Общая характеристика работы.

Актуальность работы.

Диссертационная работа посвящена теоретическому изучению эффектов, связанных с равновесным распределением ионов в ионных системах. В качестве ионных систем выбраны так называемые низкомолекулярные ионные жидкости (ИЖ) и полиэлектролитные гели с порами (структура типа швейцарского сыра), погруженные в водную среду с ионными примесями.

Актуальность изучения свойств подобных систем связана в первую очередь с их использованием в экологически чистых технологиях. Например, наряду с водой и сверхкритическим диоксидом углерода, ионные жидкости рассматриваются как наиболее перспективные реакционные среды, позволяющие существенно снизить загрязнение окружающей среды, а также ускорить протекание химических реакций (по сравнению с традиционными органическими растворителями) и уменьшить их температуру.

Большинство из жидкостей, с которыми нам обычно приходится иметь дело в повседневной жизни, имеют молекулярную структуру независимо от того, являются ли они полярными или нет. Ионные же жидкости состоят из ионов при нормальных условиях (комнатная температура и атмосферное давление). Поэтому, естественно, можно ожидать, что ионные жидкости могут обладать рядом свойств, которые не присущи молекулярным жидкостям. И, действительно, ИЖ обладают низкой летучестью, что снимает проблему герметизации технологического оборудования и повышает экологическую безопасность технологических процессов. Данная особенность ИЖ дополняется другим их важным свойством, заключающемся в том, что многие из них хорошо растворяют различные вещества, причём, как полярные, так и неполярные, уже одним только этим превосходя традиционные растворители. Кроме того, имеются широкие, возможности получения ИЖ с нужными свойствами,

поскольку можно комбинировать различные пары катион-анион, синтезируя эти ионы независимо. ИЖ успешно применяются в двухфазном катализе, когда катализатор растворён в ИЖ, а реагенты находятся в другой фазе. Одним из наиболее важных достижений химической технологии в области применения ИЖ является изобретение нового процесса производства целлюлозных волокон с использованием ИЖ в качестве растворителя целлюлозы. Отметим также, что в настоящее время ИЖ активно исследуются на предмет использования их для создания топливных элементов – актуальной научно-технической задачи, и уже созданы сверхвысокоёмкие конденсаторы на основе ИЖ.

Несмотря на то, что первые ионные жидкости были известны уже в XIX веке, настоящую популярность, как объект исследований, они получили только в XXI веке. Количество публикаций по данной теме от года к году увеличивается колоссальными темпами, и основную массу составляют работы по синтезу и экспериментальному изучению свойств ИЖ. Теоретическое же изучение ИЖ находится пока только в стадии зарождения. Например, пока не существует общепризнанной теоретической модели, позволяющей описывать некоторые свойства ИЖ в целом, как класса веществ. Большинство теоретических работ, посвященных изучению электролитных систем, имеют дело с малыми концентрациями ионов, в то время как для теоретического описания ИЖ необходимо учитывать то, что объёмная доля ионов в смеси может приближаться к единице.

В настоящей диссертационной работе разработана теория, основанная на решёточной модели типа Флори-Хаггинса, описывающая ряд свойств ИЖ. Предложено возможное объяснение того, почему многие ИЖ являются хорошими растворителями для различных типов веществ.

Предложена модель, описывающая свойства межфазной границы ИЖ и неионной жидкости (НЖ), то есть, области в который происходит двухфазный

катализ на основе ИЖ. Показано, как эти свойства зависят от отличий во взаимодействии катионов и анионов ИЖ с молекулами НЖ.

Рассчитан коэффициент поверхностного натяжения вышеупомянутой межфазной границы и показано, что при определённых свойствах системы он оказывается отрицательным, что означает неизбежность образования в исследуемой смеси ИЖ с НЖ микрогетерогенной системы. Такие системы могут быть использованы в нанотехнологиях. А именно, если вместо двухфазной каталитической системы на основе ИЖ использовать её микрогетерогенный аналог, то весь объём последней будет фактически являться массивом нанореакторов с очень большой суммарной поверхностью, обеспечивающий лёгкий доступ реагентов в зону реакции, отчего скорость процесса увеличится во много раз. Возможность образования микрогетерогенной смеси ИЖ/НЖ была дополнительно подтверждена теоретическим исследованием микрофазного расслоения в гомогенной смеси ИЖ/НЖ методом приближения случайных фаз.

В диссертационной работе исследовано также распределение мультивалентных ионов между порами и сеткой полиэлектролитного геля типа швейцарского сыра, погружённого в раствор, их содержащий. Мультивалентным ионом (мультиионом) называется ион соли, в которой на один такой ион приходится более одного противоиона. Число противоинов, приходящихся на один мультион называется его валентностью. Гелем типа швейцарского сыра называется гель, содержащий одинаковые шаровые поры, распределённые равномерно по его объёму. Исследование таких гелей актуально потому, что они обладают рядом полезных свойств. Они быстрее изменяют степень набухания в ответ на внешние воздействия, в них легче происходит диффузия, и более эффективно разделение полимерных цепей различной длины с помощью гель-электрофореза. Кроме того, такие гели

перспективны, так как могут быть использованы в качестве массивов нанореакторов.

Цель работы

Целью диссертационной работы является изучение эффектов, связанных с распределением ионов в смесях ИЖ/НЖ и в полиэлектролитных гелях типа швейцарского сыра.

В диссертационной работе решались следующие основные **задачи**:

1. Изучение в рамках решёточного подхода Флори-Хаггинса влияния ван-дер-ваальсовского взаимодействия катионов и анионов ИЖ, на растворяющую способность ИЖ.
2. Исследование свойств межфазной границы, разделяющей ИЖ и НЖ. А именно, определение поверхностного натяжения этой границы и профилей концентрации компонентов системы в её окрестности.
3. Поиск такого соотношения параметров, описывающих взаимодействия катионов ИЖ, анионов ИЖ и нейтральных молекул, при котором в смеси ИЖ/НЖ становится возможным образование микрогетерогенной структуры.
4. Изучение распределения ионных примесей между порами и полимерной сеткой пористого полиэлектролитного геля типа швейцарского сыра. А именно, сравнение распределений ионных примесей, имеющих различные соотношения количества катионов к количеству анионов, и исследование влияния на эти распределения размера пор.

Научная новизна работы.

- В представленной работе впервые предложена теория, описывающая свойства ИЖ, как целого класса веществ. Было продемонстрировано, что в основе многих интересных свойств ИЖ может лежать их двойственная

природа, а именно, то, что они состоят из катионов и анионов, которые с одной стороны выступают, как отдельные частицы двух видов с различными свойствами, но с другой стороны, должны быть взаимно перемешаны вследствие кулоновского притяжения.

