

ТЕРМОХРОМИЗМ И ОПТИЧЕСКАЯ БИСТАБИЛЬНОСТЬ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Thermochromism of the transition-metals salt solutions containing low-molecular and high-molecular organic ligand components is examined. The energy parameters of the absorption optical bistability are estimated for these systems.

Нарастающее с температурой поглощение комплексов меди позволяет в водных растворах ее солей, облучаемых светом, добиваться возникновения фототермической неустойчивости и безрезонаторной оптической бистабильности на ее основе [1]. Термохромизм является результатом изменения состава и геометрии комплексов и зависит от типа комплексообразователя и лигандов, условий их диффузии [2]. Характеристики бистабильности существенно зависят также от тепло- и массопереноса в среде. Для создания планарных бистабильных устройств с заданной топологией предпочтительны твердые материалы или материалы, отдельные компоненты которых хорошо связываются с подложками. Таким компонентом термохромных систем рассматриваемого типа может быть полимерная лигандообразующая добавка.

В настоящей работе исследованы термохромные свойства растворов солей переходных металлов в органических средах, содержащих низкомолекулярные и высокомолекулярные лигандообразующие компоненты, и сделаны оценки достижимых в этих системах энергетических параметров абсорбционной оптической бистабильности.

В исследуемых композициях источником ионов служили соли Cu и Co, в качестве растворителя и полимерной лигандообразующей добавки использовались диметилсульфоксид (ДМСО), вода и поливиниловый спирт (ПВС). Измерения температурных изменений спектров поглощения и параметров бистабильности проводили в термостатированной кювете толщиной $d = 10^{-3}$ м на спектрофотометре Specord-M40 и с помощью аргонового лазера ЛГ-106М по схеме [1].

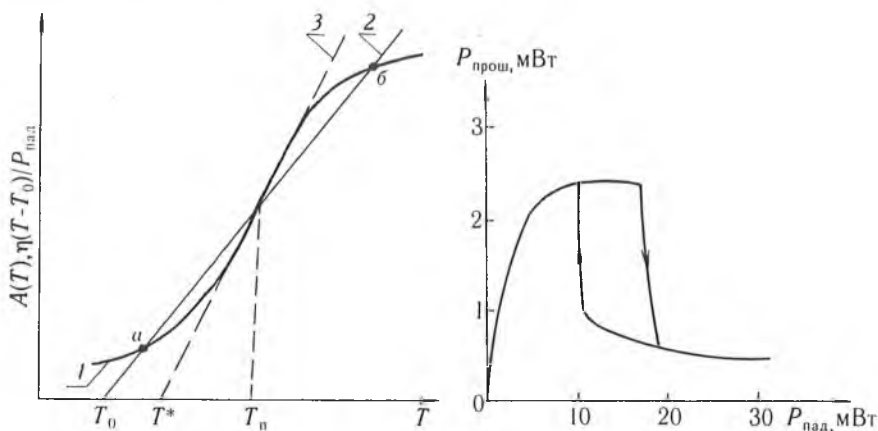


Рис. 1. Графическое решение уравнения теплового баланса

Рис. 3. Зависимость мощности прошедшего лазерного пучка ($\lambda = 514$ нм) от мощности падающего для раствора CuBr_2 в ДМСО + 10 % вес. ПВС,

$$cd = 0,016 \frac{\text{моль} \cdot \text{см}}{\text{л}}$$

Температурная зависимость коэффициента поглощения $A(T)$ термохромных растворов имеет обычно S-образную форму (рис. 1, кривая 1). Тепловая мощность, отводимая из освещаемой области, в простейшем случае считается прямо пропорциональной разности температур освещенной и неосвещенной зон. Тогда уравнение теплового баланса имеет вид:

