

Том 73, Номер 2

ISSN 0044-4537

Февраль 1999



# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор  
В.М. Грязнов

<http://www.maik.rssi.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

*Российская академия наук*

# **ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

том 73 № 2 1999 Февраль

Основан в 1930 г.  
Выходит 12 раз в год  
ISSN: 0044-4537

*Главный редактор*  
В.М. Грязнов

*Заместитель главного редактора*  
В.В. Громов

*Ответственный секретарь*  
Ю.А. Ершов

Международный консультативный совет:

А.Т. Бэлл (США), Ф. Вейнхольд (США),  
О. Гошински (Швеция), Ж.-А. Дальмон (Франция),  
Э. Дриоли (Италия), Е. Ковач (Швейцария),  
У.А. Стилл (США), Х. Стратман (Нидерланды),  
Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,  
М.Н. Варгафтик, В.В. Громов, В.М. Грязнов, В.А. Даванков,  
Ю.А. Ершов, В.М. Жулин, А.Д. Изотов, Е.М. Кузнецова, А.А. Лопаткин,  
В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторацк,  
А.Я. Розовский, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов,  
С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

*Зав. редакцией Н.М. Беленкина*

*Адрес редакции:* 103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова  
тел. 916-20-67

Москва  
Издательство "Наука"  
Международная академическая  
издательская компания "Наука"



# СОДЕРЖАНИЕ

Том 73, номер 2, 1999

---

Предисловие 197

---

## НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕЛИНЕЙНЫХ ДИССИПАТИВНЫХ СИСТЕМАХ

- Вейвлет-анализ в приложении к исследованию природы запредельного тока в электрохимической системе с катионообменной мембраной  
*Е. Ю. Будников, А. В. Максимычев, А. В. Колюбин, В. Г. Меркин, С. Ф. Тимашев* 198
- Определение фрактальной размерности на основе анализа изображений  
*М. Ю. Яблоков* 214
- Самоорганизация наночастиц палладия при формировании металл-полимерных покрытий  
*М. Ю. Яблоков, С. А. Завьялов, Е. С. Оболонкова* 219
- Фликкер-шум в химической кинетике (микроскопическая кинетика и флуктуации в стационарных химических процессах)  
*В. Л. Клочихин, С. Г. Лакеев, С. Ф. Тимашев* 224
- Фрактальный дробовой шум в химической кинетике  
*А. А. Бельй, С. Ф. Тимашев* 232
- О природе фликкер-шума в динамике солнечно-земных процессов  
*И. Г. Костюченко, С. Ф. Тимашев* 235
- Макрокинетика диффузионно-контролируемых процессов  
*В. А. Каминский, А. Б. Рабинович, М. В. Егоров* 245
- 

## ФОТОХИМИЯ

- Особенности фотоиндуцированной генерации синглетного кислорода в присутствии порфирин-хлориновых димеров и их металлокомплексов  
*А. Ф. Миронов, Ю. И. Кирюхин, А. Б. Соловьева, Н. Н. Глаголев, Е. А. Левинсон, М. Л. Королькова* 253
- Причины снижения световыхода пластмассовых сцинтилляторов в интенсивном поле ионизирующего излучения  
*Н. М. Сурин, В. В. Некрасов, А. А. Кузнецов* 256
- 

## СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР

- Нанокластеры металлов и полупроводников в полимерных матрицах: синтез, структура и физико-химические свойства  
*Л. И. Трахтенберг, Г. Н. Герасимов, Е. И. Григорьев* 264
- Исследование продуктов гидролиза  $Ti(OBu)_4$  методом малоуглового рентгеновского рассеяния  
*А. Н. Озерин, Е. Ю. Шарипов, Л. А. Озерина, Н. В. Голубко, М. И. Яновская* 277
- О возможностях исследования трековых мембран методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля  
*Е. Н. Васина, В. Д. Скирда, В. И. Волков, А. Н. Нечаев, Б. В. Мчедlishvili* 285
- Особенности строения и сенсорные свойства тонких пленок  $SnO_2$  и их взаимодействие с Pd по данным мессбауэровской спектроскопии  
*Ф. Х. Чибирова, Э. Е. Гутман* 292
- Органическое вещество шунгита и его физико-химическая активность в полимерных композитах  
*А. Б. Соловьева, Н. Н. Рожкова, Н. Н. Глаголев, Н. Л. Зайченко, С. Ф. Тимашев* 299
-

## **СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМ**

- Модифицированная ячеечная теория флюидов  
*Ю. К. Товбин, М. М. Сенявин, Л. К. Жидкова* 304
- Поли-N-винилкапролакта-м-гидратный комплекс как модельный детектор  
для определения состояния водно-солевых систем  
*Ю. Э. Кириш, Н. А. Янкуль, Ю. М. Попков, С. Ф. Тимашев* 313
- 

## **КВАНТОВАЯ ХИМИЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

- Полуэмпирический метод расчета электронной структуры молекул  
с учетом парной корреляции электронов  
*А. М. Токмачев, А. Л. Чугреев* 320
- Поверхности потенциальной энергии реакции переноса водорода в молекулярном кристалле  
*В. А. Тихомиров, А. В. Судаков, М. В. Базилевский, Л. И. Трахтенберг* 332
- Эффекты электронной поляризации в молекулярных веществах  
(вода, пленки твердого фуллера  $C_{60}$  и полиацетилен)  
*И. А. Мисуркин, С. В. Титов* 338
- Влияние давления и температуры на скорость твердофазной полимеризации  
*Л. И. Трахтенберг, Э. Н. Телешов, Г. Н. Герасимов* 343
- 

## **ДИНАМИКА АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ**

- Качественная теория элементарного акта реакции в релаксирующих растворителях  
*А. М. Бережковский, Ю. А. Дьяков, В. Ю. Зицерман* 349
- Метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля в исследованиях  
физико-химических процессов в молекулярных системах  
*В. Д. Скирда, В. И. Волков* 362
- 

## **АЭРОЗОЛИ**

- Радиоактивные аэрозоли Чернобыльского генезиса  
*А. К. Будыка, Б. И. Огородников* 375
- 
-

# Contents

---

---

## Vol. 73, No. 2, 1999

Simultaneous English language translation of the journal is available from МАИК "Hayka/Interperiodica" (Russia). *Russian Journal of Physical Chemistry* ISSN 0036-0244.

---

---

Introduction 197

---

### NONEQUILIBRIUM PROCESSES IN NONLINEAR DISSIPATIVE SYSTEMS

- Wavelet-Analysis Applied to the Study of the Nature of a Boundary Current in an Electrochemical System with a Cation-Exchange Membrane  
*E. Yu. Budnikov, A. V. Maksimychev, A. V. Kolyubin, V. G. Merkin, and S. F. Timashev* 198
- Fractal Dimension Determination Based on Image Analysis  
*M. Yu. Yablokov* 214
- Self-organization of Palladium Nanoparticles in Formation of Metal-Polymer Coatings  
*M. Yu. Yablokov, S. A. Zav'yalov, and E. S. Obolonkova* 219
- Flicker-Noise in Chemical Kinetics (Macroscopic Kinetics and Fluctuations in Stationary Chemical Processes)  
*V. L. Klochikhin, S. G. Lakeev, and S. F. Timashev* 224
- Fractal Fluctuation Noise in Chemical Kinetics  
*A. A. Belyi and S. F. Timashev* 232
- The Flicker Effect Nature in the Dynamics of Solar-Terrestrial Processes  
*I. G. Kostyuchenko and S. F. Timashev* 235
- Macrokinetics of Diffusion-Controlled Processes  
*V. A. Kaminskii, A. B. Rabinovich, and M. V. Egorov* 245
- 

### PHOTOCHEMISTRY

- Peculiarities of Photoinduced Singlet Oxygen Generation in the Presence of Porphyrin-Khlorin Dimers and Their Metal Complexes  
*A. F. Mironov, Yu. I. Kiryukhin, A. B. Solov'eva, N. N. Glagolev, E. A. Levinson, and M. L. Korol'kova* 253
- Causes of a Decrease in the Light Output of Plastic Scintillators under the Action of an Intense Ionizing Radiation  
*N. M. Surin, V. V. Nekrasov, and A. A. Kuznetsov* 256
- 

### STRUCTURE AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURES

- Nanoclusters of Metals and Semiconductors in Polymeric matrices: Synthesis, Structure, and Physicochemical Properties  
*L. I. Trakhtenberg, G. N. Gerasimov, and E. I. Grigor'ev* 264
- A Study of the Products of Hydrolysis of  $Ti(OBu)_4$  by Small Angle X-Ray Scattering  
*A. N. Ozerin, E. Yu. Sharipov, L. A. Ozerina, N. V. Golubko, and M. I. Yanovskaya* 277
- On the Possibility of Studying Track Membranes by the Method of NMR with Pulsed Magnetic Field Gradient  
*E. N. Vasina, V. D. Skirda, V. I. Volkov, A. N. Nechaev, and B. V. Mchedlishvili* 285
- A Mössbauer Study of the Structural Characteristics and Sensor Properties of Thin  $SnO_2$  Films and Their Interaction with Pd  
*F. Kh. Chibirova and E. E. Gutman* 292
- Organic Substance of Schungite and Its Physicochemical Activity in Polymeric Composites  
*A. B. Solov'eva, N. N. Rozhkova, N. N. Glagolev, N. L. Zaichenko, and S. F. Timashev* 299
-

## PROPERTIES OF LIQUID-PHASE SYSTEMS

Modified Cell Theory of Fluids

*Yu. K. Tovbin, M. M. Senyavin, and L. K. Zhidkova*

304

Poly-N-vinylcaprolactam Hydrate Complex as a Model Detector  
for Determination of the State of Water-Salt Systems

*Yu. E. Kirsh, N. A. Yanyul, Yu. M. Popkov, and S. F. Timashev*

313

---

## QUANTUM CHEMISTRY AND THEORETICAL PROBLEMS OF COMPLEX SYSTEMS

Semiempirical Electron Pair Correlation Method for Calculation of the Electronic Structure of Molecules

*A. M. Tokmachev and A. L. Chugreev*

320

Potential Energy Surfaces of Hydrogen Transfer in a Molecular Crystal

*V. A. Tikhomirov, A. V. Sudakov, M. V. Bazilevskii, and L. I. Trakhtenberg*

332

Effects of Electronic Polarization in the Molecular Substances  
(Water, Films of Solid Fullerene C<sub>60</sub>, and Polyacetylene)

*I. A. Misurkin and S. V. Titov*

338

Effect of Pressure and Temperature on the Rate of Solid-Phase Polymerization

*L. I. Trakhtenberg, E. N. Teleshov, and G. N. Gerasimov*

343

---

## DYNAMICS OF ATOM-MOLECULAR SYSTEMS

Qualitative Theory of an Elementary Reaction Event in Relaxing Solvents

*A. M. Berezhkovskii, Yu. A. D'yakov, and V. Yu. Zitserman*

349

NMR with Magnetic Field Gradient in Studies of Physicochemical Processes in Molecular Systems

*V. D. Skirda and V. I. Volkov*

362

---

## AEROSOLS

Radioactive Aerosols of the Chernobyl Genesis

*A. K. Budyka and B. I. Ogorodnikov*

375

---

---



Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова – одно из старейших исследовательских учреждений России – был организован в октябре 1918 года. Главной его задачей в первые годы было научное обеспечение создаваемой химической индустрии в условиях острого дефицита ресурсов и квалифицированных кадров. Уже в 30-е–40-е годы в Институте начали складываться крупные научные школы, получившие впоследствии мировое признание. Это школы А.Н. Фрумкина, М.И. Темкина, Г.К. Борскова, Я.М. Колотыркина, Н.А. Фукса, И.В. Петрянова-Соколова, В.А. Каргина, С.С. Медведева, А.Н. Праведникова, К.А. Кочешкова, Н.Н. Туницкого, М.Г. Слинько, Х.С. Багдасарьяна. Институт стал авторитетным центром физико-химической науки в стране.

На основе лабораторий Института возникли многочисленные научно-исследовательские организации, в том числе Биохимический институт Наркомздрава (1920 г.), Центральный институт сахарной промышленности (1927 г.), Институт торфа (1928 г.), Научно-исследовательский институт пластмасс (1931 г.), Всесоюзный институт искусственного волокна (1931 г.), Государственный институт азотной промышленности (1931 г.), Электрохиммет (1936 г.), НИИТЭХИМ (1958 г.), Институт электрохимии АН СССР (1958 г.), Институт катализа СО АН СССР (1963 г.).

В Карповском институте и его филиале (г. Обнинск Калужской обл.) зародились в разные годы, а затем успешно развивались многие новые направления в химии и химической технологии – электрохимия и коррозия металлов и сплавов, аэрозольные технологии на основе фильтрующих материалов ФП – фильтров Петрянова, химическая кинетика и катализ с исследованием важнейших химических процессов, теоретические основы химической технологии, структура и свойства полимерных материалов и композитов, радиационная химия, химия высоких энергий, строение вещества и квантово-химические расчеты слож-

ных химических систем, физикохимия мембранного разделения. Филиал Института имеет исследовательский атомный реактор ВВР-ц и оборудование для различных видов излучений, что позволило создать промышленное производство радиофармпрепаратов, а также производство ряда новых материалов (пенополиэтилен, полимерные мембраны, легированный кремний и др.).

Долгие годы НИФХИ им. Л.Я. Карпова являлся головной организацией, осуществляющей координацию всех поисковых исследований в химической отрасли нашей страны. В настоящее время Институт и Обнинский филиал осуществляют комплексные разработки важнейших научно-технических проблем в интересах различных отраслей народного хозяйства (химической, электротехнической и электронной промышленности, медицины и здравоохранения, сельского хозяйства и агропромышленного комплекса, приборостроения), а также исследования с целью экологического обеспечения развития индустрии.

Представляемые в данном выпуске “Журнала физической химии” статьи отражают некоторые из направлений фундаментальных исследований, проводимых в Институте. Публикуемые работы относятся как к традиционной для института проблематике (молекулярная динамика и кинетика химических превращений, фотохимия, аэрозоли, материаловедение), так и к новым для нас направлениям физико-химической науки – динамике нелинейных физико-химических и природных систем, функциональной активности наноструктур, физикохимии водных сред.

Решение о подготовке такого номера было принято Редакционной коллегией “Журнала физической химии” в связи с 80-летием нашего Института. Я очень признателен Редколлегии за это.

Генеральный директор ГНЦ РФ  
“НИФХИ им. Л.Я. Карпова”  
профессор А.П. Симонов

**НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ  
В НЕЛИНЕЙНЫХ ДИССИПАТИВНЫХ СИСТЕМАХ**

УДК 541.13

**ВЕЙВЛЕТ-АНАЛИЗ В ПРИЛОЖЕНИИ К ИССЛЕДОВАНИЮ  
ПРИРОДЫ ЗАПРЕДЕЛЬНОГО ТОКА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ  
СИСТЕМЕ С КАТИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ**

© 1999 г. **Е. Ю. Будников\***, **А. В. Максимычев\***,  
**А. В. Колубин\***, **В. Г. Меркин\*\***, **С. Ф. Тимашев\***

*\*Государственный научный центр Российской Федерации*

*“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва*

*\*\*Московский физико-технический институт*

Исследование флуктуаций мембранного потенциала в электродиализной системе с катионообменной мембраной использовано для изучения механизма переноса зарядов при плотности тока выше предельной. Спектральные свойства флуктуаций исследованы методами Фурье и вейвлет-анализа. Обнаружено изменение вида спектра мощности флуктуаций от линейчатого при малой плотности тока к гладкому типа  $1/f^n$  при плотности тока, превышающей на порядок предельную величину. Предложена модель развития конвективной неустойчивости в обедненном носителями заряда  $\delta_N$ -слое Нернста. Получены количественные оценки, подтверждающие возможность развития конвекции при плотности тока, равной предельной диффузионной. Приведены оценочные значения ряда параметров, характеризующих динамику и пространственную организацию конвективных потоков. Обсуждено изменение динамики конвективного движения от упорядоченного квазипериодического к стохастическому при увеличении плотности тока в системе. На основании рассмотренного механизма получены количественные оценки активного сопротивления электромембранной системы при различных режимах переноса.

В электродиализных процессах деминерализации разбавленных растворов электролитов с применением электромембранных систем (ЭМС) хорошо известен феномен “критического состояния” [1]. Он проявляется в достижении плотностью протекающего тока предельного значения, когда увеличение прикладываемой электрической мощности приводит лишь к увеличению падения потенциала на мембране, что означает предельный рост электрического сопротивления. В этом состоянии плотность тока лимитируется процессом молекулярной диффузии ионов и объема раствора к поверхности мембраны через обедненный носителями  $\delta_N$ -слой Нернста. Достигаемая при этом плотность тока  $j_{ld}$  получила название предельной диффузионной плотности тока.

При увеличении прикладываемого к ЭМС напряжения выделяемая на мембране электрическая мощность возрастает и происходит переход в закритическое состояние, для которого характерно увеличение падения потенциала  $V$  на мембране по степенному закону  $V \sim j^p$  ( $p \sim 1/2-1/3$ ). При более высоких плотностях тока наблюдается примерная пропорциональность плотности тока и мембранного потенциала. Общепринятых представлений о механизме переноса, обуславливающим возрастание тока при плотности выше  $j_{ld}$ , в настоящее время не существует. Наблюдаемое возрастание тока может быть связано с увеличе-

нием подвижности носителей заряда по сравнению с соответствующим значением в докритическом состоянии и/или ростом их концентрации вследствие развития токовых или гидродинамических неустойчивостей в  $\delta_N$ -слое Нернста, либо гетеролитической диссоциации молекул воды. Последний процесс, будучи каталитическим и потенциалзависимым [1, 2], реализуется при предельных режимах и приводит к нелинейности вольт-амперных характеристик (ВАХ), однако проявляется в большей степени для систем с анионообменными мембранами уже при небольшом превышении плотности тока над  $j_{ld}$ .