- Впервые предложено объяснение высокой растворяющей способности многих ИЖ, основанное на особенностях взаимодействия их катионов с их анионами.
- Впервые предложена модель межфазной границы ИЖ/НЖ вдали от критической точки, учитывающая особенности различия взаимодействия катионов и анионов ИЖ с нейтральными молекулами, и рассчитано поверхностное натяжение этой межфазной границы.
- Впервые показано, что возникновение микрогетерогенной структуры в смеси ИЖ/НЖ может быть обусловлено не только структурными особенностями ионов ИЖ, (наличием алкильных «хвостов» и т. д.), но и может просто быть следствием разницы в сродстве катионов и анионов ИЖ к нейтральным молекулам.
- Впервые исследованы особенности распределения мультиионов между порами и сеткой полиэлектролитного геля типа швейцарского сыра, связанные с величиной их валентности.

Практическая ценность работы.

Предложен подход, позволяющий предсказывать, насколько хорошим растворителем для разных веществ является ИЖ. Его использование может значительно облегчить экспериментальный поиск наилучших растворителей среди ИЖ, поскольку гипотетически возможно синтезировать великое множество ИЖ, на простое определение свойств которых ушло бы много времени.

диаграмме (см. рис. 2) ширина области дополнительной растворяющей способности ИЖ равна величине χ_{+-} / 4.

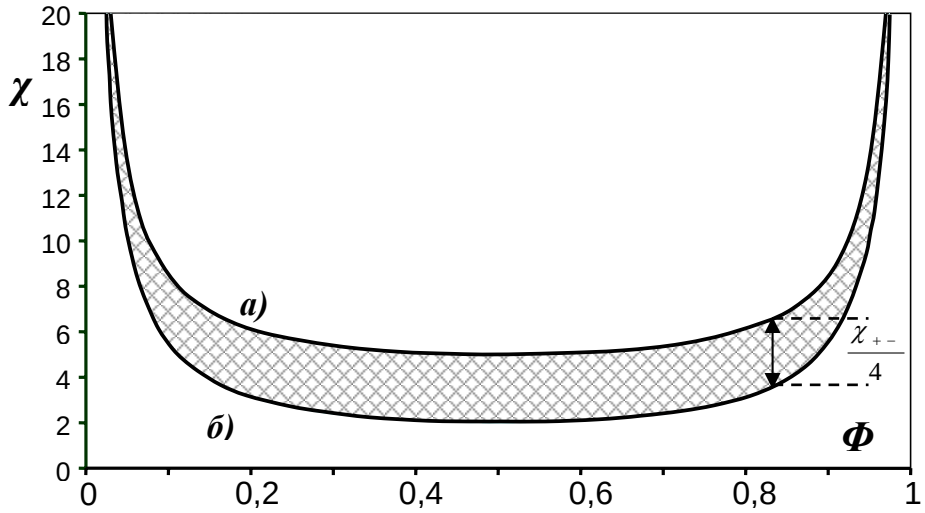

Рисунок 2. Спинодаль макрофазного расслоения смеси ИЖ/НЖ при значении параметра χ_{+-} равном 12 (*а*) и спинодаль макрофазного расслоения смеси эквивалентной ИЖ неионной жидкости с той же примесью (*б*).

В третьей главе исследуется фазовая граница между ИЖ и НЖ: рассчитываются профили концентраций компонентов смеси, её поверхностное натяжение, и её толщина.

Объёмные доли $\Phi_{+\infty}$ и $\Phi_{-\infty}$ ИЖ вдали от границы определяются из условий макроскопического равновесия фаз, то есть, условий на бинодаль. Если бы катионы и анионы ИЖ имели одинаковую афинность к растворителю ($\chi_+ = \chi_-$), (см. рис.1) то их концентрации были бы всюду равны друг другу, и смесь вела бы себя, как двухкомпонентная. Анализируется общий случай, когда параметры χ_+ и χ_- различны, а, следовательно, возможно наличие локального электростатического заряда, плотность ρ которого в точке, с координатой x равна:

$$\rho(x) = e\left(\Phi_+(x) - \Phi_-(x)\right)/a^3 \qquad (7)$$

где e – модуль заряда иона, который полагается равным элементарному заряду, a^3 – объём одной ячейки решётки. В используемой модели они связаны посредством параметра u, равного отношению энергии электростатического взаимодействия соседних ионов и тепловой энергии: $u = e^2/kT\,\varepsilon a$. Где ε –

диэлектрическая проницаемость среды. Энергия электростатического поля в системе равна:

$$F_{el-st} = 0.5\int_V d^3 r \rho(x)\varphi(x) \qquad (8)$$

где $\varphi(x)$ – потенциал электростатического поля в данной точке пространства, а интеграл берётся по всему объёму V смеси. Потенциал $\varphi(x)$ и плотность заряда $\rho(x)$ связаны уравнением Пуассона. Полная свободная энергия системы F_{tot} складывается из энергии электростатического поля $F_{el\text{-}st}$, энтропийного слагаемого $F_{tr\text{-}ent}$, обусловленного трансляционным движением молекул компонентов смеси, и слагаемого F_{int}, возникающего вследствие контактов молекул компонентов. Энтропийный вклад имеет стандартный вид. Общее выражение для энергии контактов молекул системы в расчёте на единицу площади поверхности раздела фаз может быть записано как:

$$\frac{F_{int}}{kT} = \frac{1}{a^2}\int_{-\infty}^{\infty} dx\Big[\chi_{+-}\Phi(x)_+\,\Phi_-(x) + \chi_+\Phi_+(x)\Phi_S(x) + \chi_-\Phi_-(x)\Phi_S(x) -$$

$$-\frac{1}{6}\left(\chi_{+-}\Phi'_+(x)\Phi'_-(x) + \chi_+\Phi'_+(x)\Phi'_S(x) + \chi_-\Phi'_-(x)\Phi'_S(x)\right)\Big] \qquad (9)$$

В выражении (9) Φ_s - объёмная доля нейтральных молекул, а координата x нормирована на размер a ячейки решётки. Последние три слагаемых не равны нулю при наличии градиента концентраций компонентов смеси. Именно эти слагаемые обеспечивают в используемой модели то, что межфазная граница имеет ненулевую толщину.