$$A(T) = \frac{\eta}{P_{\text{пад}}} (T - T_0), \quad (1)$$

где $P_{\text{пад}}$ – мощность падающего оптического излучения, η – коэффициент теплопотерь, T – температура в зоне пятна, T_0 – температура термостатирования. Точки пересечения a и b кривой термохромизма 1 и прямой теплопотерь 2 (см. рис. 1) определяют устойчивые решения (1), соответствующие двум стационарным состояниям оптического поглощения системы. Бистабильность существует, если T_0 лежит левее T^* . Приближение T_0 к T^* позволяет снижать мощность, необходимую для переключения системы из одного состояния в другое вплоть до величины, сравнимой с амплитудой тепловых флуктуаций. Минимальная световая мощность, затрачиваемая на поддержание среды в бистабильном режиме, определяется наклоном касательной 3 в точке перегиба $T_{\text{п}}$ $A(T)$ (см. рис. 1). Поэтому значение dA/dT в точке перегиба можно рассматривать как величину, обратно пропорциональную рабочей световой мощности, т. е. как характеристику энергетической эффективности системы.

Комплексы Cu^{2+} создают наиболее сильный термохромизм в спектральном диапазоне 475–590 нм, тогда как комплексы Co^{2+} и Ni^{2+} – в диапазоне 550–690 нм.

Если общая концентрация комплексов c при изменении температуры остается постоянной, оптическую плотность образца можно представить в виде:

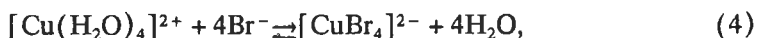
$$D(T) = cd \sum_i \epsilon_i c_i(T) = cd \varphi(T), \quad (2)$$

где c_i и ϵ_i – молярные доли комплексов с различными лигандными оболочками и коэффициенты их экстинкции, d – толщина слоя. Функция $\varphi(T)$ определяется температурной зависимостью распределения комплексов различного типа по концентрациям и коэффициентами их экстинкции. Соответствующее выражение для $A(T)$ имеет вид:

$$A(T) = 1 - 10^{-cd\varphi(T)}. \quad (3)$$

В качестве характеристики термохромизма естественно выбрать легковычисляемую для фиксированной концентрации c_0 и толщины d_0 функцию $A_0(T) = 1 - 10^{-c_0 d_0 \varphi(T)}$, пригодную для сопоставления экспериментальных результатов и при изменяющемся качественном составе лигандов.

Переход от водных растворов CuSO_4 и NaBr , термохромизм которых вызывается лигандным обменом по схеме



к раствору CuBr_2 в ДМСО для длины волны $\lambda = 514$ нм увеличивает крутизну $A_0(T)$ (рис. 2, a , b , кривые 1, 2). При этом роль лиганда, формирующего слабопоглощающие комплексы, преобладающие при низких температурах, очевидно, выполняет растворитель. Добавление ПВС до содержаний 15 % весовых несколько увеличивает крутизну кривых, а затем уменьшает ее до очень малых значений в чистом полимере (см. рис. 2, a , b , кривые 2, 3, 4). В растворе, содержащем ПВС, идет конкуренция между тремя лигандами: ионами Br^- , молекулами ДМСО и гидроксильными группами полимера. Комплексообразующая способность последних по сравнению с молекулами ДМСО, по-видимому, в большей степени зависит от температуры. Это проявляется в увеличении крутизны $A_0(T)$. Однако дальнейший рост содержания ПВС увеличивает вязкость раствора, что затрудняет лигандный обмен. Известно [3], что термохромизм водных растворов галогенидных солей Co^{2+} и Ni^{2+} обусловлен перестройкой октаэдрических аквакомплексов в тетраэдрические галогенидные комплексы. Однако эта перестройка происходит в области высоких температур и высоких концентраций ионов кобальта и никеля. Добавление водорастворимых органических растворителей, в том числе и ДМСО, приводит к более узкой температурной области изменения поглощения света, и при определенном соотношении ДМСО: H_2O удаётся

снизить концентрацию галогидных солей кобальта и никеля до сравнимых с концентрацией бромида меди в ДМСО + ПВС. Из двух комплексообразователей Co^{2+} обладает экстинкцией в 2–3 раза большей, чем Ni^{2+} , и представляет больший интерес. Кривые термохромизма водно-диметилсульфоксидных растворов CoCl_2 и CoBr_2 ($\lambda = 633 \text{ нм}$) имеют несколько меньшую крутизну по сравнению с рассматривавшимися выше (см. рис. 2, а, б, кривые 5, 6, 7). Добавление ПВС практически ее не изменяет. Точки перегиба при этом лежат в области существенно более высоких температур, наиболее высокая T_n наблюдается для раствора CoBr_2 (см. рис. 2, а, б, кривая 7).