Согласно [3, 4], токовые неустойчивости при плотности тока  $j_{ld}$  связаны с нарушением электронеутральности и образованием протяженной диффузной части двойного слоя у поверхности мембраны. Вывод о возможности токовой неустойчивости [3] сделан на основании решения стационарного уравнения электродиффузии, однако результаты расчетов указывают на возможность лишь слабого увеличения плотности тока в критическом состоянии при увеличении падения потенциала на мембране и не объясняют переход к области  $j > j_{ld}$  даже качественно. Поэтому более естественно связать запредельный рост тока с конвективной неустойчивостью  $\delta_N$ -слоя Нернста, индуцированной тепловыделением. На наличие гидродинамических неустойчивостей вблизи по-

верхности ионообменной мембраны указывают данные по измерению светорассеяния при предельных токах в ЭМС [5]. Резкое увеличение светорассеяния при  $j > j_{ld}$  связывается в работе [5] с развитием турбулентных пульсаций в прилегающем к катионообменной мембране слое Нернста, причем спектр интенсивности светорассеяния обнаруживает характерную для фликкер-шума частотную зависимость [5]. Наиболее информативным может оказаться сопоставление данных по флуктуации светорассеяния с результатами непосредственного изучения электрических флуктуаций в ЭМС.

Проведенные ранее [6–8] исследования флуктуаций мембранного потенциала  $V$  в ЭМС при протекании постоянного тока показали, что спектральная плотность  $S_V(f)$  ( $f$  – частота), представляющая собой Фурье-образ регистрируемого в эксперименте временного ряда  $V(t)$  ( $t$  – время), имеет характерную “фликкер-шумовую” зависимость вида  $S_V(f) \sim f^{-n}$ , где  $n \sim 1-2$ . Было обнаружено, что спектр шума существенно зависит от величины тока, типа ионообменных мембран, природы переносимых ионов, вязкости раствора электролита [7, 8].

Анализ низкочастотных электрических шумов в ЭМС и в других электрохимических системах в настоящее время практически не используется для получения информации о динамике протекающих процессов. Одной из основных причин этого является недостаточная разработанность теоретических моделей, пригодных для интерпретации получаемых экспериментальных данных. Однако результаты, полученные в последние годы в исследовании явления “самоорганизованной критичности” [9], и новые подходы к анализу нелинейной динамики диссипативных систем в рамках концепции “фликкер-шумовой спектроскопии” [10, 11] составляют основу для количественной интерпретации информации о состоянии и эволюции сложных систем, получаемой из флуктуационных измерений. Кроме того, развитие новых спектральных методов (в частности, вейвлет-анализа) значительно расширяет инструментальные возможности обработки сложных сигналов [12, 13].

Вейвлет-анализ состоит в разложении временной зависимости сигнала в ряд по базису солитоноподобных функций, хорошо локализованных как во времени, так и в частотном пространстве. Традиционно применяемый при исследовании шумов Фурье-анализ хорошо приспособлен для описания стационарных процессов, характеризующихся гладкими функциями. Однако изучение механизма возникновения флуктуаций в реальных системах требует исследования поведения сигнала с различным временным разрешением, выделения и классификации особых точек сигнала,

изучения динамики изменения характеристик нестационарных сигналов. В качестве функций, образующих ортонормированный базис, может использоваться широкий набор вейвлетов, отличающихся по своей способности проявлять те или иные особенности анализируемого временного ряда [12]. Использование в качестве базиса локализованных функций, в отличие от Фурье-разложения, позволяет исследовать локальные характеристики сигнала, например, локальные спектры энергии [12] или перераспределение энергии сигнала на различных временных масштабах.

Целью данной работы является исследование механизма электромассопереноса в предельной области токов на основании изучения флуктуаций мембранного потенциала, возникающих в гальваностатическом режиме в системе с катионообменной мембраной и получение количественных характеристик процесса.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБРАБОТКИ ДАННЫХ

Для регистрации электрических шумов в ЭМС применяли описанную ранее четырехкамерную электродиализную ячейку без принудительного перемешивания раствора [8]. Каждая из камер представляет собой стеклянный цилиндр длиной 25 мм с внутренним диаметром 15 мм. Измерительные камеры отделялись от анодной и катодной камер ультрафильтрационными мембранами во избежание загрязнения исследуемой системы продуктами электродных реакций. Ячейку заполняли раствором NaCl с концентрацией от 10 до 100 мМ. Растворы готовили с использованием дважды дистиллированной воды и реактивов марки “ч. д. а.”.

Исследуемая мембрана толщиной 55 мкм располагалась вертикально и разделяла две внутренние камеры, снабженные измерительными Ag/AgCl-электродами. Мембрана изготовлена из ароматического полиамида и характеризуется статической ионообменной емкостью 1.3 мг-экв/г [14]. Апертуру мембраны варьировали от 1 до 6 мм; ВАХ мембран изучались в гальванодинамическом режиме, задаваемом потенциалом ПИ-50. Обычная скорость развертки составляла 1 мкА/с. Для регистрации ВАХ применяли двухкоординатный самописец. Все измерения выполнены при температуре 295 К.

При исследовании шумов поляризующие электроды из графита присоединялись к специально изготовленному стабилизированному источнику, снабженному высокоомным потенциометром для регулирования величины протекающего тока. Падение потенциала на мембране  $V$ , регистрируемое Ag/AgCl-электродами, подавалось на один из входов дифференциального усилителя посто-

янного тока с входным сопротивлением 1 МОм. На другой вход усилителя подавалось опорное напряжение, которое позволяло компенсировать постоянную составляющую измеряемой разности потенциалов. С выхода усилителя сигнал поступал на АЦП и записывался в кодах ASCII на жесткий диск ЭВМ в виде временного ряда  $V(t)$  длиной от 500 до 16000 отсчетов. Частоту регистрации варьировали в диапазоне от 1 Гц до 10 кГц.

Фурье-спектр зарегистрированного временного ряда получали с помощью специального пакета программ статистической обработки данных. Вейвлетное разложение сигнала  $V(t)$  по выбранному базису осуществляется сверткой сигнала с анализирующей функцией  $\varphi(t)$ , при этом полнота базиса достигается путем включения сдвигек  $\varphi(t)$  по оси времени и изменения ее масштаба:

$$W_V(a, b) = |a|^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} V(t) \varphi\left(\frac{t-b}{a}\right) dt, \quad (1)$$

где  $W_V(a, b)$  – вейвлетный коэффициент,  $a$  – масштабный коэффициент,  $b$  – параметр сдвига. В результате получается трехмерный массив коэффициентов разложения  $W_V$ , зависящих от параметров  $a$  и  $b$ . Энергетические характеристики сигнала получают путем свертки квадрата амплитуды сигнала  $V^2(t)$  и  $\varphi(t)$  согласно (1). В качестве базисных функций  $\varphi(t)$  использованы так называемый МНАТ-вейвлет, основу которого составляет вторая производная функции Гаусса

$$\varphi(t) = (1 - t^2) \exp(-t^2/2), \quad (2)$$

а также вейвлет Морле

$$\varphi_{k_0}(t) = \exp(ik_0 t) \exp(-t^2/2), \quad (3)$$

где  $k_0$  – параметр разложения, имеющий смысл характерной частоты.

Величину  $b$ , характеризующую определенный момент времени в течение исследуемого процесса, принято откладывать по горизонтальной оси, масштабный фактор  $a$  откладывается по вертикальной оси, величина коэффициента  $W_V$ , откладываемого по третьей оси, передается оттенками серого тона (в данной работе использовано 14 оттенков). Отметим, что зависимость  $W_V(b)_a$  характеризует временную последовательность событий, тогда как зависимость  $W_V(a)_b$  может быть поставлена в соответствие частотная зависимость коэффициентов разложения. Локальные экстремумы коэффициентов  $W_V$  принято соединять линиями, которые образуют так называемый скелетон, форма которого характеризует свойства самоподобия сигнала [12].

При прямом вычислении свертки (1) время счета пропорционально  $N^3$  ( $N$  – длина ряда). Нами разработан оригинальный алгоритм вычисления

вейвлетных коэффициентов с применением быстрого преобразования Фурье; при использовании этого алгоритма время обработки данных пропорционально  $N^2 \ln N$ . Серьезной технической проблемой является необходимость хранения большого объема информации, поскольку число коэффициентов вейвлетного разложения пропорционально  $N^2$ . Для уменьшения объема сохраняемых результатов нами используется отбор коэффициентов по значимости с помощью критерия Фишера.

В данной работе фрактальная хаусдорфова размерность  $d$  временного ряда анализируемого сигнала  $V(t)$  определяется измерением длины кривой  $V(t)$  путем наложения мерного отрезка заданной длины. Длина измеряющего отрезка варьируется и строится зависимость измеряемой длины от длины измеряющего отрезка. Линейный характер этой зависимости в двойных логарифмических координатах с тангенсом угла наклона  $\gamma$  указывает на постоянство фрактальной размерности кривой  $V(t)$  для всех масштабов. В нашем случае, когда  $1 < d < 2$ , а размерность мерного отрезка равна единице, определяемая фрактальная размерность  $d = 1 - \gamma$  ( $\gamma < 0$ ).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Типичная вольт-амперная характеристика электрохимической системы с катионообменной мембраной приведена на рис. 1. Область 1 представляет собой омический допредельный участок, область 2 – предельное состояние, 3 – ближняя запредельная область, для которой характерна зависимость дифференциального сопротивления  $R = dV/dj$  от величины протекающего тока ( $V \sim j^{1/2}$ ), 4 – дальняя запредельная область, в которой активное сопротивление ЭМС можно в первом приближении считать постоянной величиной. Омическое сопротивление ЭМС на участке 4 обычно оказывается в 2–3 раза выше, чем в докритической области 1 (рис. 1).

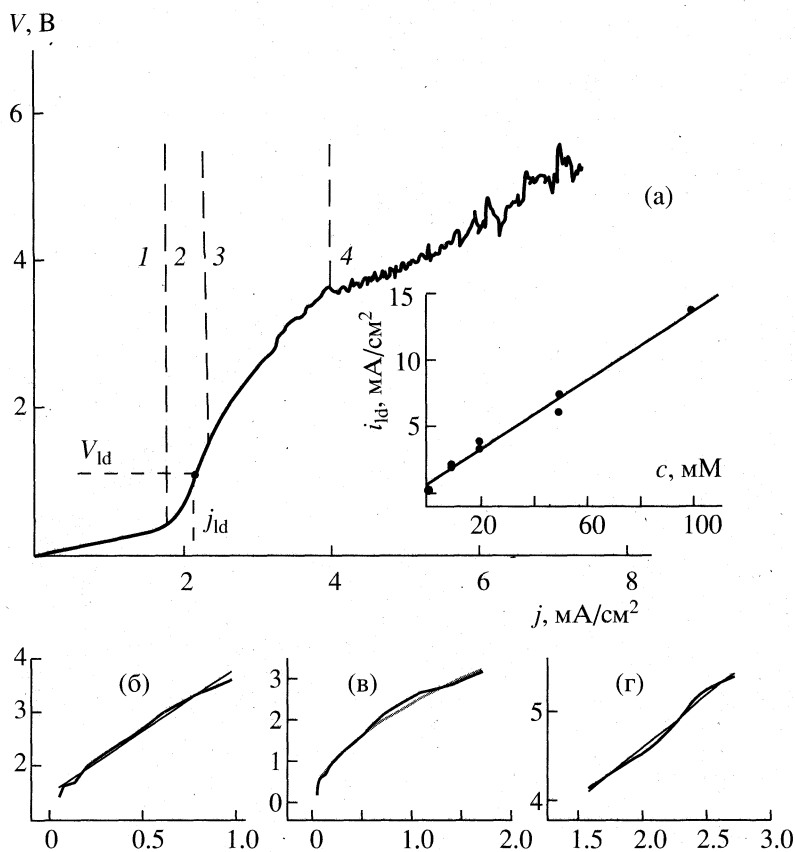
В предварительных экспериментах было установлено, что величина предельного диффузионного тока в исследуемой системе с катионообменной мембраной примерно пропорциональна площади исследуемой мембраны, так что в пределах погрешности 10% плотность тока  $j_{ld}$  не зависит от апертуры. Это позволяет считать, что краевые эффекты не существенны для проводимых электрических измерений.

Зависимость  $j_{ld}$  от концентрации электролита (рис. 1) с достаточной точностью описывается приближенным выражением

$$j_{ld} = cDF/h(\xi^* - \xi), \quad (4)$$

где  $c$  – концентрация раствора электролита,  $D$  – коэффициент диффузии ионов в растворе,  $F$  – число Фарадея,  $h$  – толщина  $\delta_N$ -слоя Нернста,  $\xi^*$  и  $\xi$  – числа переноса катионов в фазе мембраны и в





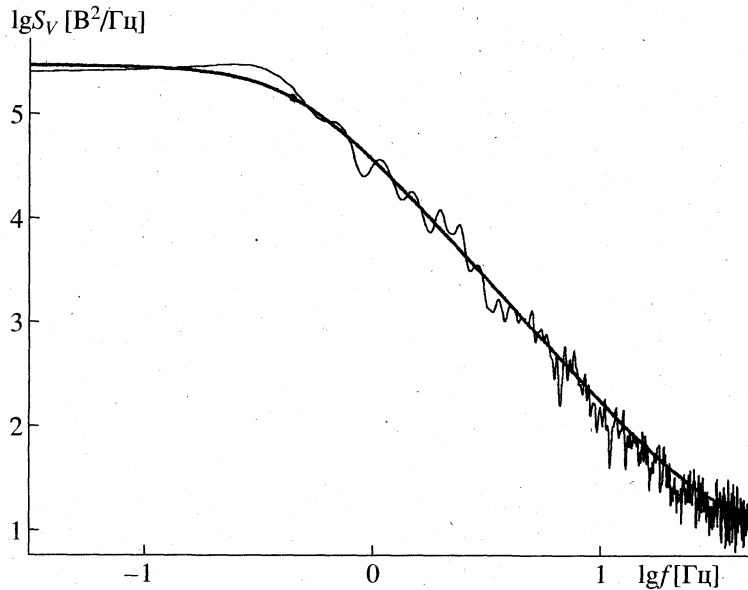
**Рис. 1.** Зависимость мембранной разности потенциалов ( $V$ ) от плотности тока ( $j$ ) для катионообменной мембраны диаметром 1.1 мм, помещенной в 10 мМ раствор NaCl. Указаны области допредельного состояния (1), предельного состояния (2), “близкого запредельного” состояния (3), “далекого запредельного” состояния (4) мембранной системы. Отмечены величины, характеризующие предельное состояние системы – плотность тока ( $j_{ld} = 2.1 \text{ mA/cm}^2$ ), мембранная разность потенциалов ( $V_{ld} = 1.1 \text{ В}$ ). Вставка (а): зависимость плотности предельного диффузионного тока ( $j_{ld}$ ) от концентрации NaCl. Вставки (б), (в) и (г): сопоставление экспериментальных зависимостей (жирные линии) и расчетных (тонкие линии) для участков вольт-амперной характеристики 1, 3 и 4 соответственно; (б): по оси абсцисс отложена величина  $j/j_{ld}$ , по оси ординат отложена мембранная разность потенциалов  $V$ , для аппроксимации экспериментальной зависимости использована линейная функция; (в): абсцисса  $-(j - j_{ld})/j_{ld}$ , ордината  $(V - V_{ld})$ , экспериментальная зависимость аппроксимируется выражением  $V = x^{1/2} + 0.8$ ; (г): абсцисса  $-(j - j_{ld})/j_{ld}$ , ордината  $-V$ ; сглаженная экспериментальная зависимость аппроксимируется линейной функцией.

растворе соответственно. Примерная пропорциональность между величинами  $j_{ld}$  и  $c$  указывает на постоянство толщины обедненного носителями  $\delta_N$ -слоя Нернста в растворах различной концентрации. Из соотношения (4) для размера  $h$  получена оценка  $h \approx 8 \times 10^{-3} \text{ см}$  [8].

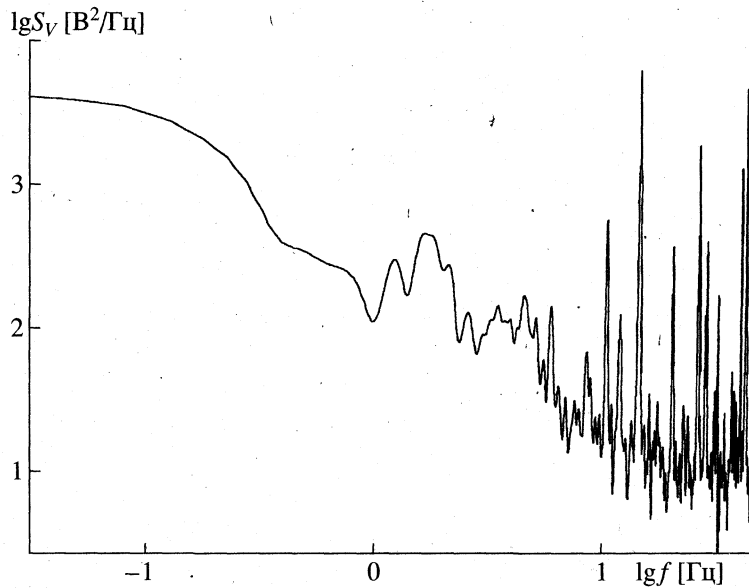
Спектральная плотность  $S_V(f)$  флуктуаций мембранного потенциала в двойных логарифмических координатах в диапазоне частот от 0.04 до 50 Гц при высокой плотности тока ( $j \sim 7j_{ld}$ ) представлена на рис. 2. Особенности спектров, получаемых в этих условиях, является выполаживание спектров как в области высоких, так и низких частот. Зависимость  $S_V(f)$  может быть аппроксимирована выражением [11]

$$S_V(f) = A/(f_0^n + f^n) + S_0, \quad (5)$$

где  $A = 4.8 \times 10^6 \text{ мВ}^2/\text{Гц}$ ,  $f_0 = 0.44 \text{ Гц}$ ,  $n = 2.4$ ,  $S_0 = 10 \text{ мВ}^2/\text{Гц}$ . Величина  $A$  играет роль нормировочного параметра. Вырождение зависимости  $S_V(f)$  в белый шум при высоких частотах обусловлено, по-видимому, тем, что уровень флуктуаций мембранной системы становится меньше уровня собственного шума измерительной цепи, который определяется свойствами АЦП и величина которого  $S_0$  была измерена в специальных экспериментах. В рамках феноменологического подхода к анализу флуктуаций в нелинейных динамических системах [10] величина  $f_0$  имеет смысл граничной частоты, ниже которой, т.е. на временах более  $\sim 2 \text{ с}$ , последовательность флуктуаций измеряемой переменной становится некоррелированной [10].