Равновесные профили концентраций компонентов у границы раздела фаз могут быть найдены посредством минимизации функционала F_{tot} по функциям $\Phi_+(x)$ и $\Phi_-(x)$. Граничные условия на них определяются тем, что вдали от границы раздела концентрации компонентов должны быть равны соответствующим концентрациям в двух фазах, находящихся в равновесии:

$$\Phi_+(-\infty) = \Phi_-(-\infty) = \Phi_{-\infty}/2 \qquad \Phi_+(+\infty) = \Phi_-(+\infty) = \Phi_{+\infty}/2 \qquad (10)$$

Чтобы упростить вычисления, связанные с поиском функций $\Phi_+(x)$ и $\Phi_-(x)$, соответствующих минимуму функционала F_{tot}, пространство поиска было ограничено только семейством пробных функций вида:

$$\Phi_+(x) = \frac{1}{2}\left(\Phi_{+\infty} + \frac{\Phi_{-\infty} - \Phi_{+\infty}}{1+\exp(\alpha_+ x)}\right) \qquad \Phi_-(x) = \frac{1}{2}\left(\Phi_{+\infty} + \frac{\Phi_{-\infty} - \Phi_{+\infty}}{1+\exp(\alpha_- x)}\right) \qquad (11)$$

где α_+ и α_- – неизвестные параметры, значения которых нужно определить. Таким образом, задача была сведена к минимизации по двум переменным α_+ и α_-. Все пробные функции из семейства (11) удовлетворяют граничным условиям (10), и имеют вид, приблизительно схожий с тем, который имеют функции $\Phi_+(x)$ и $\Phi_-(x)$, соответствующие истинному минимуму функционала F_{tot}. Физический смысл параметров α_+ и α_- заключается в том, что величины, обратные им, определяют толщины зон, в которых концентрации катионов и анионов, соответственно, изменяются от их одного постоянного значения $\Phi_{+\infty}/2$ до их другого постоянного значения $\Phi_{-\infty}/2$. Значения переменных α_+ и α_-, соответствующие минимуму функции F_{tot} были найдены численно.

Зная равновесные значения α_+ и α_-, а следовательно, и всю структуру межфазной границы, можно определить её поверхностное натяжение σ. Оно равно, по определению, приращению общей свободной энергии при приведении в контакт двух объёмов однородных смесей, в которых объёмные доли ИЖ равны $\Phi_{+\infty}$ и $\Phi_{-\infty}$, – в расчёте на единицу площади возникшей вследствие этого поверхности раздела фаз.

Предположим, для определённости, что $\Phi_{-\infty} > \Phi_{+\infty}$, а катионы более несовместимы с нейтральными молекулами, чем анионы, то есть, $\chi_+ > \chi_-$. В таком случае, ширина приграничного слоя, в котором происходит падение концентрации для катионов меньше, чем для анионов: $1/\alpha_+ < 1/\alpha_-$. Для описания исследуемой системы удобнее использовать набор параметров ($\tilde{\chi}$, $\Delta\chi$, χ_{+-}), чем эквивалентный ему набор (χ_+, χ_-, χ_{+-}) (см. рис.1). В главе 3 получены следующие основные результаты. На рисунке 3 изображено типичное распределение ионов

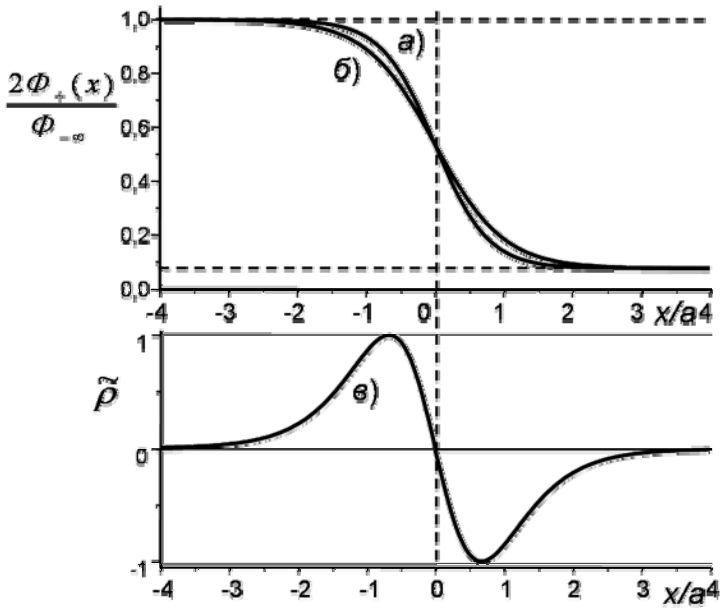

Рисунок 3. Зависимость объёмных долей катионов (*а*) и анионов (б) ИЖ, а также плотности заряда (*в*), нормированных на их максимальные значения, от координаты *x*, перпендикулярной границе раздела фаз. $\tilde{\chi} = 3$, $\Delta\chi = 5$, $\chi_{+-} = 0$, $u = 2$.

у межфазной границы для набора параметров ($\tilde{\chi} = 3$, $\Delta\chi = 5$), при которых, как было рассчитано, значения степенных показателей α_+ и α_- равны 2.6 и 2, соответственно. Кривые *а*) и *б*) изображают зависимости нормированных на своё максимальное значение $\Phi_{-\infty}/2$ объёмных долей катионов и анионов, соответственно, от координаты *x*, перпендикулярной границе раздела фаз. Кривая *в*) изображает зависимость от координаты *x* локальной плотности электростатического заряда $\tilde{\rho}$, тоже нормированной на своё максимальное значение. Можно видеть, что если сродство катионов и анионов ИЖ к нейтральным молекулам различное ($\Delta\chi \neq 0$), у межфазной границы образуется двойной электрический слой. Его энергия возрастает как с увеличением разницы сродства катионов и анионов ИЖ к нейтральным молекулам, так и с увеличением несовместимости ИЖ в целом с НЖ.

Толщиной межфазной границы можно считать наибольшую из величин ($1/\alpha_+$, $1/\alpha_-$), то есть, толщину области, в которой изменяются концентрации, как катионов, так и анионов ИЖ. Поскольку полагается, что $\chi_+ > \chi_-$, толщина межфазной границы равна $1/\alpha_-$. На рисунке 4 приведён пример зависимости параметров α_+ и α_- от параметра $\Delta\chi$ (кривые *а*) и *в*)). Можно видеть, что чем больше $\Delta\chi$, тем больше разница величин α_+ и α_-.