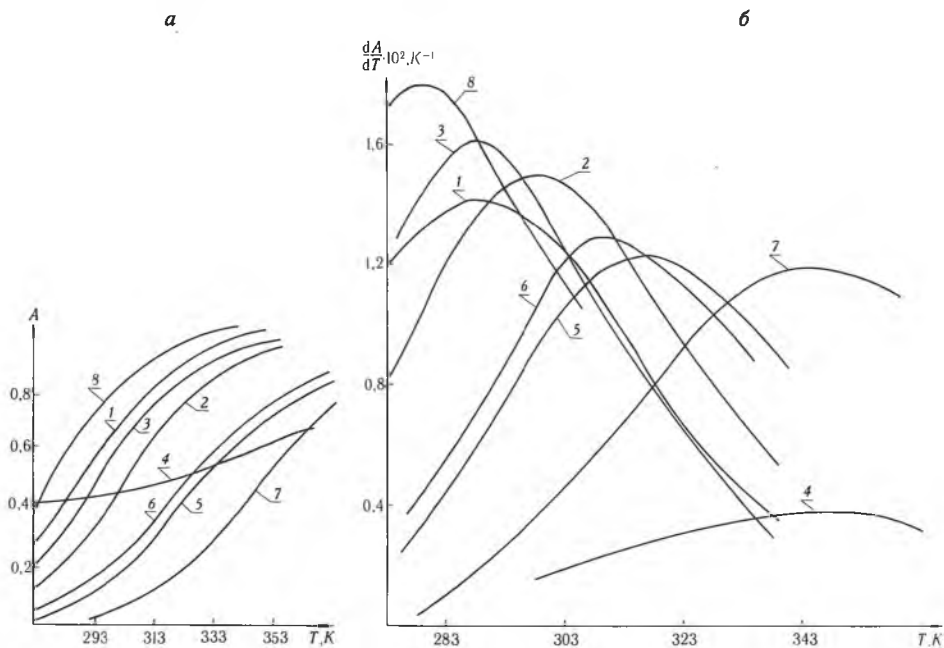


Рис. 2. Зависимости коэффициента поглощения от температуры (а) и их первые производные (б) для термохромных сред:

CuSO_4 и NaBr (мольное отношение 1:45) в H_2O (1); CuBr_2 в ДМСО (2); CuBr_2 в ДМСО + 15 % вес. ПВС (3); CoCl_2 в ДМСО и H_2O (объемное отношение 10:3) (5); CoCl_2 в ДМСО и H_2O (объемное отношение 10:3) + 8 % вес. ПВС (6); CoBr_2 в ДМСО и H_2O (объемное отношение 5:1) (7), $c_0 d_0 = 0,01 \frac{\text{моль} \cdot \text{см}}{\text{л}}$; CuBr_2 в ПВС (4); $cd = 0,04 \frac{\text{моль} \cdot \text{см}}{\text{л}}$; CuBr_2 в ДМСО + 10 % вес. ПВС (8); $cd = 0,016 \frac{\text{моль} \cdot \text{см}}{\text{л}}$

Как следует из выражения (3), кривую термохромизма $A(T)$ при произвольном cd можно выразить через $A_0(T)$:

$$A(T) = 1 - [1 - A_0(T)]^{\frac{cd}{c_0 d_0}}. \quad (5)$$

Дифференцируя (5), нетрудно показать, что при увеличении оптической плотности ($\frac{cd}{c_0 d_0} > 1$) T_n смещается в сторону более низких температур.

Кроме того, численный расчет, согласно (5), показывает, что с ростом cd увеличивается и крутизна в точке перегиба. С учетом этого раствора солей Co более перспективны, поскольку допускают значительное увеличение cd .