**Рис. 2.** Спектральная плотность флуктуаций мембранного потенциала, измеренная для мембраны диаметром 1 мм в 10 мМ растворе NaCl с частотой дискретизации 100 Гц при плотности тока, превышающей предельную в 7 раз. Гладкая кривая – аппроксимация спектра соотношением (5) с параметрами  $A = 4.8 \times 10^6 \text{ мВ}^2/\text{Гц}$ ,  $f_0 = 0.44 \text{ Гц}$ ,  $n = 2.4$ ,  $S_0 = 10 \text{ мВ}^2/\text{Гц}$ .

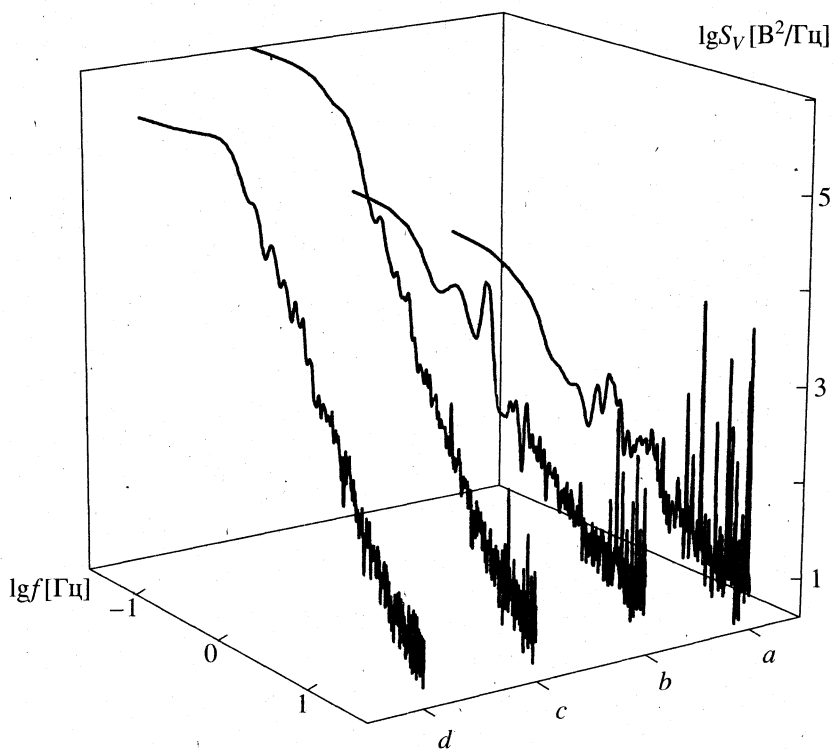


**Рис. 3.** Спектральная плотность флуктуаций мембранного потенциала, измеренная для мембраны диаметром 1 мм в 10 мМ растворе NaCl с частотой дискретизации 100 Гц при плотности тока, составляющей 0.5 от предельной величины.

Вид спектра флуктуаций мембранного потенциала  $S_V(f)$  существенно зависит от плотности протекающего через мембрану тока. При плотности тока  $j \cong j_{ld}$  наблюдаются линейчатые спектры, в которых резонансные линии различной ширины наблюдаются на фоне сплошного спектра типа  $1/f$ . Типичный спектр такого вида приведен на рис. 3. Возрастание плотности тока приводит к постепенному исчезновению резонансов и сглаживанию зависимости  $S_V(f)$ . Характер эволюции

спектров при возрастании плотности тока иллюстрирует рис. 4.

Важной особенностью наблюдаемых спектров является наличие низкочастотных пиков в области 0.1–0.4 Гц и их фиксированное положение при монотонном изменении плотности тока. При попеременном варьировании тока в сторону увеличения и в сторону уменьшения наблюдается незначительный гистерезис: положения низкочастотных пиков в спектрах флуктуаций оказываются



**Рис. 4.** Изменение спектра флуктуаций мембранного потенциала в зависимости от плотности протекающего тока: кривые *a*, *b*, *c* и *d* соответствуют плотностям тока  $0.5j_{id}$ ,  $1.2j_{id}$ ,  $2.7j_{id}$  и  $7j_{id}$  соответственно. Измерения выполнены для мембраны диаметром 1 мм в 10 мМ растворе NaCl с частотой дискретизации 100 Гц.

несколько смещенными относительно своих положений при противоположном по направлению изменении плотности мембранного тока. Возможная причина этого явления может состоять в неполной релаксации к новому стационарному состоянию при варьировании плотности тока. Относительно поведения высокочастотных резонансов в зависимости от плотности тока сделать какие-либо определенные выводы не представляется возможным в силу сложности спектров и трудности идентификации отдельных компонент, которые могут представлять собой как высшие гармоники низкочастотных пиков, так и самостоятельные моды.

Динамика изменения функции  $S_V(f)$  при увеличении протекающего через катионообменную мембрану тока характерна для сложных нелинейных систем в процессе перехода от регулярного квазипериодического движения к стохастическому (рис. 4) при увеличении плотности тока как управляющего параметра [9]. Наибольший интерес при анализе этой ситуации вызывает вопрос о природе резонансных пиков в фурье-спектрах и о сценарии возникновения хаоса в многомодовой детерминированной системе. Использование вейвлетного представления сигнала наряду с Фурье-разложением существенно расширяет

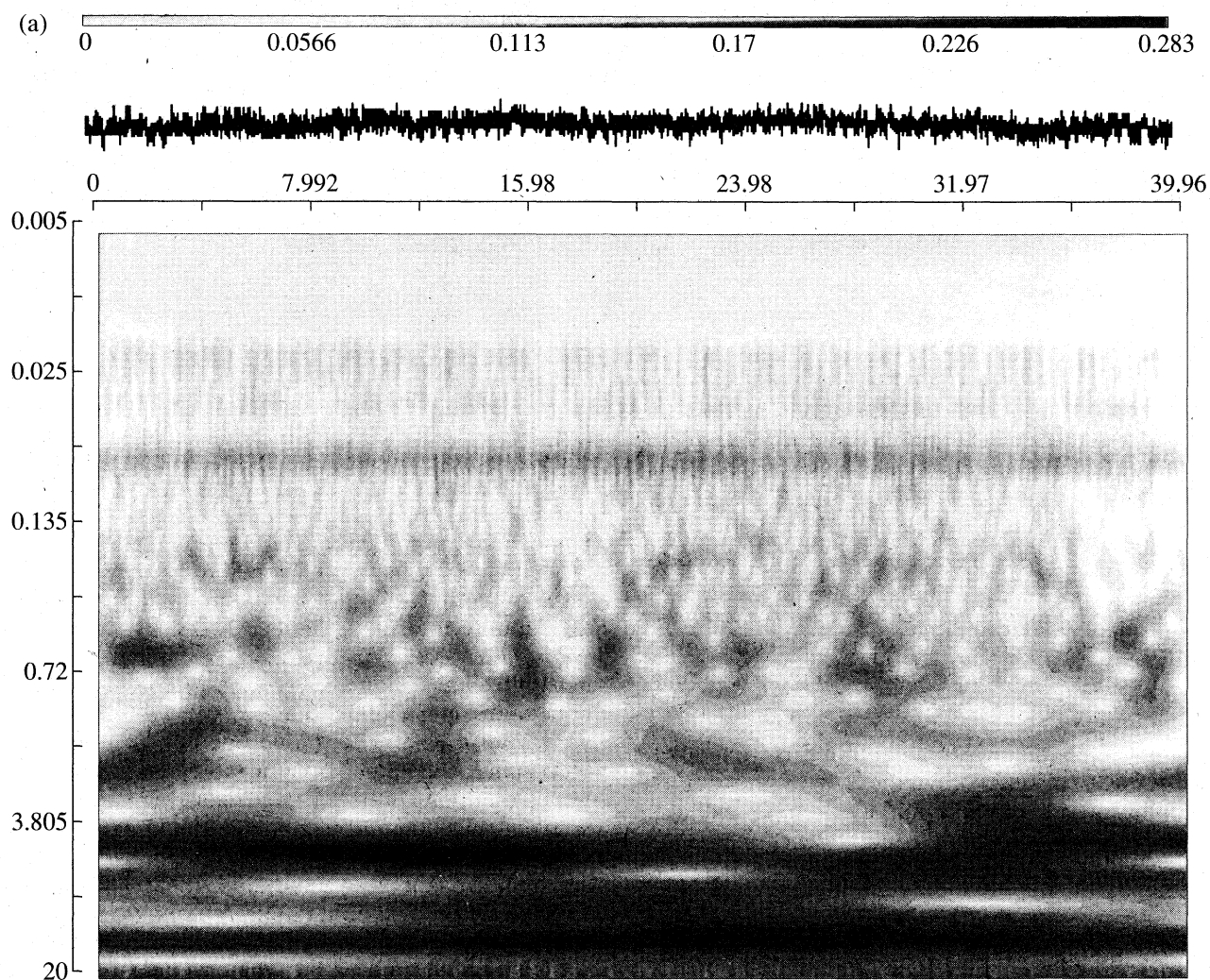
аналитические возможности исследования динамики сложных систем.

Карты коэффициентов  $W_V$  в проекции на плоскость (*a*, *b*) для временного ряда флуктуаций мембранного потенциала, зарегистрированных при малой плотности тока и характеризующихся резонансными фурье-спектрами, приведены на рис. 5. Сопоставление карт, полученных для одного и того же ряда при использовании вейвлета Морле (рис. 5а) и МНАТ (рис. 5б), демонстрирует известное преимущество вейвлета Морле в выявлении периодичности, свойственной исследуемому процессу. Четкие горизонтальные полосы на рис. 5а отвечают временным масштабам, устойчиво проявляющимся на всей длине временного ряда  $V(t)$ . При использовании фурье-представления эти компоненты проявляются в виде спектральных максимумов (рис. 3), ширина которых коррелирует с четкостью полосы на вейвлетной картине. В то же время разложение сигнала по МНАТ-вейвлетам позволяет в большей степени подчеркнуть временную динамику сигнала и его локальные особенности (рис. 5б). Построение скелетона вейвлетной картины отчетливо выявляет иерархическую структуру анализируемого сигнала. Ветвления скелетона отвечают дроблению масштаба и переходу на следующий уровень каскадного процесса.

На карте коэффициентов  $W_V$  временного ряда с выраженными периодическими компонентами (рис. 5б) видны характерные масштабы, на которых происходит ветвление скелетона. В целом же вейвлетное разложение (рис. 5а и 5б) показывает, что в анализируемый процесс дают вклад компоненты с различными характерными временами, экстремумы  $W_V$  наблюдаются на разных масштабах. Вейвлетная картина наглядно выявляет временной ход процесса: так на некоторых масштабах наблюдается строгая периодичность на протяжении всего временного ряда, тогда как на других масштабах периоды регулярности перемежаются фазами нулевых значений коэффициентов  $W_V$ .

В случае временного ряда, характеризуемого сплошным спектром типа  $1/f^n$ , на вейвлетной картине невозможно указать строгую иерархию масштабов, на которых происходит ветвление –

выделенный временной масштаб в процессе перераспределения энергии отсутствует (рис. 6). В различные моменты времени в каскад перераспределения энергии оказываются вовлеченными все возможные для данной системы масштабы. Наибольший граничный масштаб, определяющий поведение на низких частотах, задается только длиной анализируемого временного ряда. Отсутствие характерного масштаба позволяет характеризовать наблюдаемые флуктуации как временной фрактал. Отсутствие характерного временного масштаба в пространственно-распределенных системах, согласно [9], может отражать отсутствие характерного пространственного масштаба. Сопоставление вейвлетных данных, полученных в случае  $1/f^n$ -шума и резонансных спектров показывает, что в каждом из этих случаев проявляется ха-



**Рис. 5.** Вейвлетное разложение временного ряда флуктуаций мембранного потенциала, зарегистрированного при плотности тока  $j = 0.5j_{ld}$  для мембраны диаметром 1 мм в 10 мМ растворе NaCl с частотой дискретизации 100 Гц (временной ряд  $V(t)$  приведен в верхней части вейвлетных изображений); а – разложение с использованием вейвлета Морле (3),  $k_0 = 6 \text{ с}^{-1}$ ; б – разложение по МНАТ-вейвлетам (2) и скелетон изображения.

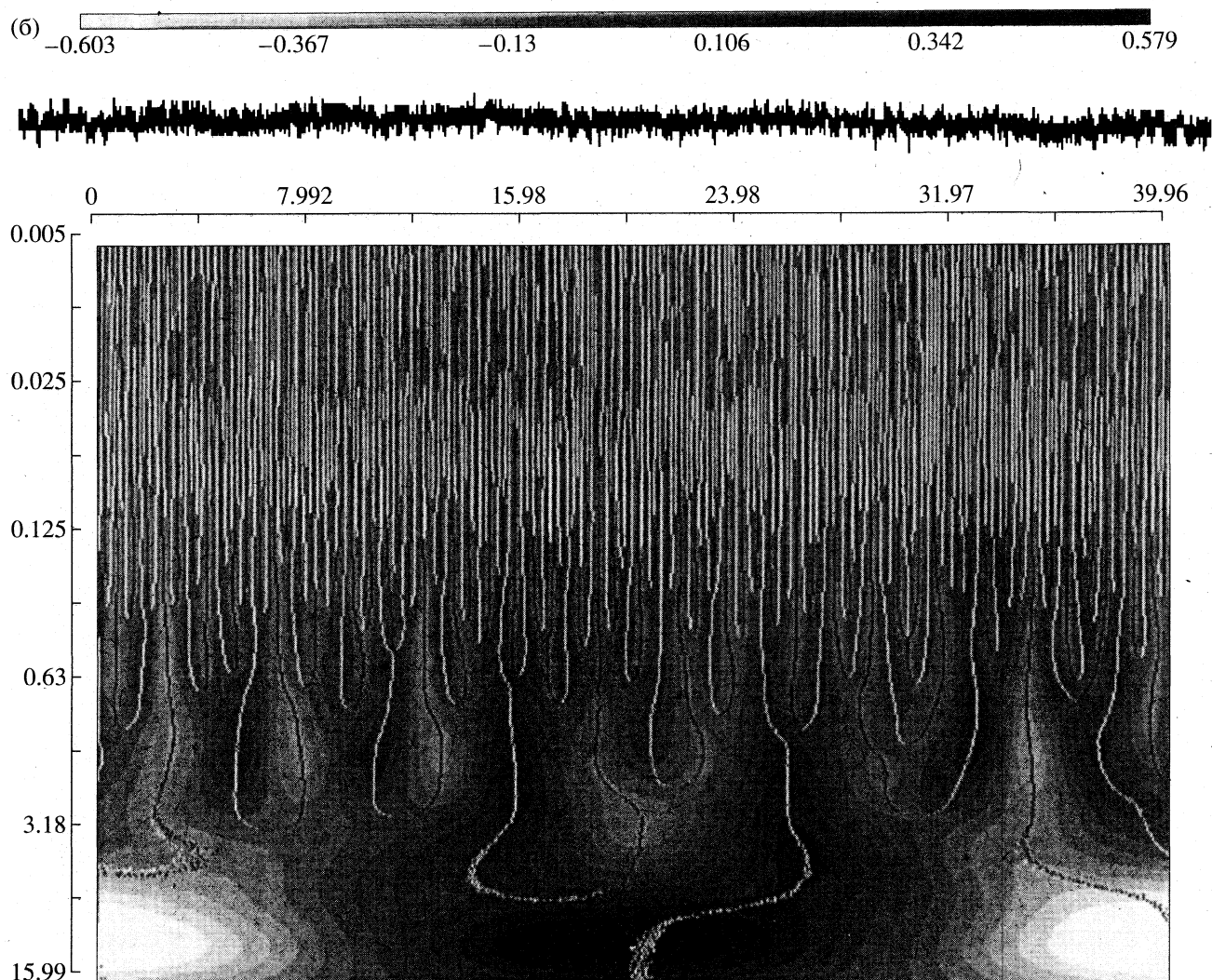


Рис. 5. Окончание.