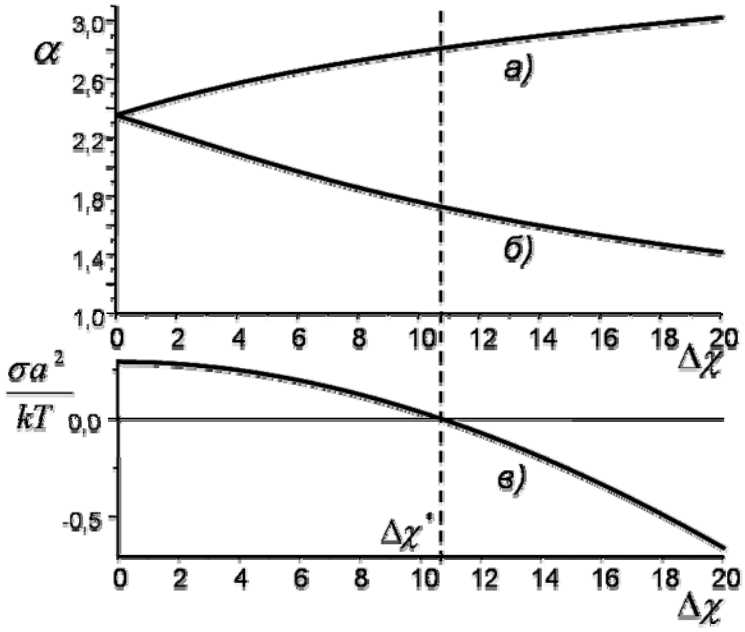

Рисунок 4. Зависимость степенных параметров α_+ (*а*), и α_-(*б*), а также, обезразмеренного поверхностного натяжения межфазной границы $\sigma a^2/kT$ (*в*) от величины параметра $\Delta\chi$ при $\tilde{\chi}$ =3, $\chi_{+-} = 0$, $u = 2$.

Поскольку от параметра $\tilde{\chi}$ зависят концентрации ИЖ в граничащих фазах, его значение влияет и на структуру межфазной границы. Если $\Delta\chi = 0$, то профили концентрации катионов и анионов ИЖ совпадают, и двойной электрический слой исчезает. При этом ширина межфазной границы тем больше, чем меньше $\tilde{\chi}$, то есть, чем ближе составы фаз. При стремлении $\tilde{\chi}$ к критическому значению 2, при котором макрофазное расслоение исчезает, толщина межфазной границы стремится к бесконечности.

При увеличении параметра $\Delta\chi$ влияние параметра $\tilde{\chi}$ становится менее выраженным. Если значение $\tilde{\chi}$ существенно выше критического значения 2, то есть, ИЖ и НЖ плохо совместимы, то с увеличением $\Delta\chi$ толщина межфазной границы увеличивается. Напротив, если значение $\tilde{\chi}$ близко к критическому, то при $\Delta\chi = 0$ межфазная граница имеет большую толщину, а при увеличении $\Delta\chi$ она становится тоньше. В результате, если значение $\Delta\chi$ велико, толщина границы изменяется мало с изменением параметра $\tilde{\chi}$.

Поверхностное натяжение межфазной границы всегда положительно, если параметр $\Delta\chi$ равен нулю, и оно монотонно уменьшается при его увеличении (см. рис. 4 *в*)). Именно расслоение катионов и анионов у межфазной границы приводит к уменьшению её поверхностного натяжения. Когда разница сродства

катионов и анионов ИЖ к молекулам НЖ превышает некий пороговый уровень (то есть когда значение параметра $\Delta\chi$ становится выше некоторого критического $\Delta\chi^*$), поверхностное натяжение межфазной границы становится отрицательным. Это означает, что чем больше площадь границы раздела фаз в системе, тем меньше её свободная энергия. То есть, площадь границы раздела фаз должна неограниченно расти, и существование двух отдельных макрофаз становится невозможным. Следовательно, в системе должна образоваться некоторая микронеоднородная структура.

На рисунке 5 представлена фазовая диаграмма смеси ИЖ/НЖ в координатах ($\tilde{\chi}$, $\Delta\chi$). На диаграмме имеются три области, соответствующие трём возможным состояниям системы: гомогенная смесь, микрогетерогенная смесь, и макрофазное расслоенное. Смесь гомогенна, если значение параметра $\tilde{\chi}$ меньше порогового значения $\tilde{\chi}^*$, которое определяется из условия на

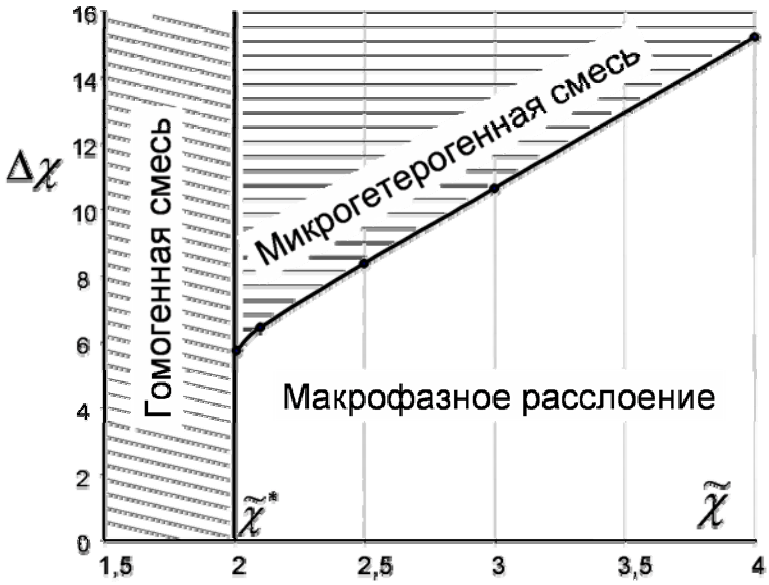

Рисунок 5.
Фазовая диаграмма смеси ИЖ/НЖ в переменных ($\tilde{\chi}$, $\Delta\chi$) при $\Phi = 0.5$, $\chi_{+-} = 0$, $u = 2$.

бинодаль. Кривая же, являющаяся границей между областью макрофазного расслоения смеси и областью её микрогетерогенного состояния получается из условия равенства нулю поверхностного натяжения межфазной границы. При заданном значении параметра $\tilde{\chi}$ макрофазно расслоенное и микрогетерогенное состояния системы возможны, если средняя объёмная доля Φ ИЖ в смеси

такова, что точка с координатами $(\Phi, \tilde{\chi})$ на соответствующей фазовой диаграмме попадает в область макрофазного расслоения. Но положение границы между этими двумя состояниями от Φ не зависит.

