % D₂O): 1 — нагревание; 2 — охлаждение.

На рис. 3 приведены экспериментальные данные по влиянию нагревания и охлаждения воды на содержание ГГКВ в тяжелой воде (99.99 % D₂O). Общая концентрация ГГКВ вследствие нагревания уменьшается от 20 до 0.5 % об. Если проводить охлаждение этой воды от 37 до 28 °С, можно заметить, что практически не происходит никаких изменений, то есть произошедшее разрушение кластеров и изменение температуры в этом интервале не влияет на возобновление их исходного количества.

При охлаждении образца кривая 2 (рис. 3) не совпадает с кривой 1, свидетельствуя об образовании кластеров в значительно меньшем количестве. Наличие гистерезисной петли указывает на

то, что образование кластеров идет по другому механизму по сравнению с процессом их разрушения (кривая 1).

Обе кривые, по-видимому, сливаются в одну кривую при более низких температурах. Кривые для дистиллированной воды (154 ppm) соединяются при температуре 8—10 °С. Согласно полученным нами результатам, максимальное количество кластеров, восстановленных после разрушения предварительным нагреванием, составляет 14 % об. ГГКВ при температуре 13.4 °С.

Следует отметить еще одну особенность, которую приобретает вода благодаря наличию гигантских кластеров. Воду, содержащую ГГКВ, можно считать дисперсной системой, в которой роль дисперсной фазы выполняют кластеры воды. Размеры изучаемых нами ГГКВ находятся в пределах от 2 до 40 мкм и выше. Такие размеры частиц типичны для дисперсных систем. Седиментационной и агрегативной устойчивости кластерных суспензий способствует очень малое различие в плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Одной из важных характеристик воды является вязкость. Известно [7], что температурная зависимость вязкости описывается экспоненциальным уравнением и приведена на рис. 4. Нами построена графическая зависимость по этим данным и математическими методами найдена аппроксимирующая кривая этой зависимости. Уравнение аппроксимирующей кривой имеет вид:

$$y = 1.6599e^{-0.0243x} \quad (1)$$

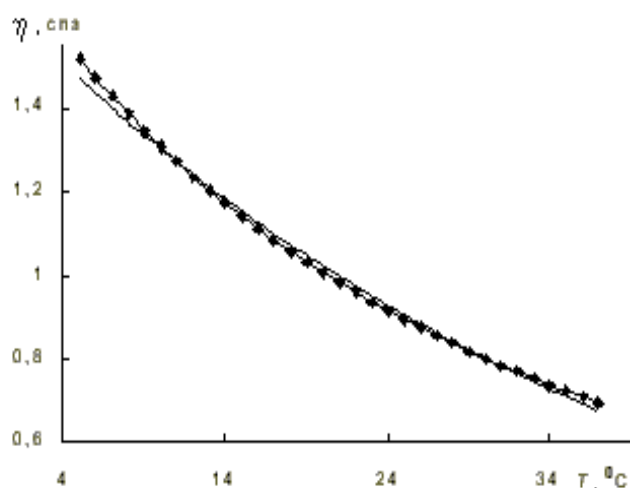


Рис. 4. Аппроксимирующая кривая зависимости вязкости воды от температуры; уравнение: $y = 1.6599 \cdot e^{-0.0243x}$; $R^2 = 0.996$.

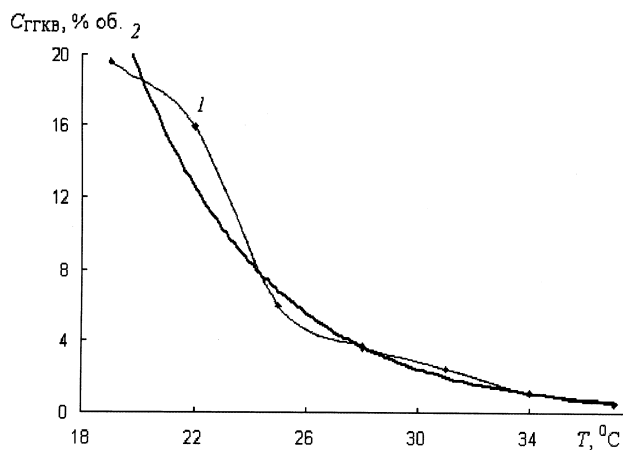


Рис. 5. Аппроксимирующая кривая экспериментальных данных нагревания тяжелой воды: 1 — экспериментальные данные; 2 — линия тренда, уравнение: $y = 1186e^{-0.2065x}$; $R^2 = 0.9838$.