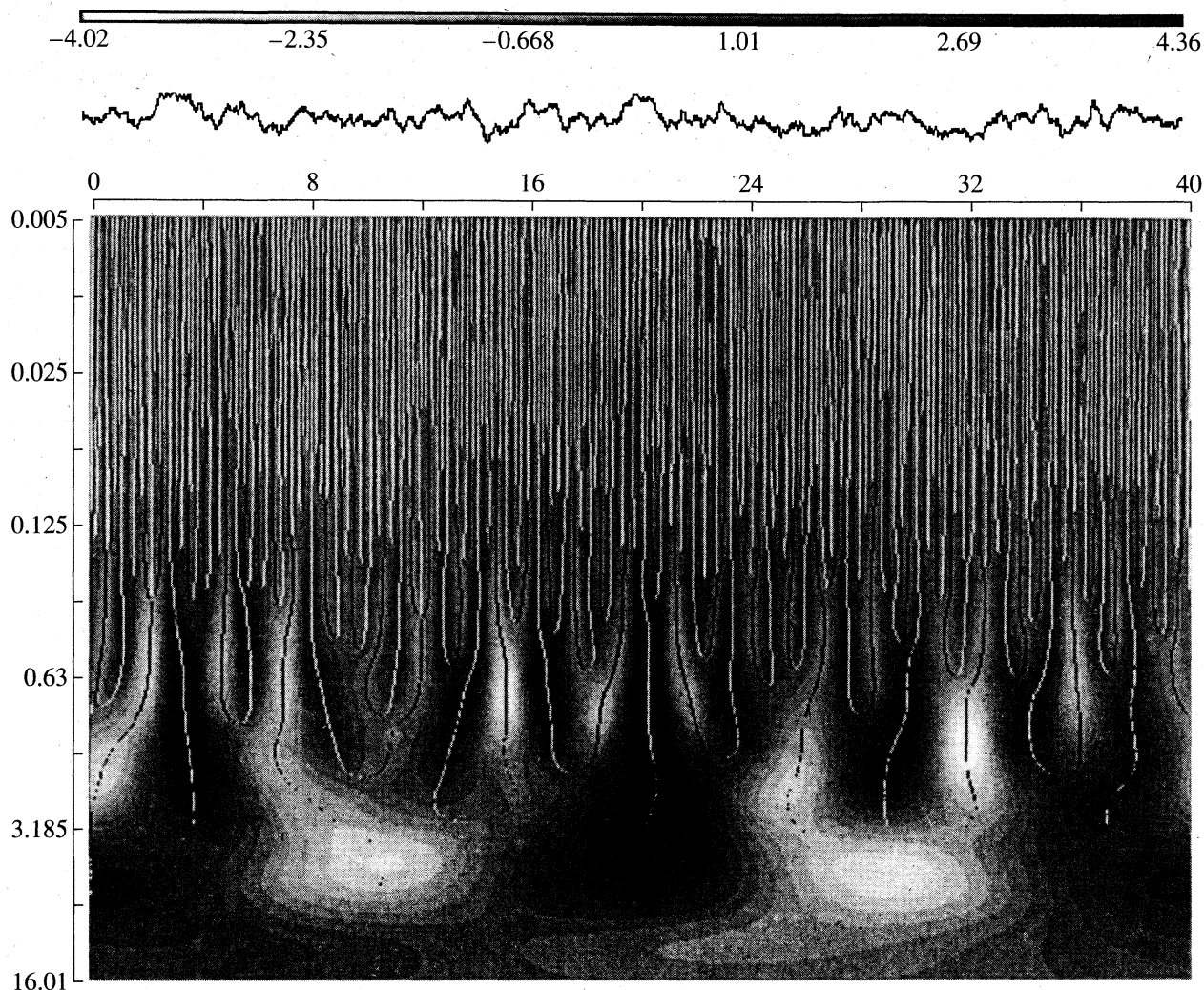
рактерная структура скелетона, воспроизводимая на разных масштабах.

Самоподобие картины перераспределения энергии на масштабах, различающихся примерно на два порядка, иллюстрируется рис. 7. Наиболее длинная реализация включает 4000 измерений, наиболее короткая – примерно 100. Обращает на себя внимание концентрация энергии в диапазоне наибольших масштабов, представленных для каждой реализации (темные области в нижней части вейвлетных картин), что согласуется с “ $1/f^n$ ”-зависимостью спектра мощности флуктуаций [7, 8]. Рисунок 7 выявляет сложную иерархию масштабов в процессе перераспределения энергии: энергия, представленная крупномасштабным “плато”, в некотором диапазоне масштабов распределяется между двумя или тремя “хребтами”, в промежутках между которыми также обнаруживаются энергетические максимумы, аналогичный процесс наблюдается на меньших мас-

штабах. На всех масштабах воспроизводится характерная фигура “развилки” дерева. При максимальном временном разрешении (рис. 7г) проявляется “зернистость” изображения, обусловленная дискретностью измерений, но не свойствами исследуемой диссипативной системы.

Для совершенно хаотических процессов типична неразветвленная “травовидная” форма скелетона [12]. Напротив, множества, построенные по строгому алгоритму (например, канторово множество), характеризуются вполне определенной геометрией дерева ветвления скелетона [12]. Имея это в виду, можно утверждать, что исследуемые флуктуации мембранного потенциала во всех исследованных случаях обнаруживают черты детерминированного хаоса, когда наблюдаемая эволюция системы определяется относительно небольшим числом нелинейно связанных динамических переменных. Это проявляется в наличии характерной геометрии “развилки”, воспроизводимой на





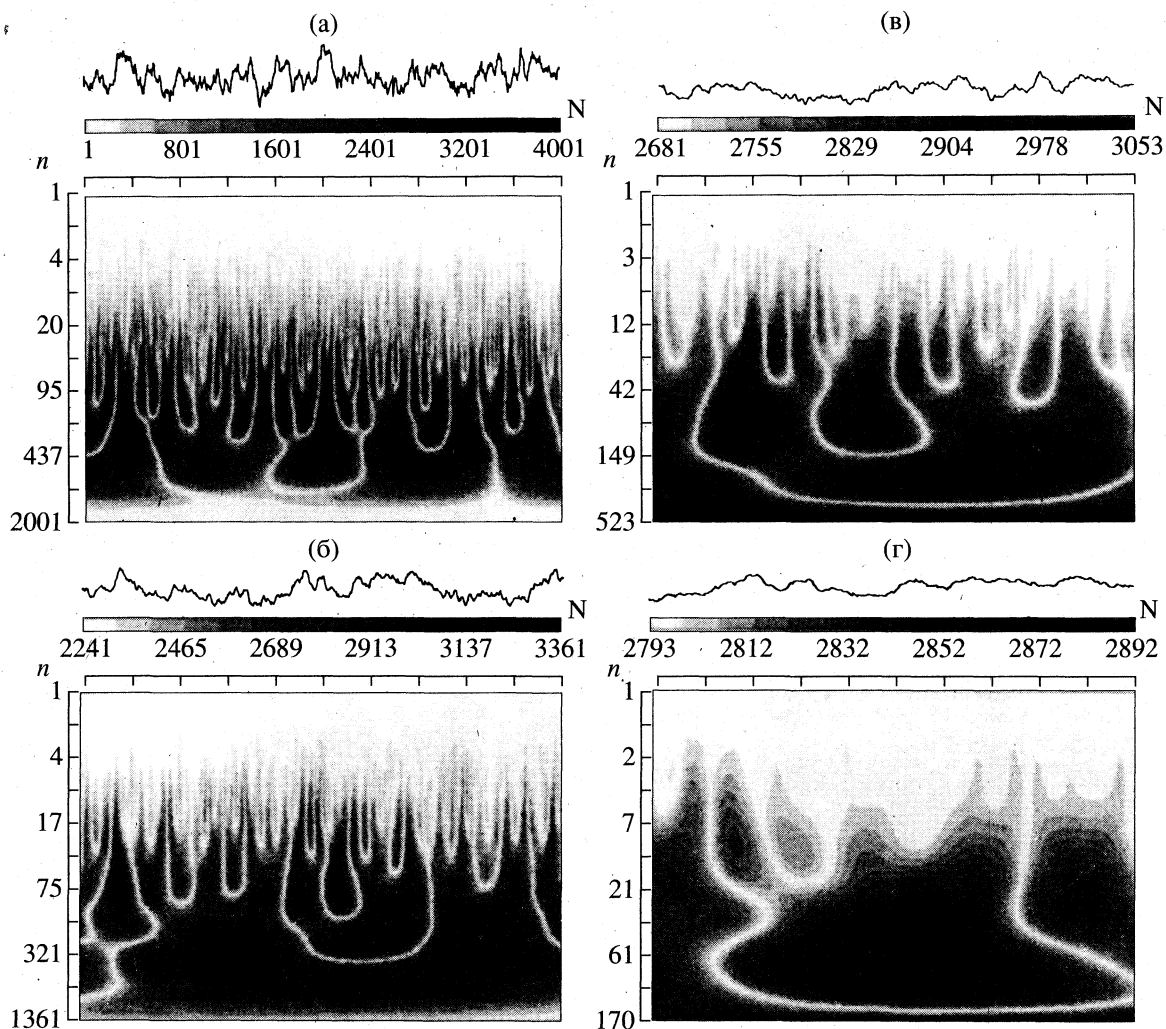
**Рис. 6.** Разложение по МНАТ-вейвлетам (2) и скелетон временного ряда флуктуаций мембранного потенциала, зарегистрированного при плотности тока  $j = 7j_d$  для мембраны диаметром 1 мм в 10 мМ растворе NaCl с частотой дискретизации 100 Гц (временной ряд  $V(t)$  приведен в верхней части рисунка).

различных масштабах дерева ветвления скелетона. Большая упорядоченность сигнала с линейчатым спектром проявляется в том, что точки ветвления скелетона в области малых масштабов вейвлетного разложения, “привязаны” к фиксированным значениям масштаба, тогда как в случае фликкер-шума выделенные масштабы отсутствуют и характерная развилка проявляется на всех масштабах. Такая структура характеризуется более сложным алгоритмом построения, чем, например, алгоритм построения стандартного триадного канторова множества. Для скелетона фликкер-шума число ветвей на развилке оказывается различным; кроме того, локальные максимумы и минимумы возникают в тех временных интервалах, которые в случае “канторовой пыли” удаляются на предыдущих этапах построения.

Свойства множества, получающегося в результате рассмотренного каскадного процесса

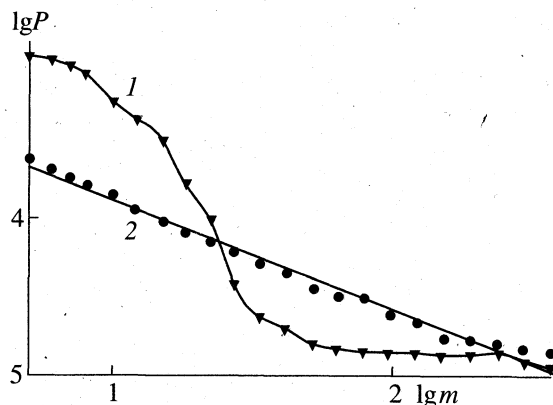
перераспределения энергии можно охарактеризовать фрактальной размерностью  $d$  [15], характеризующей “изрезанность” временного ряда  $V(t)$ . Фрактальная размерность, полученная в случае сигнала со спектром типа  $1/f^n$ , оказалась равной 1.32 (рис. 8). Для сигнала, имеющего линейчатый спектр, на больших масштабах фрактальная размерность совпадает с топологической и равна единице. На малых масштабах проявляется сложная зависимость размерности от масштаба, поэтому охарактеризовать временной ряд какой-то одной величиной  $d$  невозможно. Постоянство фрактальной размерности в случае  $1/f^n$ -шума во всем диапазоне масштабов подтверждает самоподобие временного ряда, иллюстрируемое вейвлетными образами на рис. 7.

Своеобразное сочетание упорядоченности и хаоса в случае  $1/f^n$ -флуктуаций, наглядно выявляемое при вейвлетной обработке сигнала, убедительно



**Рис. 7.** Вейвлет-изображение распределения плотности энергии флуктуаций мембранного потенциала для временного ряда, зарегистрированного при плотности тока  $j = 7j_{ld}$  для мембраны диаметром 1 мм в 10 мМ растворе NaCl с частотой дискретизации 100 Гц. По оси абсцисс отложено время, выраженное в числе отсчетов  $N$ , по оси ординат – временной масштаб вейвлета, выраженный числом отсчетов  $n$ . Приведены картины для полного временного ряда, включающего 4000 отсчетов (а), и для фрагментов этого ряда (б), (в), (г), имеющих различную длину. Соответствующие фрагменты временного ряда  $V(t)$  приведены в верхней части каждого рисунка.

тельно подтверждает сформулированную ранее точку зрения [10], согласно которой фликкер-шум отражает наличие корреляций во временной последовательности флуктуирующей динамической переменной. Картина перераспределения энергии в электромембранной системе позволяет наглядно представить сценарий перехода от упорядоченного квазипериодического движения к фликкер-шуму: уровни, на которых происходят последовательные ветвления (рис. 5), размываются, точки ветвления смещаются и оказываются равномерно распределенными по шкале переменной  $a$  (рис. 6). Это соответствует “перемешиванию” в частотном пространстве системы, приводящему к бесконечному уширению и перекрыванию индивидуальных пиков в спектрах Фурье (рис. 3) и, тем самым, вовлечению в процесс перераспределения энергии всех возможных масштабов.



**Рис. 8.** Зависимость длины временного ряда  $P$  от длины измерительного отрезка ( $m$ ) для ряда, характеризуемого дискретным линейчатый спектром (1) и гладким спектром типа  $1/f^n$  (2).

### Физические предпосылки развития конвективной неустойчивости в предельном состоянии.

Рассмотрение процессов, обуславливающих электроперенос в запредельной области тока целесообразно начать с анализа предельного состояния ЭМС, поскольку в этом состоянии возникает качественно новый механизм переноса, в полной мере реализующийся в условиях запредельной плотности тока. Наиболее существенным, на наш взгляд, фактом является возникновение в предельном состоянии флуктуаций мембранного потенциала, характеризующихся линейчатыми спектрами Фурье. Для понимания природы наблюдаемых пульсаций необходимо учитывать образование вблизи поверхности избирательно проницаемой мембраны  $\delta_N$ -слоя Нернста, обедненного носителями заряда. В этом слое, обладающем относительно высоким омическим сопротивлением, происходит преимущественное выделение джоулева тепла. Локальный нагрев раствора приводит к конвективной неустойчивости жидкости и возникновению вихревых гидродинамических потоков [1]. Периодическое вихревое движение проявляется в виде индивидуальных пиков в фурье-спектрах флуктуаций мембранного потенциала [8].

Детальное обсуждение закономерностей возникновения и развития конвективной неустойчивости в примембранном слое электролита предполагает рассмотрение неустойчивостей типа Бенара и Марангони [1], формирование градиентов температуры и поверхностного натяжения на границе мембрана/раствор вследствие локальных неоднородностей в распределении плотности тока на поверхности мембраны. Модельное представление таких процессов на основе уравнений гидродинамики и теплопроводности чрезвычайно сложно. Поэтому мы ограничимся простейшими оценками по порядку величины, показывающими возможность реализации конвективного механизма.

Будем считать, что возникновение конвекции в  $\delta_N$ -слое Нернста обусловлено свободной конвекцией электролита, а поверхностные эффекты несущественны, поскольку неоднородности поверхностного натяжения на границе мембрана/раствор должны приводить к перетеканию по поверхности раствора, обедненного носителями заряда. Кроме того, не будем учитывать изменение плотности раствора вследствие изменения его концентрации в качестве движущей силы конвекции. Таким образом, рассматриваемая задача аналогична задаче о конвекции жидкости вблизи нагретой вертикальной стенки [16]. В задачах о конвекции возникает безразмерное число Рэлея ( $Ra$ ), равное отношению потока тепла в жидкости за счет подъемной архимедовой силы к потоку, обусловленному молекулярной теплопроводностью:

$$Ra = L^3 g \beta \Delta T / \eta a, \quad (6)$$

где  $L$  – характерный вертикальный размер,  $g$  – ускорение свободного падения,  $\beta = (1/V)(dV/dT)_p$  – температурный коэффициент объемного изобарического расширения жидкости,  $\Delta T$  – разность температур между нагретой поверхностью и объемом жидкости,  $\eta$  – коэффициент кинематической вязкости,  $a$  – коэффициент температуропроводности среды. Условием развития конвекции является превышение числом Рэлея некоторой критической величины  $Ra_c$ , так что  $Ra > Ra_c > 1$ . В качестве характерного размера  $L$  следует взять диаметр исследуемой мембраны, который в наших экспериментах изменялся от 1 до 6 мм.

Для оценки верхнего предела возможного тепловыделения будем считать, что все джоулево тепло выделяется в  $\delta_N$ -слое Нернста и вся электрическая мощность превращается в тепло. Условие теплового баланса для раствора, образующего  $\delta_N$ -слой, имеет вид

$$\chi \rho h S \Delta T = j_{ld} S U \tau, \quad (7)$$

где  $\chi$  – удельная теплоемкость раствора,  $\rho$  – плотность раствора,  $S$  – площадь поверхности мембраны,  $U$  – падение потенциала на  $\delta_N$ -слое, которое будем считать равным измеряемой мембранной разности потенциалов  $V$ ,  $\tau$  – характерное время. В качестве характерного времени  $\tau$  естественно принять время формирования обедненного поверхностного  $\delta_N$ -слоя при протекании тока плотностью  $j_{ld}$ , это время определяется скоростью “откачки” ионов из объема слоя Нернста в мембрану:  $\tau \sim ceSh/Sj_{ld}$  ( $e$  – элементарный заряд). Используя связь между предельной плотностью тока и концентрацией электролита (4), получим

$$\tau = h^2 (\xi^* - \xi) / D. \quad (8)$$

Ранее найдено  $h \sim 10^{-2}$  см, можно положить  $(\xi^* - \xi) \sim 0.5$ , табличное значение коэффициента диффузии  $D_{NaCl} = 1.5 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с [17], что дает  $\tau \sim 3$  с. Подстановка этой величины в соотношение (6), использование оценочных значений для плотности тока  $j_{ld} \sim 10$  мА/см<sup>2</sup> и мембранного потенциала  $V \sim 3$  В (см. рис. 1), а также табличных значений  $\chi = 4.2$  Дж/(г К),  $\rho = 1$  г/см<sup>3</sup> [18] позволяют получить  $\Delta T \sim 1$  К. Подстановка этой величины в соотношение (6) наряду с табличными значениями  $\beta \cong 10^{-4}$  К<sup>-1</sup>,  $g \cong 10^3$  см/с<sup>2</sup>,  $\nu \cong 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с,  $a = 1.4 \times 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с  $\sim 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с [18] дает величину  $Ra \sim 10$  для мембраны диаметром 1 мм. Это означает, что предположение о возникновении конвекции при плотности тока порядка предельной диффузионной не встречается принципиальных возражений и может рассматриваться как механизм переноса зарядов в электролите, дополняющий молекулярную диффузию. Оценки получены для мембран минимального диаметра, используемых в наших экспериментах. Сильная зависимость числа



Релея от характерного размера  $Ra \sim L^3$  позволяет считать, что в случае мембран с большей апертурой условия для развития конвекции будут тем более благоприятными (для мембран диаметром 6 мм число  $Ra \sim 2000$ ).