В четвёртой главе проводится анализ возможности существования микрогетерогенной смеси ИЖ/НЖ, начатый в главе 3. Показывается, что пространственно однородное состояние смеси ИЖ/НЖ неустойчиво к микрофазному расслоению, если разница сродства катионов и анионов ИЖ к нейтральным молекулам выше некоторой пороговой величины.

Рассматривается самопроизвольное малое возмущение пространственно однородного состояния смеси ИЖ/НЖ, в результате чего объёмная доля катионов ИЖ в произвольной точке $\boldsymbol{r}$ смеси становится равна:

$$\Phi_+(\boldsymbol{r}) = \Phi/2 + A_+ \cos(\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}) \qquad (12)$$

где A_+ – амплитуда изменения этой объёмной доли, $\boldsymbol{q}$ - волновой вектор, Φ – средняя объёмная доля ИЖ. Если провести усреднение по всем флуктуациям объёмной доли анионов, то можно получить выражение для добавки δF к свободной энергии системы, соответствующей этой флуктуации объёмной доли катионов:

$$\frac{\delta F a^3}{kTV} = G(q)\frac{A_+^2}{2} \qquad (13)$$

(Разумеется, в данном рассуждении катионы и анионы можно поменять местами). Было получено аналитическое выражение для величины G. Она зависит от модуля q волнового вектора и параметров системы: параметров Флори-Хаггинса (см. рис. 1) и параметра u. Если G положительна при всех значениях q, то гомогенное состояние системы устойчиво. Если же при некотором значении q, отличном от нуля и меньшем $1/a$, величина G отрицательна, то пространственно однородное состояние системы неустойчиво, потому что существует микроструктура с периодом $1/q$, которая обладает меньшей свободной энергией. (Значения q, большие $1/a$, из рассмотрения

исключаются, так как им соответствуют микроструктуры с периодом меньше размера *a* молекулы, которые существовать не могут.)

Иными словами, граница зоны устойчивости гомогенной смеси к микрофазному расслоению (спинодаль микрофазного расслоения) определяется условием равенства нулю минимума функции $G(q)$, то есть:

$$G(q) = 0, \qquad \partial G/\partial q = 0 \tag{14}$$

Если величина G впервые становится равной нулю только при $q = 0$, то это означает, что в системе должно начаться расслоение с образованием структуры, имеющей бесконечно большой размер неоднородности, то есть, должно произойти макрофазное расслоение.

Систему уравнений (14) можно решить численно, что и было сделано вначале. Однако позднее было замечено, что те же результаты с минимальными искажениями, можно получить и аналитически, использовав некоторые приближения. А именно, разложим величину G в ряд по степеням q до второго порядка:

$$G \approx G_0 + Bq^2 + Cq^4 \tag{15}$$

Как показали численные оценки, разложение (15) является хорошим приближением величины G вплоть до значения q, равного $0.2/a$. Б***о***льшие значения величины q соответствуют микроструктурам с очень малым периодом, для описания которых используемая модель в любом случае плохо применима.

Для простоты считалось, что $\chi_{+-} = 0$. Если величина B положительна, то выражение (15) впервые обращается в ноль только при $q = 0$, при условии, что величина G_0 становится равной нулю. Поэтому, очевидным образом, условие $G_0 = 0$ – условие на спинодаль макрофазного расслоения смеси ИЖ/НЖ. Если $B<0$, G имеет минимум при значении модуля волнового вектора, равном:

$$\left(\tilde{q}^*\right)^2 = -0.5B/C \tag{16}$$

В этом случае микрофазное расслоение возможно, если:

$$4G_0 - B^2/C = 0 \qquad (17)$$

Пользуясь выражениями (16) и (17), можно получить приблизительное выражение для спинодали микрофазного расслоения:

$$\Delta\chi = \sqrt{\frac{2\pi u}{3\Phi(1-\Phi)}} + \sqrt{6\pi C u \Phi(1-\Phi)G_0} \qquad (18)$$

При фиксированном значении $\Delta\chi$, чем больше средняя объёмная доля Φ ИЖ в смеси отличается от значения 0.5, тем меньше величина G_0. Фактически G_0 – это величина, пропорциональная расстоянию между спинодалями микрофазного и макрофазного расслоений при заданном значении параметра $\tilde{\chi}$. Когда G_0 обращается в ноль, эти спинодали совпадают. При этом выполняется равенство:

$$\tilde{\chi} = 3\Delta\chi^2/4\pi u \qquad (19)$$

В точках, где они совпадают (точках Лифшица), величина B изменяет знак (B = 0). То есть, эти точки определяют границы области микрофазного расслоения.

На рисунке 6 представлены спинодали смеси ИЖ/НЖ для двух различных значений параметра $\Delta\chi$: $\Delta\chi$ = 3 (*а*), $\Delta\chi$ = 2.7 (*б*). P_1, P_2 и M_1, M_2 – это точки Лифшица кривых (*а*) и (*б*), соответственно. Точки Лифшица расположены симметрично относительно Φ = 0.5, поскольку выражение (18) симметрично

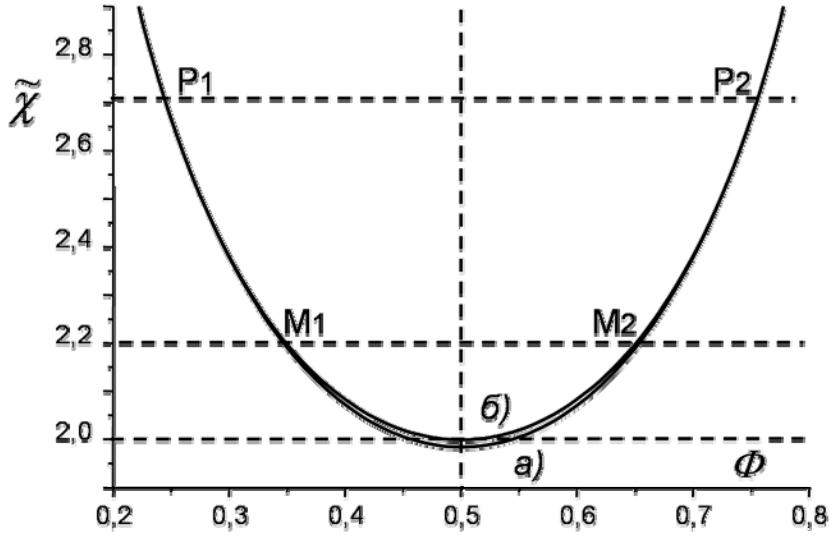

Рисунок 6. Спинодаль смеси ИЖ/НЖ для $\Delta\chi$ = 3 (*а*), $\Delta\chi$ = 2.7 (*б*) при χ_{+-} = 0, $4\pi u$ = 10. P_1, P_2 и M_1, M_2 – точки Лифшица для случаев (*а*) и (*б*), соответственно.