Численный расчет, сделанный согласно (5) для кривой 3 рис. 2, а, показывает, что при $\frac{cd}{c_0 d_0} \approx 0,8$ касательная к кривой $A(T)$ в T_n (прямая теплотерм) проходит через точку $T_0 = T^* = 273 \text{ К}$ (температура начала отвердевания солей с ПВС), при этом $\frac{dA}{dT}|_{T_n} = 0,015 \text{ К}^{-1}$. Соответственно, согласно (1),

$$\frac{P_{\text{пад}}}{\eta} = 67 \text{ К}.$$

Если считать область нагрева цилиндром с радиусом r_0 и длиной d ,

то без учета конвективных потерь $\eta = 4\pi dk / \ln(2d/r_0)$ [4]. Здесь k – коэффициент теплопроводности. Полагая $r_0 = 10^{-4}$ м, $d = 10^{-3}$ м и $k = 0,15$ Вт/(с. м) (теплопроводность органических жидкостей, близких по свойствам к ДМСО [5]), получим $P_{\text{пад}} = 4,2 \cdot 10^{-2}$ Вт.

Снижение рабочей толщины, необходимое для повышения плотности интеграции рабочих элементов бистабильных планарных устройств, сопряжено с ростом поддерживающей мощности. Минимальная толщина, не требующая увеличения мощности, ограничивается предельной концентрацией c_{max} и условием $c_{\text{max}}d_{\text{min}} = c_0d_0$. При этом c_{max} определяется либо растворимостью, либо выполнимостью равенства (2).

Условия, при которых реализуется режим бистабильности, лишь приближенно соответствуют модели, описываемой уравнением (1), однако результаты, полученные авторами работы [1], и наши результаты (рис. 3) хорошо совпадают со сделанными оценками. Существенное отличие заключается в том, что режим бистабильности достигается и тогда, когда температура термостатирования $T_0 > T^*$ (см. рис. 2, кривая 8). При этом линейные теплотери не могут привести к бистабильности и ее наличие свидетельствует об их нелинейном характере, которому способствует высокое начальное поглощение, усиливающее продольную неоднородность интенсивности. В режиме нелинейных теплотерь удается понизить поддерживающую мощность до $1,5 \cdot 10^{-2}$ Вт.

Характеристики исследованных термохромных систем на основе солей Cu, Co и Ni позволяют реализовать режим безрезонаторной абсорбционной бистабильности при взаимодействии с излучением в спектральном диапазоне 475 – 690 нм мощностью 50 Вт и менее. Полимерные лигандообразующие добавки в концентрациях до 15 % весовых не ухудшают характеристик бистабильности, а поддерживающая мощность может быть снижена при высоком начальном поглощении, приводящем к теплотериям существенно нелинейного характера.

Список литературы

1. Шафеев Г. А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1989. Т. 53. № 3. С. 563.
2. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. М., 1985.
3. Коттон Ф., Уилкинсон Д. ж. Современная неорганическая химия. Ч. 3. М., 1965.
4. Крейт Ф., Блэк У. Основы теплопередачи. М., 1983. С. 91.
5. Справочник по теплопроводности жидкостей и газов. М., 1990. С. 140.

Поступила в редакцию 01.03.93.

УДК 541.422.4:548

А. П. ЗАЖОГИН, А. И. СЕРАФИМОВИЧ, А. А. ЗАЖОГИН

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СТРУКТУРНЫХ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ БИДЕНТАТНО КООРДИНИРОВАННЫХ НИТРАТНЫХ ГРУПП ОТ РАССТОЯНИЯ УРАН-НИТРАТ В УРАНИЛНИТРАТАХ

The analytical expressions for the dependences between the distance «uranyl—oxygen» of nitrate groups have been determined. It has been demonstrated that splitting of vibrational frequencies $\Delta\nu_3$ of NO_3^- ion is growing as the distance between uranyl and nitrate groups decreases.

Исключительно важную роль в химии урана играют нитратные соли уранила благодаря своей способности избирательно извлекаться из водно-кислотных растворов рядом дешевых органических экстрагентов. Кроме чисто практического применения нитраты уранила представляют наиболее удобными модельными объектами для изучения взаимодействия между группой UO_2^{2+} и лигандами различными спектральными методами. Это удобство объясняется тем фактом, что все известные структуры нитратов уранила с отношением $\text{UO}_2^{2+} : \text{NO}_3^-$, равным 1:2, относятся к островному типу, что позволяет довольно легко замещать координационное окружение иона в широких пределах. Здесь следует