Полученные оценки показывают, что при плотности тока  $j \sim j_{ld}$  (точное значение плотности тока, соответствующей началу конвекции, зависит от апертуры мембраны) возможно существование конвективного вихря, который должен проявляться в виде пика в фурье-спектрах. Характерная частота этого “основного тона”, согласно (8), не должна существенно зависеть от концентрации электролита, поскольку толщина  $\delta_N$ -слоя Нернста  $h$  мало меняется при изменении концентрации [8]. Переход к запредельному режиму переноса должен начинаться с образования конвективного вихря с характерной частотой  $1/\tau \sim 0.1\text{--}0.4$  Гц, которая характеризует скорость формирования обедненного слоя вследствие дрейфового оттока носителей с анодно поляризованной поверхности катионообменной мембраны. Сравнение с экспериментом показывает, что фурье-спектры флуктуаций, зарегистрированных вблизи предельной плотности тока, обнаруживают один или небольшое число резонансов в указанной частотной области независимо от концентрации электролита и апертуры мембраны. Следует отметить, что ни в одном из экспериментов нам не удалось наблюдать эту низкочастотную компоненту “в чистом виде” и обычно в спектрах присутствуют высокочастотные компоненты диапазона 20–300 Гц [8], для которых сложно выполнить отнесение. Однако есть основания предполагать, что использование обратного вейвлетного преобразования, позволяющего сглаживать фурье-спектр сигнала  $V(t)$  [12], даст возможность выявить среди высокочастотных пиков обертоны низкочастотных компонент и самостоятельные моды, что может существенно расширить представления о переходе системы в закритический режим переноса.

Скорость вертикального перемещения жидкости в конвективном вихре  $v_z$  можно оценить  $v_z \sim L/\tau \sim 0.1$  см/с для нашей системы. Более аккуратные оценки на основании уравнений теплопроводности и Навье–Стокса [16] приводят к соотношению

$$v_z \sim \eta(Ra)^{0.5}/L, \quad (9)$$

что дает  $v_z \cong 0.3$  см/с. По-видимому, величину 0.1 см/с можно считать разумной оценкой для  $v_z$ . Характерную скорость горизонтального перемещения раствора  $v_x$  вблизи нагретого  $\delta_N$ -слоя можно оценить из условия несжимаемости жидкости. Считая, что все тепловыделение происходит в слое Нернста, получим  $v_x/L \sim v_x/h$  [16], откуда  $v_x = v_z(h/L) \sim 10^{-2}$  см/с. Таким образом, движение жидкости в конвективном вихре представляет со-

бой относительно быстрое (0.1 см/с) “всплытие” с одновременным слабым отклонением в горизонтальном направлении ( $\sim 10^{-2}$  см/с).

Реальная картина возникновения конвективных потоков должна сильно зависеть от структурных неоднородностей мембраны, приводящих к неравномерному тепловыделению и зарождению процесса на локальных “горячих” участках. Но полученные оценки позволяют указать общую тенденцию, состоящую в зарождении конвективных потоков первоначально на структурах максимального размера  $L$ . При дальнейшем возрастании тока и увеличении тепловыделения число Релея достигает критического значения для мембранных фрагментов меньших размеров (при этом в качестве  $L$  может выступать не диаметр мембраны, а хорда апертурного круга или ее доля), на которых начинается формирование независимых конвективных вихрей меньших масштабов. Полученные с использованием вейвлет-анализа карты распределения энергии (рис. 5–7) дают возможность проследить картину развития конвективных пульсаций.

Для понимания структуры линейчатых спектров флуктуаций, наблюдаемых в области  $j \sim j_{ld}$  значительный интерес представляет вопрос о числе конвективных мод, которые могут проявиться как дискретные пики. Для мембраны диаметром  $L$  число вихрей можно оценить как  $L/l$ , где  $l$  – характерная ширина конвективного вихря (рис. 9). По соображениям размерности из параметров, которые могут определять режим конвективного переноса (плотность, вязкость, скорость), составим комбинацию размерности длины. В результате имеем  $l \sim \nu/\eta$ , подставляя  $\eta = 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с и взяв в качестве  $\nu$  скорость  $v_z \sim 0.1\text{--}0.3$  см/с, получим  $l \sim 0.1\text{--}0.3$  см. Таким образом, для минимальной используемой нами апертуры 1 мм при плотности тока порядка предельной в спектрах будет наблюдаться один-два низкочастотных пика, что вполне согласуется с экспериментальными наблюдениями. В случае максимальной апертуры 6 мм число конвективных мод уже при их зарождении ( $j \sim j_{ld}$ ) должно быть порядка десяти. Отсюда следует, что малые размеры мембраны  $L$  предпочтительны, если ставится задача детального исследования эволюции конвективных вихрей по мере увеличения плотности тока. Можно предположить также, что варьируя форму и пространственную ориентацию исследуемой мембраны удастся упростить флуктуационные спектры на стадии зарождения конвекции.

Введенная в рассмотрение величина  $l$  должна характеризовать также пространственную корреляцию в диссипативной структуре конвективных вихрей, формирующихся в растворе вблизи поверхности мембраны (см. рис. 9). На расстояниях, меньших  $l$ , следует предполагать значительную согласованность в движениях жидкости, тогда как на больших расстояниях потоки должны

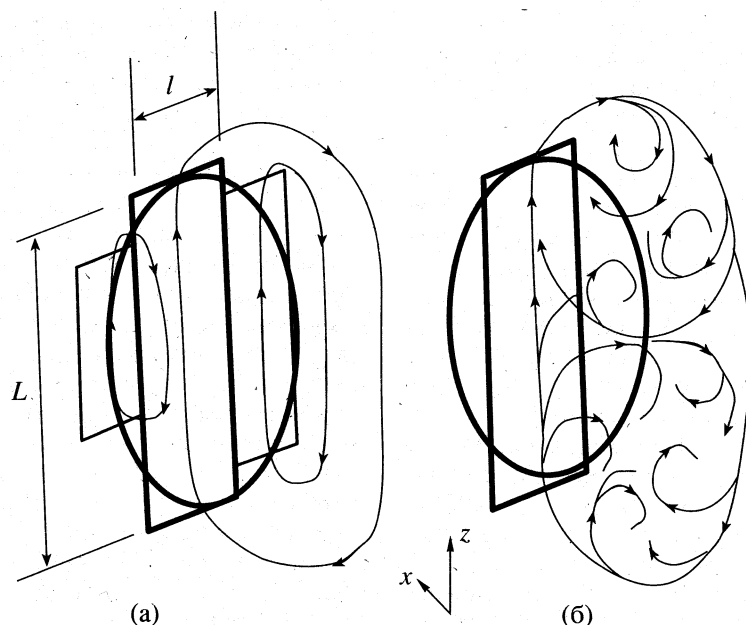


Рис. 9. Схема конвективных потоков электролита вблизи мембраны диаметром  $L$  в условиях зарождения конвекции при  $j \sim j_{ld}$  (а) и в условиях развитой конвекции при  $j > j_{ld}$  (б). Конвективный поток имеет характерную ширину  $l$ .

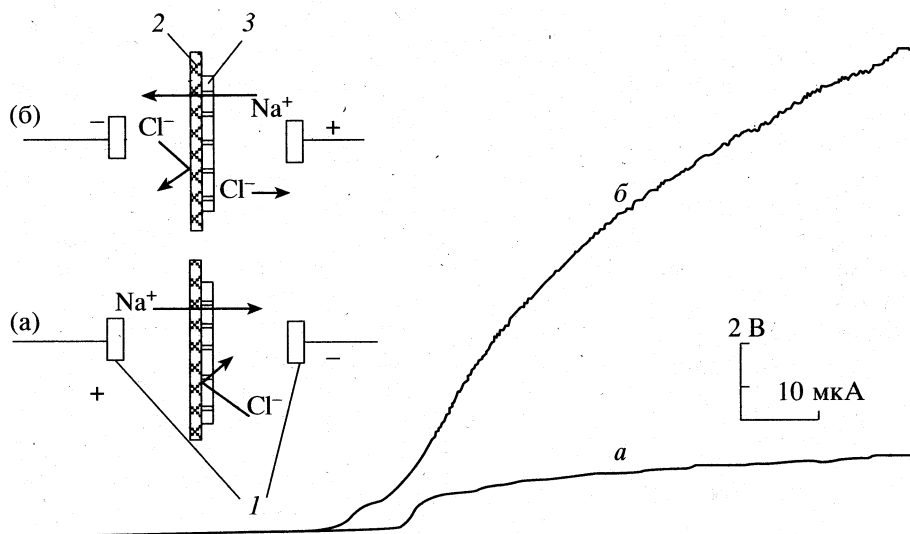
быть независимы. По-видимому, эти соображения могут объяснить отличия в спектрах флуктуаций, наблюдаемые ранее для больших и малых мембранных апертур [19]. Отсутствие линейчатых спектров при малых плотностях тока для мембран диаметром 6 мм предполагалось связанным с наличием на поверхности мембраны большого числа независимых генераторов флуктуаций, усреднение которых в процессе измерения приводило к наблюдению гладких спектров  $1/f^n$ -типа во всем диапазоне доступных плотностей тока. Полученные оценки величины  $l$  и числа регулярных конвективных мод для мембран заданного диаметра находятся в согласии с этим предположением.

Длину пространственной корреляции  $l$  можно оценить иначе, исходя из величины  $f_0$ , введенной в соотношении (5). Обратная частоте  $f_0$  величина характеризует максимальное время корреляции между событиями в исследуемой мембранной системе. Соответствующую этому промежутку времени длину корреляции  $l$  можно оценить, используя скорость течения жидкости в конвективном вихре. Из двух величин  $v_z$  и  $v_x$  следует выбрать  $v_z$ , поскольку, по смыслу  $f_0$ , оцениваемая величина  $l$  должна характеризовать максимальную длину пространственной корреляции в системе. Подстановка дает  $l \sim v_z/f_0 \sim 0.2$  см. Полученная таким образом величина  $l$  вполне согласуется с длиной корреляции, полученной выше из соображений размерности, что, по-видимому, указывает на непротиворечивость используемых предположений.

Рассматриваемый механизм переноса заряда при высокой плотности тока состоит в доставке

концентрированного электролита из объема к поверхности мембраны через обедненный  $\delta_N$ -слой конвективными потоками жидкости. Эффективность такого механизма можно характеризовать величиной коэффициента "конвективной диффузии"  $D_c$ , который оценим из соображений размерности. В качестве характерного линейного размера можно взять толщину  $\delta_N$ -слоя Нернста  $h$ , характерное время представляет собой время миграции заряда, движущегося горизонтально со скоростью  $v_x$ , через слой Нернста, отсюда  $D_c \sim hv_x \sim 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с. Эта величина превышает коэффициент молекулярной диффузии NaCl ( $1.5 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с [17]) примерно на порядок, что, видимо, следует рассматривать как свидетельство высокой эффективности конвективного механизма переноса.

Экспериментальная проверка предлагаемой модели переноса в запредельной области может состоять в изучении ВАХ мембранной системы при наличии затруднений для развития конвекции. Результаты таких экспериментов приведены на рис. 10. Катионообменная мембрана находится в контакте с пористым трековым фильтром из полиэтилентерефталата с порами диаметром 0.2 мкм, ВАХ регистрируется при различных направлениях протекающего тока. При направлении тока, отвечающем формированию  $\delta_N$ -слоя внутри пористой матрицы, происходит многократное возрастание падения потенциала в критическом состоянии по сравнению с тем случаем, когда  $\delta_N$ -слой формируется в свободном растворе (рис. 10). Затруднение конвекции в примембранном слое электролита препятствует переходу ЭМС в закритичес-



**Рис. 10.** Вольт-амперная зависимость и схема движения ионов через катионообменную мембрану в присутствии трекового фильтра с порами диаметром 0.2 мкм при различном направлении тока; а – обедненный носителями  $\delta_N$ -слой формируется со стороны поверхности мембраны, непосредственно граничащей с электролитом; б –  $\delta_N$ -слой формируется внутри пористого фильтра, затрудняющего развитие конвекции раствора. Обозначения: 1 – поляризующие электроды, 2 – катионообменная мембрана, 3 – пористый трековый фильтр. Измерения выполнены в 20 мМ растворе NaCl для мембраны диаметром 1.1 мм.

кое состояние. Этот экспериментальный факт подтверждает участие конвекции в механизме электромассопереноса в запредельной области.

**Омическое сопротивление электромембранной системы.** Обоснование высказанного предположения о высокой эффективности конвективного механизма переноса электролита требует оценок электрического сопротивления ЭМС, рассчитанного для различных режимов переноса, сопоставления этих величин между собой и с экспериментальными результатами. Измеряемое экспериментально значение  $R$  активного сопротивления ЭМС складывается из двух величин  $R = R_s + R_m$ , где  $R_s$  обозначает сопротивление раствора электролита, а  $R_m$  – сопротивление мембраны. Для возможности количественного сопоставления с экспериментальными данными (рис. 1) будем оценивать ситуацию, когда мембрана с апертурой  $L = 1$  мм находится в растворе NaCl, концентрация которого  $c = 10$  мМ.

Получим оценки для компоненты  $R_s$  активного электрического сопротивления ЭМС для участков ВАХ, обозначенных 1, 3 и 4 на рис. 1. Для плотности тока известно соотношение

$$j = qcv, \quad (10)$$

где  $v$  – дрейфовая скорость носителей,  $q$  – заряд носителя (в нашем случае  $q = e$ , где  $e$  – величина элементарного заряда). В допредельной области (см. рис. 1) основным механизмом переноса заряда является молекулярная диффузия. В этом случае дрейфовая скорость определяется подвижностью  $\mu$  и силой  $F$ , действующей на заряд:  $v = \mu F$ . Ис-

пользуя соотношение Эйнштейна между подвижностью и коэффициентом диффузии  $\mu = D/k_B T$  ( $k_B$  – постоянная Больцмана) и, выражая  $F$  через градиент электрического потенциала  $\phi$  в растворе электролита (рассматриваем одномерный случай, направление оси  $x$  указано на рис. 9), перепишем соотношение (10) в виде

$$j = ce^2(D/k_B T)(\partial\phi/\partial x). \quad (11)$$

Для оценки величины  $\partial\phi/\partial x$ , входящей в выражение (11), примем во внимание, что в рассматриваемом случае (допредельный участок ВАХ) обедненный ионами  $\delta_N$ -слой Нернста не сформировался, поэтому в первом приближении можно считать, что электрический потенциал  $\phi$  в растворе линейно зависит от координаты  $x$ . В этом случае  $(\partial\phi/\partial x) \sim \Delta\phi/r$ , где  $\Delta\phi$  – падение потенциала в рассматриваемом слое электролита с характерным линейным размером  $r$  в направлении оси  $x$  (в нашем случае величина  $r$  – порядка длины электролизной камеры). Запишем закон Ома для полного тока, протекающего через объем электролита, имеющего форму цилиндра с высотой  $r$  и площадью основания  $\sigma$ :  $j\sigma = \Delta\phi/R_s$ . Тогда с учетом (11)

$$R_s = k_B Tr / ce^2 D \sigma. \quad (12)$$

Подстановка численных значений в соотношение (12) дает величину  $R_s \approx 3.5$  кОм. Экспериментально измеряемая величина  $R$  в области 1 на рис. 1 равна  $\sim 30$  кОм, откуда следует, что вклад в суммарное сопротивление собственно ионообменной мембраны составляет  $R_m \approx 27$  кОм.

Для “близкой” области запредельного тока 3 на рис. 1 характерна зависимость дифференциального омического сопротивления  $R = dV/dj$  от плотности тока, протекающего в ЭМС. Общее соотношение (10) в этой области справедливо, в качестве дрейфовой скорости следует рассматривать горизонтальную компоненту  $v_x$  конвективного потока жидкости. Ранее было показано, что между составляющими  $v_x$  и  $v_z$  конвективного переноса имеется связь  $v_x = v_z(h/L)$ . Подставляя эту величину в (10) и выражая  $v_z$  согласно (9), а также используя определение числа Рэлея (6), получим

$$j = ech(\eta g \beta \Delta T / La)^{1/2}. \quad (13)$$

Величину  $\Delta T$  определим из условия теплового баланса для нернстовского  $\delta_N$ -слоя по аналогии с (7)

$$\Delta T = (jV\tau) / (\chi \rho h). \quad (14)$$

В качестве характерного времени  $\tau$  примем, как и ранее, время формирования обедненного слоя вследствие “откачки” зарядов протекающим током:  $\tau \sim ceh/j$ . Отличие последнего выражения, а также соотношения (14) от использованных ранее выражений (8) и (7) соответственно состоит в том, что в данном случае плотность тока не предполагается равной предельной диффузионной величине и может быть произвольной. Использование определенной таким образом величины  $\tau$  в соотношении (14) и подстановка полученного выражения для  $\Delta T$  в (13) дают

$$j = (ce)^{3/2} h(\eta \beta g / La \chi \rho)^{1/2} V^{1/2}. \quad (15)$$

Сравнение полученного соотношения с экспериментально определяемой зависимостью  $j(V)$  для мембранной системы (рис. 1) показывает хорошее соответствие рассчитанной согласно (15) зависимости с участком ВАХ, отвечающим плотности тока в диапазоне  $\sim j_{id} < j < 2j_{id}$ .