относительно замены Φ на 1-Φ. Можно видеть, что чем больше $\Delta\chi$, тем ниже находится часть спинодали между точками Лифшица, соответствующая микрофазному расслоению. За пределами же области, ограниченной этими точками, спинодаль смеси совпадает со спинодалью макрофазного расслоения. Чем больше $\Delta\chi$, тем больше значение параметра $\tilde{\chi}$, соответствующее точкам Лифшица, то есть, тем шире область микрофазного расслоения. Физический смысл представленной фазовой диаграммы, следующий. Если точка с координатами (Φ, $\tilde{\chi}$) находится под кривой спинодали, то смесь, которой она соответствует, должна быть гомогенной. Если параметры смеси будет изменяться так, что описывающая её точка пересечёт кривую спинодали, – в смеси произойдёт расслоение. При этом возможны два случая. Если кривая спинодали будет пересечена на её отрезке между точками Лифшица, то это расслоение будет микрофазным. В противном же случае расслоение будет макрофазным.

Таким образом, при фиксированных значениях параметров $\Delta\chi$ и u микрофазное расслоение смеси ИЖ/НЖ возможно, если величина параметра $\tilde{\chi}$ ниже порогового значения, определяемого выражением (19). Следовательно, на качественном уровне результаты, полученные в главе 4, и в главе 3, согласуются. А именно, в обеих главах, с помощью различных подходов было установлено следующее. Если значение параметра $\tilde{\chi}$, описывающего совместимость ИЖ и НЖ превышает 2, то смесь этих двух веществ может быть микрогетерогенной в том случае, если значение параметра $\Delta\chi$, характеризующего разницу сродства катионов ИЖ и анионов ИЖ к молекулам НЖ превышает некоторое критическое значение $\Delta\chi^*$, которое тем больше, чем больше $\tilde{\chi}$.

В пятой главе описывается поведение пористого полиэлектролитного геля типа швейцарского сыра (ППГ) в растворах, содержащих мультивалентные

ионы. Показывается, что мультиионы, заряженные одноимённо с сеткой ППГ, концентрируются исключительно в его порах. Этот эффект выражен тем сильнее, чем выше валентность мультиионов. Отношение концентраций мультиионов в порах и в сетке ППГ растёт также с увеличением радиуса пор и выходит на константу, когда этот радиус превышает один микрон.

Структура ППГ схематически представлена на рисунке 7. Предполагается, что заряд мультиионов того же знака, что и заряды цепей ППГ, доля заряженных звеньев которых обозначена как *f*. Объём образца ППГ считается пренебрежимо малым по сравнению с объёмом внешнего раствора, поэтому

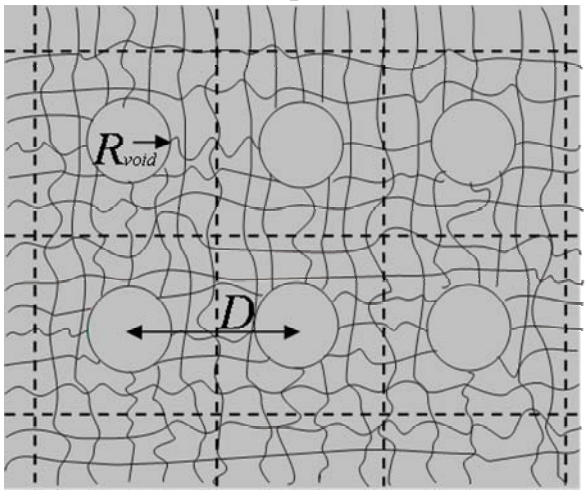

Рисунок 7. Схематическая модель пористого полиэлектролитного геля типа швейцарского сыра.

любые изменения в образце ППГ никак не влияют на состав внешнего раствора. Считается, что все поры ППГ одинакового радиуса R_{void}, и расстояние между центрами соседних пор равно D. ППГ мысленно разбивается на элементарные кубические ячейки с ребром D, в каждой из которых находится одна пора.

Свободная энергия системы складывается из энергии деформации сетки ППГ, энергии электростатического поля, а так же, слагаемых ответственных за трансляционное движение компонентов и их контактные взаимодействия. В главе 5 не рассматривается влияние особенностей поведения системы в зависимости от характера взаимодействия компонентов, поэтому, все параметры Флори-Хаггинса, а, следовательно, и слагаемые свободной энергии, ответственные за контактные взаимодействия компонентов, положены равными нулю. Предполагалось, что в пределах пор ППГ, полимерной сетки ППГ, и

внешнего раствора концентрации компонентов постоянны. С учётом этого, для каждой из этих частей системы вклады в свободную энергию от трансляционного движения молекул компонентов записывались в стандартном виде. Например, свободная энергия внешнего раствора состоит ***только*** из энтрпийной части и равна:

$$\frac{F_{ext}^{tr-ent}}{kT} = \frac{V^{ext}}{a^3}\left[\left(1-\Phi_p^{ext}Q-\Phi_p^{ext}\right)\ln\left(1-\Phi_p^{ext}Q-\Phi_p^{ext}\right)+Q\Phi_p^{ext}\ln\left(\Phi_p^{ext}Q\right)+\Phi_p^{ext}\ln\Phi_p^{ext}\right] \quad (20)$$

где V^{ext}- объём внешнего раствора, Q – валентность мультиионов, Φ_P^{ext} — объёмная доля мультиионов во внешнем растворе.

Считалось, что при сжатии-растяжении ППГ изменяет свои размеры аффинно, то есть радиус пор, и расстояния между ними изменяются пропорционально степени набухания α образца ППГ. Следовательно, параметр ω, связывающий размер элементарной ячейки и радиус поры

$$\omega = D \Big/ R_{void}\sqrt[3]{4/3\,\pi} \quad (21)$$

считался постоянным. Степень набухания α образца ППГ определялась как отношение его размера в состоянии равновесия к его размеру в исходном состоянии, в котором его субцепи имеют размер идеальных цепей. Например: $R_{void} = R_{void}^0\alpha$, где R_{void}^0 - радиус пор в исходном состоянии.