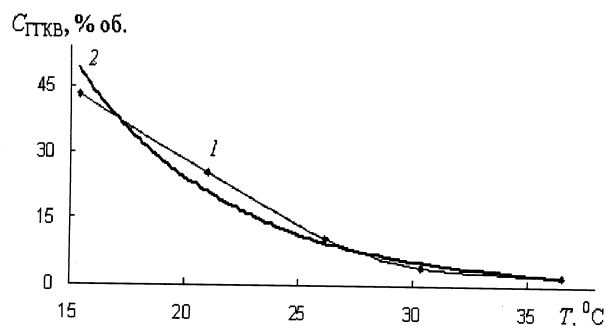


Рис. 6. Аппроксимирующая кривая экспериментальных данных нагревания дистиллированной воды: 1 — экспериментальные данные; 2 — линия тренда; уравнение: $y = 525.9e^{-0.1539x}$; $R^2 = 0.9827$.

Экспоненциальный характер зависимости обусловлен тем, что в межмолекулярном взаимодействии, обуславливающим вязкость, принимают участие водородные связи. Поскольку в воде наблюдается сильное кластерообразование, представляло интерес сравнить температурные закономерности кластерообразования и вязкости воды.

На рис. 5 и 6 показана полученная математическими методами аппроксимирующая зависимость для кривых нагревания тяжелой и дистиллированной воды, ниже приведены уравнения, описывающие эти кривые.

Для тяжелой воды (99.99 % D₂O) при нагревании уравнение имеет вид:

$$y = 1186e^{-0.2065x}, \quad (2)$$

для дистиллированной воды —

$$y = 525.9e^{-0.1539x}. \quad (3)$$

Из приведенных на рис. 5 и 6 расчетных кривых и соответствующих им уравнений следует, что закономерность изменения содержания кластеров типа ГГКВ для тяжелой и дистиллированной воды хорошо описывается экспоненциальной зависимостью. Это означает, что разрушение кластеров при нагревании воды подчиняется общим закономерностям процесса как для обычной, так и для тяжелой воды. К таким закономерностям относится разрушение структурного льдоподобного каркаса воды, освобождение свободных (не связанных) молекул воды из полостей льдоподобного каркаса и образование в результате однородной массы не связанной в ГГКВ воды. Отличие для дистиллированной и тяжелой воды, наблюдаемое в величине коэффициентов в уравнениях (2) и (3), говорит о существенном различии энергии связывания молекул воды в случае водородной и дейтериевой связи.

Сравнение этих уравнений (2) и (3) с уравнением для вязкости (1) позволяет видеть, что изучаемые процессы хорошо описываются экспоненциальными кривыми. По-видимому, в основе наблюдаемых явлений лежат схожие закономерности, а в образовании кластеров значительную роль играют водородные связи.

РЕЗЮМЕ. Вміст у воді гігантських гетерофазних кластерів води (ГГКВ) вивчено при зміні концентрації у воді важкого ізотопу (дейтерію). Для визначення розмірів і вмісту ГГКВ використовували метод дифракції лазерного променя від лазера з довжиною хвилі 633 нм і потужністю 3 мВт. Вимірювання проводилися в температурному інтервалі від 10 до 38 °С при термостатуванні вимірювальної кювети з похибкою ± 0.2 °С. Встановлено, що кількість ГГКВ залежить від вмісту у воді дейтерію як при високих його концентраціях у воді, так і при ppm дейтерію нижче його звичайного вмісту у воді (при ppm менше 150).