В условиях развитой конвекции электролита при высокой “запредельной” плотности тока (область 4 ВАХ на рис. 1) общее соотношение, основанное на зависимости скорости дрейфа носителей заряда от числа Рэлея, остается справедливым. Поэтому выражение для плотности тока в этой области по аналогии с (13) при подстановке  $\Delta T$  из соотношения (14) может быть записано:

$$j = (ec)^2 (\eta \beta h \tau / La \chi \rho) V. \quad (16)$$

Соотношение (16) означает, что в этих условиях выполняется закон Ома, а сопротивление электролита выражается через введенные ранее величины

$$R_s = V/jS = La \chi \rho / (ce)^2 \eta \beta h S \tau. \quad (17)$$

Экспериментальное значение величины  $R_s$ , определенное из ВАХ в области 4 на рис. 1, составляет  $\sim 15$  кОм. Прежде, чем сопоставлять эту величину с рассчитанной на основании соотношения (17), необходимо принять во внимание следующее. От-

личительной особенностью механизма электро-массопереноса в рассматриваемой “далекой” закритической области является наличие развитой конвекции. Предполагается, что конвективные потоки интенсивно перемешивают раствор электролита в примембранной области и, тем самым, препятствуют формированию обедненного носителями заряда  $\delta_N$ -слоя. По этой причине физический смысл некоторых параметров (например,  $L$ ,  $c$ ,  $h$ ,  $\tau$ ), формально используемых в соотношении (17), нуждается, на наш взгляд, в уточнении.

Характерный линейный размер  $L$  в данном случае не является апертурой, поскольку при большом тепловыделении в формировании конвективных потоков оказываются вовлеченными структурные элементы различных масштабов, в силу чего  $L$  представляет собой некоторую усредненную эффективную величину. Интенсивное разрушение  $\delta_N$ -слоя делает бессмысленным использование при расчетах толщины этого слоя  $h$  как самостоятельного параметра. В отличие от ситуации “малых” запредельных токов (область 3 на рис. 1), когда в качестве характерного времени  $\tau$  предлагалось рассматривать время образования  $\delta_N$ -слоя, в случае интенсивной конвекции (участок 4 ВАХ на рис. 1) величина  $\tau$  приобретает смысл усредненного времени контакта электролита с поверхностью мембраны.

Выражение (17) содержит комбинацию величин  $L/(c^2 h S \tau)$ , которая по соображениям размерности может быть представлена как  $v_c/cN$ , где  $v_c = L/\tau$  – характерная скорость конвективного потока, а  $N = cQ$  представляет собой число зарядов в объеме  $Q = (hS)$ , который является характерным объемом, вовлеченным в процесс конвективного перемешивания. При этом концентрация  $c$ , которую следует использовать для расчетов согласно (17), не должна быть равна объемной концентрации зарядов (для последней здесь введем обозначение  $c_0$ ), поскольку можно предположить возможность своеобразного расслоения электролита, когда конвективные потоки перемешивают главным образом прилегающий к мембране слой раствора с пониженной концентрацией ионов  $c = \alpha c_0$ , ( $\alpha < 1$ ), тогда как поступление в этот слой носителей заряда из объема обуславливается сравнительно медленным процессом молекулярной диффузии.

Величина  $a$  может быть оценена из сравнения экспериментальной величины  $R_s$  с рассчитанной согласно (17) с учетом высказанных замечаний. Оценку характерного времени  $\tau$  получим из спектров флуктуаций мембранного потенциала, характерных для “далекой” закритической области (рис. 2 и 6). Флуктуационные спектры указывают на отсутствие выделенных временных масштабов, поэтому в качестве  $\tau$  следует брать величину, полученную усреднением по всему частотному спектру (рис. 2). Обращая выражение (5) для спектральной плотности флуктуаций мембранного

потенциала, можно рассмотреть частоту как функцию спектральной плотности  $f = f(S_V)$  и получить среднее по спектру значение частоты  $\langle f \rangle$ :

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\Delta S_V} \int_{S_V} \left( \frac{a}{S_V - S_0} - f_0^n \right)^{1/n} dS_V. \quad (18)$$

Оценки согласно (18) для экспериментального спектра (рис. 2) дают  $\tau = l/\langle f \rangle \sim 0.1$  с. Предполагая, что эффективная величина  $L$  совпадает по порядку величины с диаметром мембраны, получим  $v_c = L/\tau \sim 1$  см/с. Величину характерного объема  $Q$ , в котором в основном сосредоточены конвективные потоки, оценим как  $Q = L(v_c \tau)^2$ , что дает  $Q \sim 10^{-3}$  см<sup>3</sup>. Подстановка найденных таким образом величин в соотношение (17) и сравнение с экспериментальным значением  $R_s \approx 15$  кОм позволяет получить оценку для величины  $\alpha$ , характеризующей эффективную концентрацию электролита в перемешиваемом конвективном объеме:  $\alpha \approx 0.7$ .

Из проведенного рассмотрения следует, что с точки зрения эффективности электродиализных процессов целесообразно использовать устройства с вертикально расположенными мембранами, поскольку при этом создаются наилучшие условия для развития конвекции в растворе электролита. Целесообразно использовать растворы электролита с максимальной вязкостью, поскольку этот параметр непосредственно определяет величину  $R_s$ . Кроме того, более вязкие растворы должны увеличивать время контакта электролита с мембраной  $\tau$ , поскольку ранее было показано [8], что увеличение вязкости приводит к увеличению показателя степени  $n$  в выражении (5), поэтому при усреднении согласно (18) величина  $\tau$  возрастает при увеличении вязкости среды. Отмечалось также, что показатель  $n$  увеличивается с ростом плотности тока [8], поэтому с точки зрения увеличения среднего значения  $\tau$  имеет смысл проводить процесс при наибольшей возможной плотности тока. Разумеется, при оптимизации электродиализных процессов должны приниматься во внимание различные характеристики системы, в частности, селективность процесса. По этой причине данное рассмотрение не претендует на полноту, а отражает лишь тенденцию с точки зрения омического сопротивления ЭМС.

Можно заключить, что оценки, получаемые "из соображений размерности" позволяют на полуколичественном уровне описать ВАХ мембранной системы в широком диапазоне плотностей тока. Это позволяет считать, что развиваемые на основе анализа электрических флуктуаций представления о механизме переноса зарядов в ЭМС правильно отражают суть происходящих явлений. Очевидно, что количественное описание ВАХ требует детализации физической картины путем сопоставления ее с новыми экспериментальными

данными. Флуктуационные измерения, по нашему мнению, являются весьма информативным методом исследования пространственно-временной организации диссипативных структур, определяющих динамику переноса в электромембранных системах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-33998, 96-15-97608).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 237 с.
2. Хванг С.-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. 646 с.
3. Rubinstein I., Shtilman L. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1979. V. 75. № 2. P. 231.
4. Rubinstein I. // Reactive Polymers. 1984. V. 2. P. 117.
5. Li Q., Fang Y., Green M.E. // J. Colloid Interface Sci. 1983. V. 91. № 2. P. 412.
6. Green M.E., Yafuso M. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 12. P. 4072.
7. Fang Y., Li Q., Green M.E. // J. Colloid Interface Sci. 1982. V. 86. № 1. P. 185.
8. Колюбин А.В., Максимычев А.В., Тимашев С.Ф. // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 2. С. 223.
9. Малинецкий Г.Г., Мутин Н.А. // Новое в синергетике. Загадки мира неравновесных структур. М.: Наука, 1996. С. 191.
10. Тимашев С.Ф. // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. С. 17.
11. Тимашев С.Ф., Крученицкий Г.М., Будников Е.Ю. и др. // Атлас временных вариаций природных процессов. Т. 2 / Под ред. А.В. Николаева, А.Г. Гамбурцева. М.: Изд. Института физики Земли РАН, 1998.
12. Астафьева Н.М. // Успехи физ. наук. 1996. Т. 166. № 11. С. 1145.
13. Будников Е.Ю., Максимычев А.В., Колюбин А.В., Тимашев С.Ф. // Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах. Тез. докл. научно-технического семинара. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, 1998. С. 225-231.
14. Кири Ю.Э., Малкина И.М., Федотов Ю.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1993. Т. 35. № 3. С. 320.
15. Олемский А.И., Флат А.Я. // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163. № 12. С. 1.
16. Крайнов В.П. // Качественные методы в физической кинетике и гидрогазодинамике. М.: Высш. шк., 1989. 224 с.
17. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. С. 117.
18. Физические величины: справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
19. Максимычев А.В., Колюбин А.В., Тимашев С.Ф. // Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах. Тез. докл. научно-технического семинара. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, 1997. С. 46-49.

## НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕЛИНЕЙНЫХ ДИССИПАТИВНЫХ СИСТЕМАХ

УДК 541.2

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ИЗОБРАЖЕНИЙ

© 1999 г. М. Ю. Яблоков

Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

В специальной программе для персонального компьютера реализованы два основных алгоритма вычисления фрактальной размерности растровых изображений: метод сеток и метод парной корреляционной функции. Фрактальная размерность вычислена по наклону прямой линии, которая является линейной аппроксимацией зависимости, построенной в дважды логарифмических координатах. В общей сложности программа позволяет строить семь различных зависимостей, характеризующих фрактальные свойства анализируемого изображения. С помощью программы показана возможность построения профиля  $Z(x, y)$  изображения, рассматривая яркость как высоту; построенные профили можно обработать численно, применяя различные методы. Представлены результаты анализа изображений регулярных и модельных фракталов при использовании программы. Возможности программы при исследовании электронно-микроскопических изображений показаны на примере анализа наноструктурированных кластеров цинка, полученных при конденсации пара.

Большое количество неперiodических, и на первый взгляд хаотических структур, главным образом наноструктур, образующихся в различных физико-химических процессах, требует надлежащего описания с использованием количественных характеристик. Распространенным в настоящее время подходом, развитым Б. Мандельбротом [1], является использование методов фрактальной геометрии при описании таких нерегулярных структур, как форма облаков, береговая линия, форма агрегатов коллоидных частиц.

Настоящая работа является развитием исследований фрактальных агрегатов, которые начали проводиться в НИФХИ им. Л.Я. Карпова под руководством А.А. Лушниковца более 10 лет назад [2].

Исследование связи морфологических характеристик материалов и их физико-химических свойств представляет несомненный интерес. Особенно важную роль играет структура в агрегатах частиц нанометрового размера, поскольку поверхность данных агрегатов чрезвычайно велика, что очень важно для таких сфер применения наноструктурированных материалов, как катализ, химические сенсоры, гетерогенная фотохимия [3]. Агрегаты, которые играют активную роль в этих областях, имеют размеры порядка единиц и десятков микрон, а частицы, их составляющие – порядка единиц и десятков нанометров.

Анализ морфологии объектов обычно проводится по изображениям, полученным на сканирующем или просвечивающем электронном микроскопе. Изображения вводятся в компьютер путем сканирования фотографий. Основными алгорит-

мами обработки электронно-микроскопических изображений с целью получения фрактальной размерности являются: метод сеток и метод корреляционной функции плотности [4]. Метод сеток заключается в наложении на черно-белое изображение сетки с квадратными ячейками и вычислении зависимости количества ячеек  $N$ , занятых черными (либо белыми) пикселями, от размера ячейки  $\delta$ . Сеточная размерность  $D_g$  определяется по наклону полученной зависимости, построенной в дважды логарифмических координатах

$$D_g = \frac{\ln N}{\ln(1/\delta)}$$

В соответствии с правилом Мандельброта [1], для нерегулярных фракталов фрактальная размерность больше размерности, вычисленной по методу сеток (для границ областей) на единицу:  $D = D_g + 1$ .

Другим методом вычисления фрактальной размерности является метод корреляционной функции плотности, основанный на соотношении [5]

$$C(r) = \langle \rho(r)\rho(0) \rangle / \rho(0)^2 \sim r^{D-d},$$

где  $\rho(r)$  равно единице, если точка занята, и нулю, если свободна. Здесь  $d$  – размерность евклидова пространства объекта, в данном случае  $d = 2$ .

Целью данной работы является разработка программного обеспечения, позволяющего определять фрактальные размерности объектов по изображениям, и тестирование работы программы с использованием фракталов известной размерности.



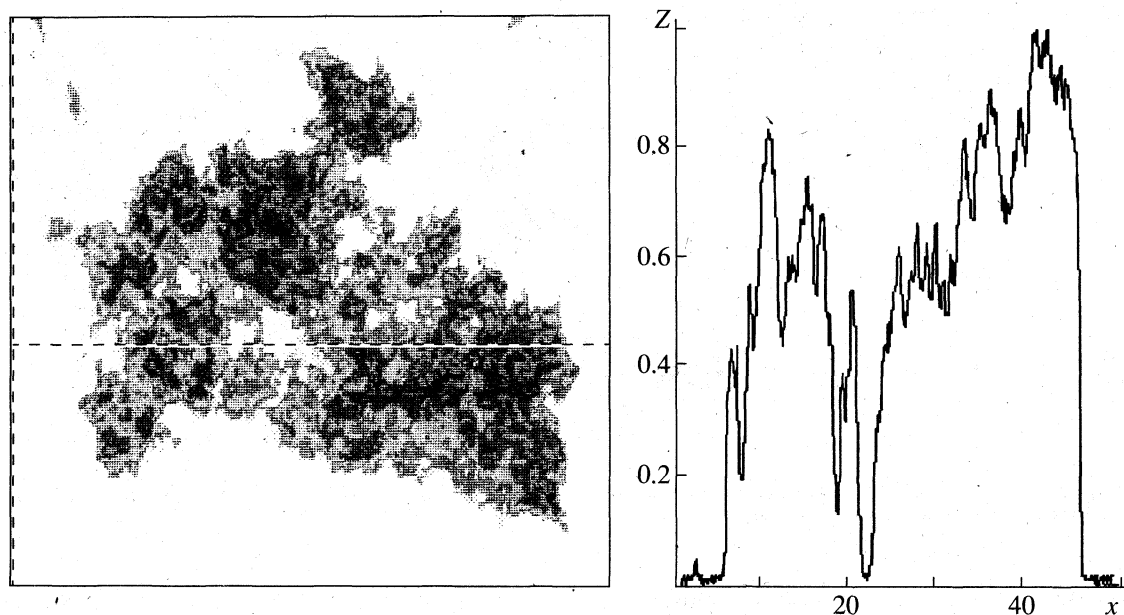


Рис. 1. Сечение  $Z(x)$  “плотного” агрегата цинка, полученного методом аэрозольного распыления. Слева представлен фрагмент электронной микрофотографии, размер изображения 50 мкм.

Алгоритмы вычисления размерностей, включающие метод сеток и корреляционных функций плотности, были реализованы в виде оверлейной подпрограммы “Фрактал” к системе научной графики SIG (Scientific Interactive Graphics). Система SIG (разработчики В.С. Ющенко и А.Н. Некрасов) предназначена для автоматизации измерений, обработки данных и численных расчетов в среде DOS на персональном компьютере. Подпрограмма “Фрактал” обрабатывает растровые изображения и вычисляет следующие зависимости.

1) Логарифм числа черных пикселей, содержащихся в квадрате, растущем из центра изображения, от логарифма числа пикселей, лежащих на стороне квадрата.

2) Логарифм числа белых пикселей, содержащихся в квадрате, растущем из центра изображения, от логарифма числа пикселей, лежащих на стороне квадрата.

3) Логарифм отношения числа черных пикселей к общему числу пикселей, содержащихся в кольце, толщиной в один пиксел, от логарифма радиуса кольца (в пикселах).

4) Для изображения, покрытого сеткой с шагом не менее  $2 \times 2$  пиксела, определяются следующие зависимости:

а) логарифм числа ячеек с черными пикселями от логарифма числа пикселей на стороне ячейки,

б) логарифм числа ячеек с белыми пикселями от логарифма числа пикселей на стороне ячейки,

в) логарифм числа ячеек, содержащих как черные, так и белые пиксели от логарифма числа пикселей на стороне ячейки,

г) логарифм числа ячеек, содержащих как черные, так и белые пиксели от логарифма числа ячеек, содержащих черные пиксели.

Построенные в дважды логарифмических координатах зависимости линейно аппроксимируются по методу наименьших квадратов, при этом диапазон аппроксимации выбирается из условия наименьшей среднеквадратичной ошибки аппроксимации, которая на практике не превосходит 1%.

Электронно-микроскопическое изображение с помощью “серого” сканера, имеющего 256 градаций яркости, и разрешение 400 dpi (точек на дюйм) с фотографий переводится в графический файл. При этом яркость полутонового изображения можно рассматривать как высоту рельефа реальной поверхности, т.е. по двумерному изображению восстанавливается трехмерная картина.