Пусть N – общее число мономерных звеньев полимерной сетки элементарной ячейки, а P – длина субцепи полимерной сетки ППГ. Свободная энергия деформации полимерных цепей одной элементарной ячейки считалась равной:

$$\frac{F^{el}}{kT} = \frac{3N}{2P}\left((\alpha)^{2/3}+(1/\alpha)^{2/3}\right) \quad (22)$$

Предполагалось, что контрионы полимерной сетки ППГ и контрионы мультиионов тождественны. Поэтому, поскольку в целом образец ППГ должен быть электронейтрален, считалось, что в любой точке системы на каждый мультиион приходится компенсирующее его заряд количество его собственных

контрионов. При этом все контрионы ППГ распределены между порами и полимерной сеткой ППГ, а во внешнем растворе их нет. То есть, заряд поры равен суммарному заряду вышедших в неё контрионов ППГ, а полимерная матрица ППГ заряжена противоположно. Электростатический вклад в свободную энергию системы считался равным энергии электростатического поля системы, состоящей из шара радиуса R_{void} с равномерно распределённым по нему зарядом, окружённого шаровой оболочкой с внешним радиусом ωR_{void}, по которой равномерно распределён компенсирующий заряд. То есть, было сделано допущение, что элементарная ячейка представляет собой не куб, содержащий пору, а шар, содержащий пору.

Равновесные значения степени набухания ППГ, доли его контрионов, вышедших в поры, и концентраций мультиионов в разных частях системы были получены численно посредством минимизации её свободной энергии. На рисунке 8 представлена зависимость отношения объёмных долей мультиионов $\Phi_P^{void} / \Phi_P^{mat}$ в поре и в сетке ППГ от их объёмной доли Φ_P^{ext} во внешнем растворе. Если концентрации мультиионов во внешнем растворе малы, то отношение $\Phi_P^{void} / \Phi_P^{mat}$ велико, и оно тем больше, чем больше валентность мультииона. Это обусловлено тем, что мультиионы стремятся уйти из заряженной одноименно

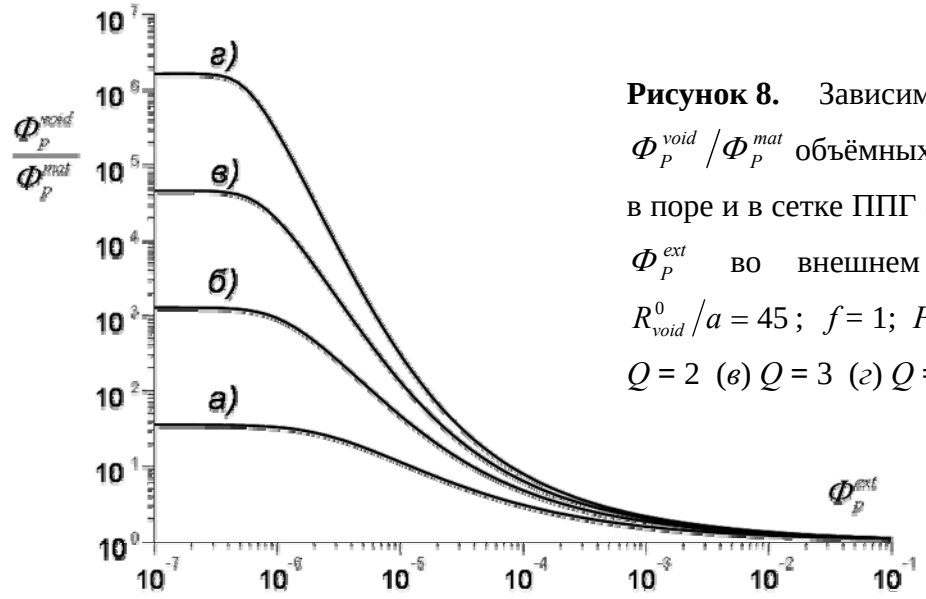

Рисунок 8. Зависимость отношения $\Phi_P^{void} / \Phi_P^{mat}$ объёмных долей мультиионов в поре и в сетке ППГ от их объёмной доли Φ_P^{ext} во внешнем растворе. $\omega = 4$; $R_{void}^0 / a = 45$; $f = 1$; $P = 100$ (*а*) $Q = 1$ (*б*) $Q = 2$ (*в*) $Q = 3$ (*г*) $Q = 4$.

им сетки геля в его поры. При объёмной доле мультиионов во внешнем растворе, равной 10^{-6}-10^{-5}, отношение $\Phi_P^{void}/\Phi_P^{mat}$ для мультиионов с валентностью 4 превышает это отношение для мультиионов с валентностью 1 в $10^2 – 10^4$ раз. С ростом Φ_P^{ext} отношение $\Phi_P^{void}/\Phi_P^{mat}$ падает из-за того, что на фоне увеличивающегося количества ионов в системе влияние заряженной сетки геля становится несущественным.

На рисунке 9 представлена зависимость отношения $\Phi_P^{void}/\Phi_P^{mat}$ объёмных долей мультиионов в порах и в сетке ППГ от радиуса R_{void}^0 пор в исходном состоянии. Можно видеть, что отношение концентраций мультиионов в порах и сетке ППГ растёт по мере увеличения радиуса пор и выходит на константу, когда размер пор становится в 10^3 раз больше размера молекулы *a*, то есть, порядка 1 мкм. Эта константа тем больше, чем больше валентность мультиионов. Её значение увеличивается в среднем в 20 раз при увеличении валентности мультиионов на единицу.

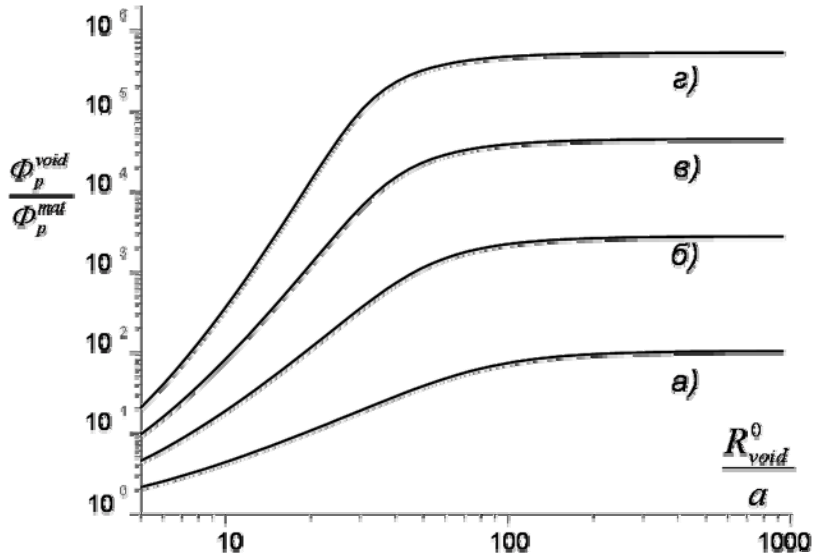

Рисунок 9. Зависимость отношения $\Phi_P^{void}/\Phi_P^{mat}$ объёмных долей мультиионов в поре и в сетке ППГ от радиуса R_{void}^0 пор в исходном состоянии, отнесённого к размеру *a* ячейки решётки. $\phi_P^{ext} = 10^{-5}$; $\omega = 4$; $f = 1$; $P = 100$ (*а*) $Q = 1$ (*б*) $Q = 2$ (*в*) $Q = 3$ (*г*) $Q = 4$.