SUMMARY. The contents in water giant heterophase clusters of water (GGCW) are investigated at change of concentration in water of a heavy isotope (deuterium). For definition of the sizes and contents of GGCW the method of diffraction of a laser beam from the laser with length of a wave 633 nanometers and power 3 mWt was used. Measurements were carried out in a temperature interval from 10 up to 38 °C at thermostatic a measuring cell with error ± 0.2 °C. It is established, that quantity GGCW depends on the contents in water deuterium as at its high concentration in water, and at ppm deuterium is lower than its usual contents in water (at ppm less than 150).

1. Гончарук В.В., Смирнов В.Н., Сыроешкин А.В., Маляренко В.В. // Химия и технол. воды. -2007. -29, № 1. -С. 3—17.
2. Гончарук В.В., Орехова Е.А., Маляренко В.В. // Там же. -2008. -30, № 2. -С. 150—158.
3. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. -М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998.

4. Некрасов Б.В. Основы общей химии. -М.: Химия, 1969.
5. Пат. 2083210 РФ, МКИ6 А61К33/40. -Опубл. 10.07.97.
6. Пат. 2139062 РФ, МКИ6 А61К33/00, 7/00, 9/00. -Опубл. 10.10.99.
7. Справочник химика / Под ред. С.А. Зониса, Г.А. Симонова. -Л.: Гос. научно-техн. изд-во хим. лит., 1962. -Т. 1.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 06.03.2008

УДК 541.183:622.33+622.693

Д.П. Савицкий, А.С. Макаров, В.А. Завгородний, О.М. Кобитович

СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ГИДРОСУСПЕНЗИЙ УГЛЯ В ПРИСУТСТВИИ МАГНИЕВЫХ СУЛЬФОЛИГНИНОВ И МОНОСАХАРИДОВ

Изучены процессы структурообразования и взаимодействия частиц твердой фазы в высококонцентрированных гидросуспензиях угля. Предложен способ достижения высокой концентрации угля в гидросуспензии с помощью механохимической модификации поверхности твердой фазы и структурирования дисперсионной среды магниевым сульфолигнинном и моносахаридами. Рассмотрено взаимодействие и формирование адсорбционных контактов между органической и неорганической составляющими угля под влиянием механоактивации в водной среде.

Главным фактором при получении высококонцентрированных дисперсных систем являются процессы коагуляционного структурообразования, а основными свойствами — структурно-реологические. Комплексное изучение этих свойств, а также влияния на них физико-химических факторов во многом определяет и закладывает основу создания многих промышленных дисперсий и высококонцентрированных коллоидных систем.

Высококонцентрированные угольные дисперсии используются для гидрогенизации газификации или как водоугольное и дизельное топливо [1—4]. Для того чтобы они обладали необходимыми теплотехническими характеристиками, содержание дисперсной фазы, то есть угля, либо отходов углеобогащения в дисперсионной среде должно быть максимально возможным. В случае применения в качестве водоугольного топлива уровень эффективной вязкости η не должен превышать 2 Па·с при скорости сдвига $D_r=9 \text{ с}^{-1}$, кроме того, системы должны быть седиментационно и агрегативно устойчивыми (для возможности их транспортировки, хранения и сжигания).

Образование пространственной структурной

сетки и ее резкое упрочнение по мере роста концентрации и дисперсности твердой фазы и невозможность эффективного разрушения связей за счет теплового движения становятся главными препятствиями на пути управления структурно-реологическими свойствами угольных гидросуспензий и степенью их однородности. Для устранения этих препятствий необходимо создать в структурированной дисперсионной системе такое динамическое состояние, при котором все обратимые по прочности контакты между частицами дисперсионной фазы либо разрушены, либо уменьшена сила взаимодействия между ними и реализуется наибольшая текучесть при наименьшем уровне эффективной вязкости [5].

Для достижения такого состояния в высококонцентрированных гидросуспензиях угля была использована механохимическая модификация поверхности угольных частиц, изменение свойств дисперсионной фазы и структуры дисперсионной среды с помощью магниевых сульфолигниннов (СЛМg) и моносахаридов (глюкозы, маннозы, галактозы, ксилозы, арабинозы).

В качестве высококонцентрированных дис-

© Д.П. Савицкий, А.С. Макаров, В.А. Завгородний, О.М. Кобитович, 2009