Для вычисления размерности изображение необходимо преобразовать в черно-белое. Делается это с помощью построения проекций, соответствующих выбранным уровням яркости, т.е. “высоты”. Так, для случая темного объекта на светлом фоне на нулевой “высоте”, отсчитываемой от подложки ( $Z = 0$ ), изображение состоит только из черных пикселей, а на “высоте”, соответствующей точкам с максимальной яркостью ( $Z = 1$ ) – только из белых. В проекции на выбранной высоте (яркости)  $Z_s$  точки, принадлежащие объекту, становятся черными ( $Z(x, y) > Z_s$ ), а точки, лежащие ниже выбранного уровня ( $Z(x, y) < Z_s$ ), – белыми.

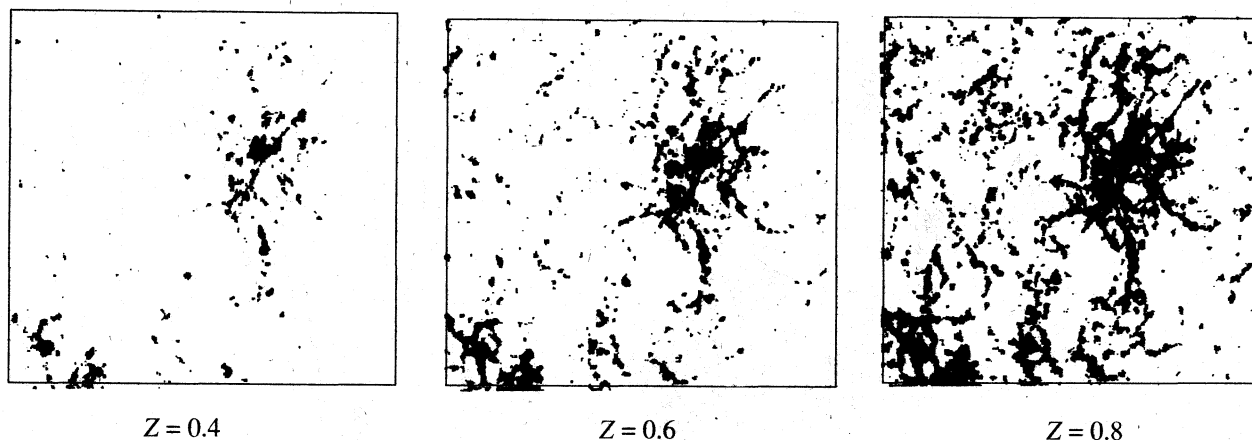


Рис. 2. Проекция “рыхлого” агрегата цинка, полученного методом аэрозольного распыления, при различных уровнях яркости. Размер стороны квадрата 3 мкм.

Необходимо учитывать, что для вычисления размерностей использовать проекции, лежащие ниже среднего уровня (с  $Z < 0.5$ ), не вполне корректно из-за эффекта “затенения” нижних областей верхними. Нижние же проекции представляют собой максимальный контур объекта. Использование проекций с  $Z$ , близким к единице, нецелесообразно, поскольку в этом случае слишком малое количество пикселей объекта не позволяет выполнить точный расчет размерности. Вообще говоря, согласно Мандельброту [1], фрактальная размерность объекта равна максимальной размерности подмножества точек объекта. Исходя из этого правила, необходимо вычислить размерность набора сечений и определить максимальную размерность этого набора.

Определять фрактальную размерность можно также по соотношению периметра и площади

$$\rho_D = (\text{периметр})^{1/D} / (\text{площадь})^{1/2} = [L(\delta)]^{1/D} / [A(\delta)]^{1/2}.$$

Это соотношение не зависит от размера объекта, но зависит от эталона длины  $\delta$  (размера ячейки сетки), и определяется по зависимости логарифма числа клеток, содержащих границу от числа черных пикселей.

Подпрограмма “Фрактал” позволяет визуализировать рельеф, т.е. получать и обрабатывать сечения:  $Z(x)$ - и  $Z(y)$ -зависимости яркости (высоты) от координат точек изображения. Полученные сечения можно использовать для определения различных параметров изображения: вычислять “шероховатость” поверхности, т.е. среднее квадратичное отклонение от среднего уровня, к сечениям можно применить преобразование Фурье для определения пространственных частот, а также можно построить автокорреляционную функцию.

В качестве примера визуализации рельефа на рис. 1 приведено сечение  $Z(x)$  одной из двух типов структур, а именно “плотного” агрегата, полученного при аэрозольном распылении цинка [6]. Значительная изрезанность поверхности агрегата свидетельствует о сильной неравновесности процесса его формирования.

На рис. 2 приведены проекции при различных  $Z_s$  другого типа структуры, а именно “рыхлого” агрегата. Из этого примера следует, что при агрегации цинка происходит формирование наноструктурированных цепочечных агрегатов.

Тестирование подпрограммы “Фрактал” для проверки соответствия размерностей “классических” фракталов и вычисленных по данным из-

#### Результаты вычисления фрактальных размерностей модельных систем

Наименование объекта	Известная фрактальная размерность	Измеренная фрактальная размерность
Триадная кривая Коха (рис. 3)	$\ln 4 / \ln 3 \cong 1.2619$	$1.27 \pm 0.01$
Треугольник Серпинского (рис. 4)	$\ln 3 / \ln 2 \cong 1.5850$	$1.60 \pm 0.01$
ОДА-кластер (рис. 5)	1.71 [7]	$1.70 \pm 0.01$ (по методу сеток) $1.71 \pm 0.03$ (по функции плотности) $1.73 \pm 0.01$ (по методу растущих квадратов)



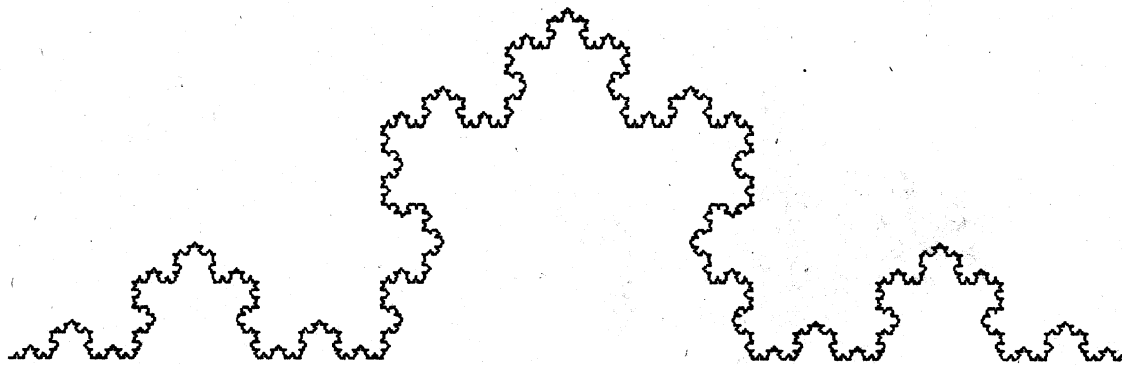


Рис. 3. Триадная кривая Кох. В начале отрезок единичной длины разбивается на три части, средняя часть заменяется двумя отрезками длиной  $1/3$  (первое поколение кривой). Далее каждая прямолинейная часть заменяется на целую кривую предыдущего поколения. Размерность кривой  $D = \ln 4 / \ln 3 \approx 1.2619$ .

мерений проводилось с использованием изображений стандартных регулярных фракталов: триадной кривой Кох, треугольника Серпинского, модельной структуре – агрегату, полученному при процессе ограниченной диффузией агрегации (ОДА-кластер) [7], а также по регулярным объектам: кругам, квадратам, решеткам.

Результаты тестирования приведены в таблице.

Общий вывод, который можно сделать в результате сопоставления данных, приведенных в таблице, таков, что в пределах точности не более 1% известные и вычисленные размерности совпадают, что свидетельствует о вполне удовлетворительной надежности получаемых с помощью подпрограммы “Фрактал” данных.

Наличие возможности построения разнообразных зависимостей с помощью подпрограммы “Фрактал” позволяет на практике различать массовые, поверхностные и пористые фракталы [8]. Эти типы фрактальных структур различаются по скейлинговым свойствам: масса–радиус, поверхность–радиус, пористость–радиус. Под “массой” в данном случае понимаются просто занятые ячейки (пиксели) изображения, под “поверхностью” – занятые ячейки с рядом лежащими свободными, “пористость” – это свободные ячейки, окруженные оболочками из занятых ячеек. Массовые фракталы имеют одинаковый скейлинг массы и поверхности, а если скейлинг массы и пористости одинаковый, то это пористый фрактал. У поверхностных фракталов только поверхность фрактальна, т.е. имеет свой скейлинг. В качестве модели реальных физико-химических систем можно рассматривать: кривую Кох (рис. 3) – как сечение поверхностного фрактала, треугольник Серпинского (рис. 4) – как пористый фрактал, ОДА-кластер (рис. 5) – как массовый фрактал (цепочечный агрегат).

В качестве примера вычисления фрактальных размерностей можно привести размерности двух типов структур, полученных при формировании цинка и оксида цинка методом аэрозольного распыления. Фрактальная размерность “плотного” агрегата (рис. 1), вычисленная по методу сеток, равна  $D = 2.46 \pm 0.01$ . Фрактальная размерность “рыхлого” агрегата определялась по проекциям, приведенным на рис. 2, она равна  $D = 1.85 \pm 0.01$ .

Таким образом, на основании приведенных результатов вычисления фрактальных размерностей различных структур можно утверждать, что при правильном применении подпрограмма

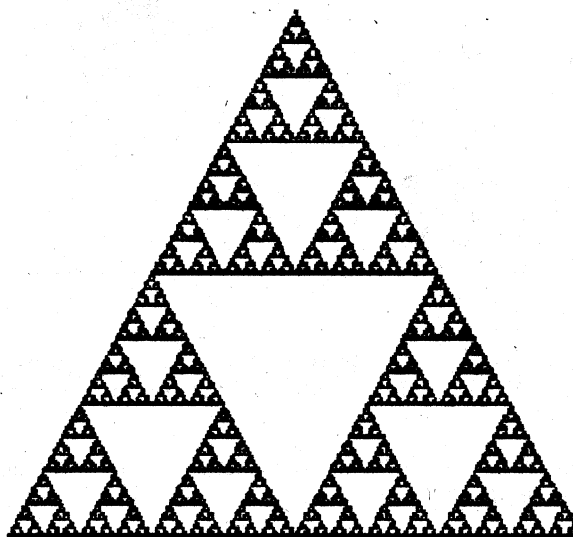


Рис. 4. Треугольник Серпинского. В начале из равностороннего треугольника вырезается середина – равносторонний треугольник с вершинами, лежащими в центре сторон исходного треугольника. Далее каждый из вновь образованных треугольников заменяется на треугольник с вырезанной серединой и т.д. Размерность  $D = \ln 3 / \ln 2 \approx 1.5850$ .

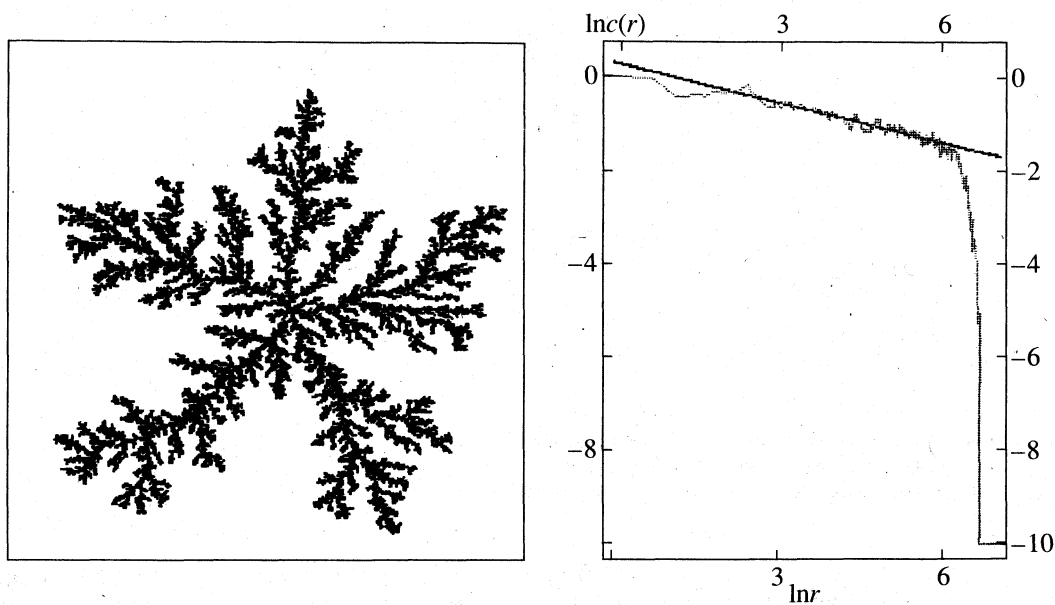


Рис. 5. Фрактальный анализ агрегата, полученного в процессе ограниченной диффузией агрегации: на графике справа показана функция плотности и ее линейная аппроксимация. Наклон прямой  $A = 0.29 \pm 0.03$ , поскольку  $A = D - d$ , где  $d = 2$  – размерность пространства (плоскости), то  $D = 1.71 \pm 0.03$ .

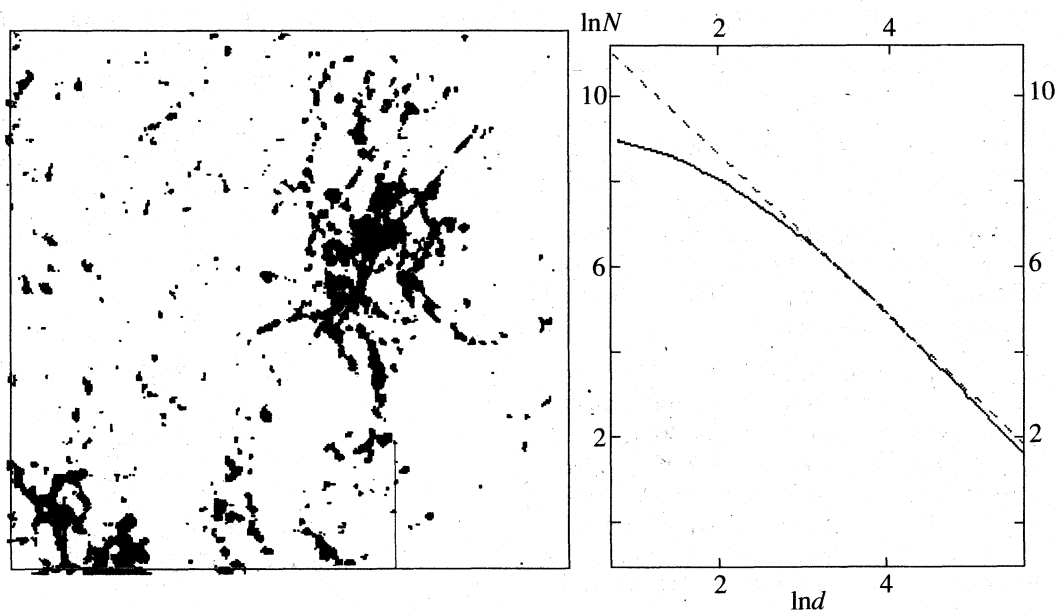


Рис. 6. Определение фрактальной размерности “рыхлого” агрегата цинка методом сеток:  $N$  – число ячеек,  $d$  – их размер. Наклон аппроксимирующей прямой (пунктирная линия на графике)  $D = 1.85 \pm 0.02$ .

“Фрактал” позволяет получать достаточно надежные данные.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mandelbrot B. The Fractal Geometry of Nature. N.Y.: Freeman, 1983.
2. Лушников А.А., Пахомов А.В., Черняева Г.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 1. С. 86.
3. Gleiter H. // J. Appl. Cryst. 1991. V. 24. P. 79.
4. Forrest S.R., Witten T.A. // J. Phys. A. 1979. V. 12. № 5. P. L109.
5. Cleary T., Samson R., Gentry J.W. // Aer. Sci. & Technol. 1990. V. 12. № 3. P. 518.
6. Яблоков М.Ю. // Тез. докл. 1-го Всерос. семинара “Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении”. Москва, 1997. С. 96.
7. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 254 с.
8. The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry // Ed. by D. Avnir. N.Y.: John Wiley, 1989.

## НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕЛИНЕЙНЫХ ДИССИПАТИВНЫХ СИСТЕМАХ

УДК 532.6

### САМООРГАНИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

© 1999 г. М. Ю. Яблоков\*, С. А. Завьялов\*, Е. С. Оболонкова\*\*

\* Государственный научный центр Российской Федерации

"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

\*\* Российская академия наук, Институт синтетических полимерных материалов, Москва

Исследована корреляция электрофизических, газочувствительных свойств и структуры наногетерогенных тонкопленочных покрытий, получаемых при вакуумной соконденсации металла и полимера (палладия и полипараксилилена). Обнаружено протекание процесса самоорганизации наночастиц металла, свидетельством которого является фрактальность получаемых структур. Фрактальность наноструктур определена по электронно-микроскопическим изображениям. Установлена непосредственная связь электрофизических и газочувствительных свойств покрытий с их морфологией. Найдено, что высокая газочувствительность при комнатной температуре по отношению к водороду наблюдается только при наличии фрактальной структуры в наногетерогенной пленке.

Наногетерогенные тонкопленочные структуры, представляющие собой матрицу одного материала с диспергированными в ней наночастицами другого, являются весьма перспективными материалами для микроэлектроники [1], катализа [2], фотопреобразователей и химических сенсоров [3]. Это связано, в первую очередь, со специфическими свойствами частиц наполнителя, отличающихся от свойств массивных материалов вследствие размерных эффектов. В таких структурах матрица, как правило, обладает открытой пористостью, поэтому практически все наночастицы доступны для воздействия внешней среды. Более того, вследствие трехмерной организации подобные структуры обладают существенно большей стабильностью, чем поверхностные островковые пленки и нанесенные катализаторы. Указанные обстоятельства определяют возрастающий интерес исследователей к наногетерогенным тонкопленочным структурам.