Основные результаты и выводы диссертации.

В настоящей диссертационной работе было проведено теоретическое рассмотрение некоторых эффектов, связанных с распределением ионов в ионных системах. Исследовались в первую очередь свойства ИЖ, а также, были рассмотрены полиэлектролитные гели «типа швейцарского сыра». Основные результаты работы:

1. Показано, что чем выше энергия контакта катиона и аниона ИЖ, обусловленная их некулоновскими взаимодействиями, то есть, чем хуже они совместимы, тем лучшим растворителем является данная ИЖ по отношению к произвольной НЖ.
2. Исследована межфазная граница ИЖ/НЖ. Установлено, что в её окрестности образуется двойной электрический слой, энергия которого тем выше, чем выше разница сродства катионов ИЖ и анионов ИЖ к нейтральным молекулам. Если эта разница велика, то толщина границы не зависит от сродства ИЖ к НЖ. Если ИЖ плохо совместима с НЖ, то толщина межфазной границы уменьшается с уменьшением разницы сродства катионов ИЖ и анионов ИЖ к нейтральным молекулам. Если же ИЖ и НЖ близки к смешиванию – толщина границы увеличивается.
3. Рассчитано поверхностное натяжение межфазной границы ИЖ/НЖ. Установлено, что оно уменьшается с увеличением совместимости ИЖ с НЖ, а также, с увеличением разницы сродства катионов ИЖ и анионов ИЖ к нейтральным молекулам, и может достигнуть нуля.
4. Показано, что если разница сродства катионов и анионов ИЖ к нейтральным молекулам выше некоторой пороговой величины, то в смеси ИЖ/НЖ возможно образование микрогетерогенной структуры. Эта пороговая величина тем больше, чем меньше совместимость ИЖ и НЖ. Данный результат получен как посредством определения поверхностного натяжения межфазной границы между ИЖ и НЖ, так и посредством

исследования устойчивости пространственно однородного состояния смеси ИЖ и НЖ к микрофазному расслоению с помощью приближения случайных фаз.

5. Показано, что мультиионы, заряженные одноимённо с сеткой ППГ типа швейцарского сыра, концентрируются исключительно в его порах. Этот эффект выражен тем сильнее, чем выше валентность мультиионов. Отношение концентраций мультиионов в порах и в сетке ППГ растёт также с увеличением радиуса пор и выходит на константу, когда этот радиус превышает один микрон. Значение этой константы увеличивается в среднем в 20 раз при увеличении валентности мультиионов на единицу.

Список публикаций по теме диссертации.

1. Aerov A.A., Khokhlov A.R., Potemkin I.I. Why Ionic Liquids Can Possess Extra Solvent Power // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. PP. 16205-16207.
2. Aerov A.A., Khokhlov A.R., Potemkin I.I. Interface between Ionic and Nonionic Liquids: Theoretical Study // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. PP. 3462-3468.
3. Aerov A.A., Khokhlov A.R., Potemkin I.I. Microphase Separation in a Mixture of Ionic and Nonionic Liquids // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. PP. 10189-10193.
4. Vasilevskaya V.V., Aerov A.A., Khokhlov A.R. ‘‘Swiss-cheese’’ polyelectrolyte gels as media with extremely inhomogeneous distribution of charged species // J. Chem. Phys. 2004. V.120. PP. 9321-9329.
5. Aerov A.A., Potemkin I.I , Khokhlov A.R. Interface of an Ionic Liquid and an ordinary nonionic solvent and Microphase Separation in the system. 2nd International Congress on Ionic Liquids (COIL-2), Yokohama, Japan, August 5 – 10, 2007, Book of Abstracts, P. 129.
6. Aerov A.A., Potemkin I.I., Khokhlov A.R. Phase Boundary of an ionic liquid and an ordinary nonionic solvent: theoretical study. International conference “Trends

in Nanoscience 2007", Irsee, Germany, February 24 – 28, 2007, Book of Abstracts, P-10.

7. Аэров А. А., Потёмкин И. И., ХохловА. Р. Теоретическое исследование межфазной границы между ионной жидкостью и обычным неионным растворителем. Четвёртая всероссийская Каргинская конференция. «Наука о полимерах 21-му веку», Москва, Россия, 29 января – 2 февраля 2007, Тезисы докладов, Т.3. С. 309.
8. Аэров А. А. «Ионные жидкости: почему они являются хорошими растворителями для различных веществ». Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам. «ЛОМОНОСОВ-2006», Москва, Россия, апрель 2006, Тезисы докладов, Т. 1. С. 161.
9. Aerov A. A., Vasilevskaya V. V., Khokhlov A. R. Polymer gels as a new type of microreactors. International conference "Modern trends in organoelement and polymer chemistry", Moscow, Russia, May 30 – June 4, Book of Abstracts, P1.
10. Vasilevskaya V. V., Aerov A. A., Khokhlov A. R. Swiss-cheese polyelectrolyte gels as new type of microreactors. "Europolymer Congress 2003", Stockholm, Sweden, June 23-27, 2003, Book of Abstracts.
11. Аэров А. А. «Полиэлектролитные гели типа швейцарского сыра в растворах мультивалентной соли и макроионов.» Конференция студентов и аспирантов, организованная Учебно-научным Центром по химии и физике полимеров и тонких органических плёнок. Тверь, Россия, 28 – 30 мая 2003, Тезисы докладов, С. 3.
12. Аэров А. А. «Полиэлектролитные гели типа швейцарского сыра в растворах мультивалентной соли и макроионов.» Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам. «ЛОМОНОСОВ-2006», Москва, Россия, апрель 2003, Тезисы докладов, Секция «Физика», С. 220.

13. Василевская В. В., Хохлов А. Р., Аэров А. А. «Полимерные гели типа швейцарского сыра как модель микрореакторов.» Всероссийская конференция "Современные проблемы химии высокомолекулярных соединений: высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе", Улан-Уде, Россия, 20 – 27 августа 2002, Тезисы докладов, С. 36.