Известны различные способы изготовления подобных композитов: золь-гель-оксидная технология [3], вакуумная соконденсация мономера и металла [4], конденсация аэрозолей из газовой фазы [5]. Очевидно, что морфология и свойства наногетерогенных пленок зависят от параметров синтеза, а структура получаемых пленок во многом определяет их свойства. Однако в литературе практически отсутствуют конкретные данные, демонстрирующие зависимость свойств композитов от их структуры. Настоящая работа предназначена восполнить этот пробел.

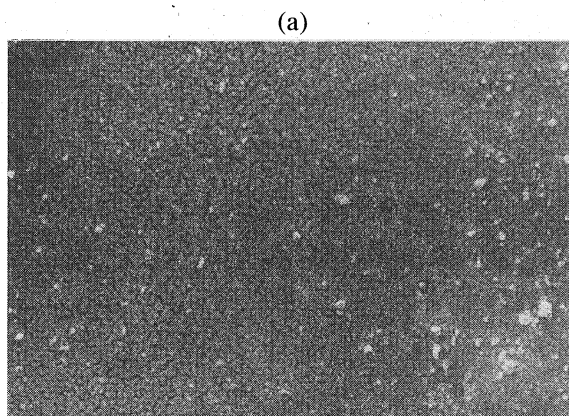
Целью данной работы является получение и анализ структуры металл-полимерных покрытий, а также исследование связи электрофизических и газочувствительных свойств покрытий с их морфологией.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наногетерогенные структуры формировались методом вакуумной соконденсации металла (палладия) и мономера (бирадикала параоксилилена). Для нанесения композитов использовалась установка, которая откачивалась электроразрядным и сорбционным насосами до давления  $10^{-7}$  Торр. Бирадикал получали в двухзонной печи: в первой зоне исходный продукт циклофан возгонялся при температуре 360 К, во второй зоне пары циклофана подвергались пиролизу при 930 К. Для получения потока частиц металла использован источник, в котором пленка палладия испарялась за счет электронно-лучевого разогрева, после чего пучок палладия коллимировался и направлялся на мишень. Интенсивность пучка палладия составляла  $10^{-7}$  г/(см<sup>2</sup> с). Соконденсация мономера и металла осуществлялась на подложку, охлаждаемую жидким азотом. В качестве подложки использовались полированные кварцевые пластинки  $5 \times 5$  мм с платиновыми контактами.

При нагреве конденсата до комнатной температуры происходила полимеризация мономера. Концентрация металла варьировалась путем изменения потока мономера на подложку при постоянном потоке палладия. Толщина покрытия не превышала во всех случаях 1 мкм и достигалась выбором времени нанесения при заданном режиме, откалиброванном заранее по массе образца.

В качестве объектов исследования были выбраны три образца с различным содержанием палладия (1, 2,5, 8 об. %). На рис. 1–3 представлены электронные микрофотографии образцов 1–3, полученные на сканирующем электронном микроскопе JSM-5300 LV фирмы "Jeol" (Япония).



(б)

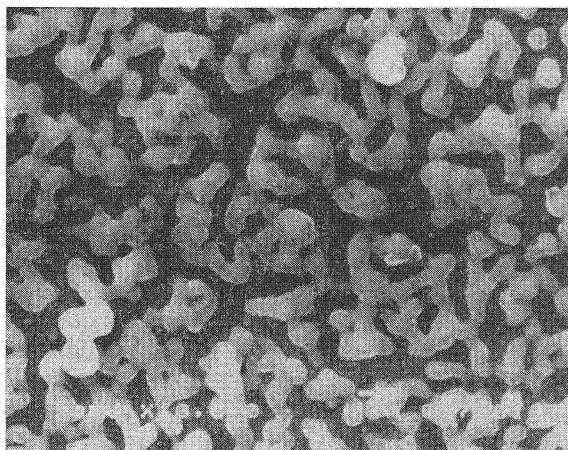
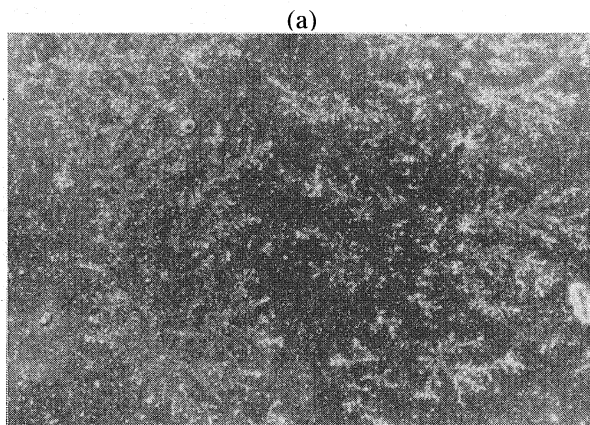


Рис. 1.



(б)

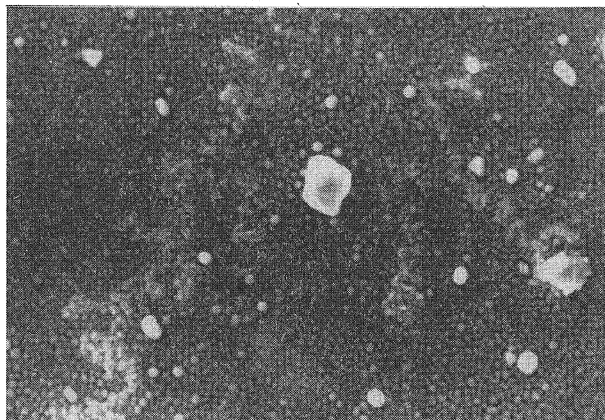
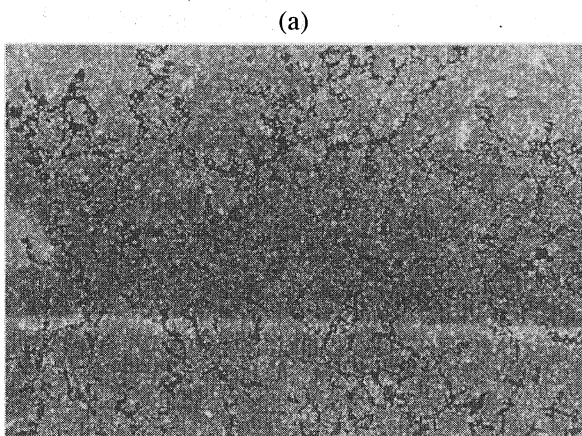


Рис. 2.



(б)

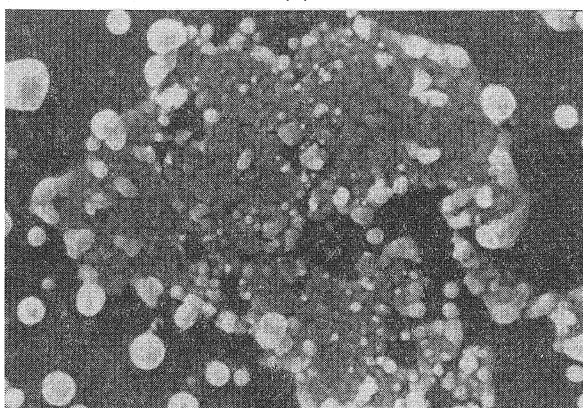


Рис. 3.

При низкой объемной концентрации палладия (1 об. %) поверхность образца покрыта одномолекулярными цепями полимера – полипарааксилена, формирующими практически плотную упаковку (рис. 1). При концентрации металла 8 об. % (образец 3, рис. 3) поверхность представляет собой островки с изрезанными границами, соединенные

перемычками. При промежуточной концентрации палладия в 2.5 об. % на поверхности образуются агрегаты (образец 2, рис. 2). На увеличенном изображении видны частицы диаметром менее 100 нм, которые составляют эти агрегаты.

Электропроводность образцов измерялась стандартным методом. Результаты измерений пред-

ставлены в таблице. Как известно, чистый полипараксилилен является диэлектриком, контрольные образцы этого материала без металлических частиц обладали сопротивлением не менее  $10^{16}$  Ом/квadrat. Следовательно, в данном случае сопротивление тонких пленок определяется только долей наночастиц палладия. По-видимому, токперенос в них осуществляется за счет прыжковой проводимости по металлическим частицам. В этом случае температурная зависимость электропроводности должна иметь вид, типичный для островковых металлических пленок [6]

$$\sigma \propto \exp(-\Delta E/kT), \quad (1)$$

где  $\sigma$  – проводимость образца,  $\Delta E$  – энергия активации проводимости. Именно такой вид температурной зависимости электропроводности наблюдался для образцов 1 и 2. Величина  $\Delta E$  составляла 0.05–0.1 эВ, что также типично для таких пленок.

Для образца 3 температурная зависимость электропроводности иная, и описывается соотношением, характерным для массивных металлов и сплошных металлических пленок

$$R = R_0(1 + \alpha\Delta T), \quad (2)$$

где  $R$  – сопротивление образца,  $\alpha$  – температурный коэффициент сопротивления. Однако величина  $\alpha$  в данном случае составляет  $\alpha = 7.7 \times 10^{-5}$  1/К, тогда как массивного палладия она равна  $3.8 \times 10^{-3}$  1/К. Такое различие величины  $\alpha$  может быть связано с тем, что образец представляет собой суперпозицию участков с различными температурными зависимостями сопротивления.

Газочувствительность образцов исследовалась по изменению электропроводности при адсорбции водорода при комнатной температуре. Если сопротивление образцов 1 и 3 практически не изменяется при напуске водорода, то сопротивление образца 2 существенно зависит от давления (рис. 4). Таким образом, образец с концентрацией металла в 2.5 об. % демонстрирует достаточно высокую газочувствительность, по своим параметрам приближающуюся к высокоорганизованным тонкопленочным структурам. Такой характер зависимости газочувствительности от концентрации металла в композите, а именно резкий максимум газочувствительности при концентрации металла в 2.5% свидетельствует о том, что в образце 2 сформировалась структура, дающая очень высокий адсорбционный отклик электропроводности.

Структура покрытий, полученных методом вакуумной соконденсации, исследовалась по микрофотографиям (рис. 1–3). Изображения вводились в персональный компьютер с помощью сканера и обрабатывались с использованием специально разработанной программы “Фрактал” [7]. Определение фрактальной размерности изображений

Характеристики структуры и свойств покрытий металл-полимерных покрытий с различной концентрацией наночастиц палладия

Образец	$c_m$ , об. %	$R$ , Ом/квadrat	$D \pm 0.01$
1	1	$5.2 \times 10^{11}$	1.99
2	2.5	$2.1 \times 10^8$	1.87
3	8	$1.8 \times 10^3$	1.93

Обозначения:  $c_m$  – объемная концентрация палладия,  $R$  – электрическое сопротивление,  $D$  – фрактальная размерность.

производилось по методу сеток [8]. Изображение покрывается сеткой с квадратными ячейками и определяется количество ячеек  $N$ , покрывающих объект, при различных размерах ячейки. По этой зависимости, представленной в двойном логарифмическом масштабе, т.е. зависимости логарифма количества ячеек  $N$  от логарифма размера ячейки  $d$ , определяется фрактальная размерность. Фрактальная размерность равна наклону прямой, являющейся линейной аппроксимацией найденной зависимости. В таблице приведены величины измеренной фрактальной размерности для образцов 1–3.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерения фрактальной размерности изображений образцов показывают, что структура наногетерогенного материала существенно зависит от концентрации частиц палладия в полимерной матрице. Как следует из таблицы, образец 1 имеет структуру плотной упаковки (размерность мало отличается от 2), образец 2 имеет фрактальную структуру с размерностью 1.87, а образец 3 имеет структуру, переходную от фрактальной к плотной упаковке.

Структура, приведенная на рис. 2а, напоминает фрактальный кластер (рис. 5), получаемый при

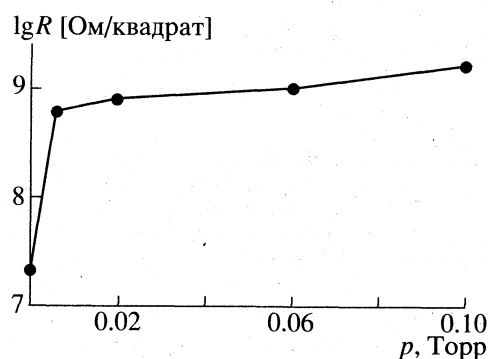


Рис. 4. Газочувствительность к водороду наногетерогенной пленки с концентрацией палладия 2.5 об. % (образец 2). Зависимость сопротивления образца от давления водорода.

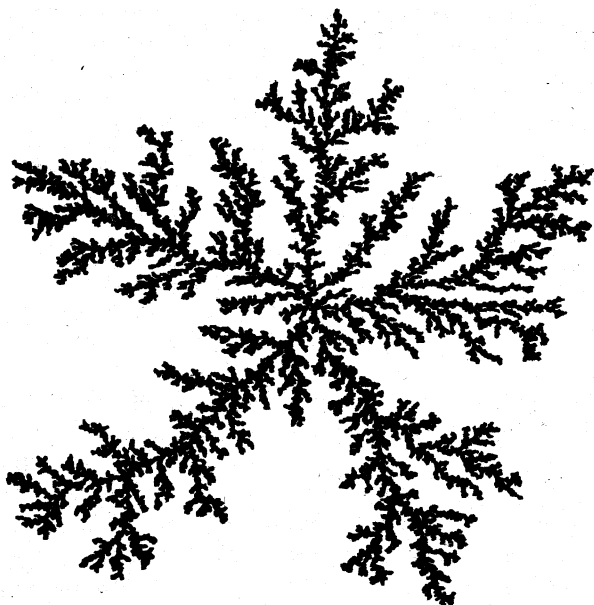


Рис. 5. Фрактальный кластер, возникающий в результате двумерной ограниченной диффузией агрегации, размерность  $D = 1.71$ .

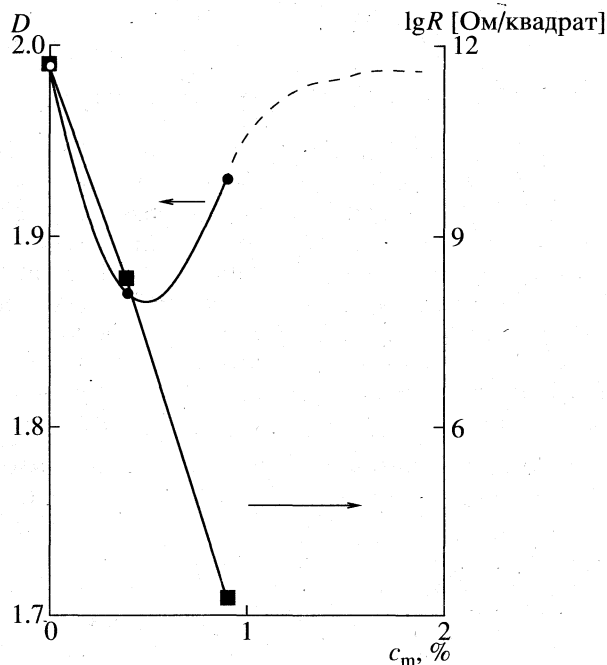


Рис. 6. Зависимость фрактальной размерности и электропроводности образца от концентрации палладия в пленке. Точками обозначен рост размерности при переходе от кластеров к сплошной пленке с увеличением концентрации металла.

моделировании двумерной диффузионно-ограниченной агрегации в модели Виттена–Сандера [9], фрактальная размерность которого  $D = 1.71$ . На практике минимальная размерность кластера палладия не достигается из-за постоянного присут-

ствия потока мономера, ограничивающего рост кластера. При малом потоке мономера формируется пленка, близкая по свойствам к металлической пленке, а при большом потоке мономера формируется почти сплошная полимерная пленка. Используя данные таблицы, можно построить зависимость наблюдаемой фрактальной размерности от концентрации металла (рис. 6). При концентрациях менее 1 об. % и более 8 об. % формируется регулярная структура, размерность которой близка к 2. В промежуточном интервале  $1 < c_m < 8$  формируются фрактальные наноструктуры, характеризующиеся размерностью  $D < 2$ . Минимальная размерность предполагается равной размерности кластера в модели Виттена–Сандера. Реально эта минимальная размерность не достигается, поскольку в образце, в отличие от модели, имеется суперпозиция фрактальной структуры и структуры типа плотной упаковки. Поэтому измеренная размерность изображения образца вследствие усреднения оказывается выше минимальной.

Кластер, образовавшийся на подложке, при концентрации металла 2.5 об. % имеет диаметр порядка 100 мкм (рис. 2а). По данным об электропроводности образца 2 и ее температурной зависимости неметаллического типа можно заключить, что набор таких независимо сформировавшихся кластеров, а их в образце может быть порядка сотни, не имеет непосредственного электрического контакта между собой. При напуске водорода такой контакт возникает, и проводимость образца резко возрастает, что свидетельствует об объединении 100-микронных кластеров в единый перколяционный кластер размером около 5 мм. Отсутствие газочувствительности при большой концентрации металла (8 об. %) свидетельствует о том, что размер кластеров увеличился, и они объединились в единый агрегат с проводимостью металлического типа.

Кластеры металла на поверхности образца при увеличении объемной концентрации металла растут, их количество уменьшается, и общая площадь промежутков между кластерами также уменьшается. Таким образом, чем меньше промежутки между кластерами, тем меньшему количеству газа необходимо адсорбироваться для возникновения электрического контакта между кластерами, и соответственно газочувствительность наногетерогенных структур будет возрастать при увеличении концентрации металла. При дальнейшем росте концентрации металла, когда достигается порог перколяции, газочувствительность резко падает. Образование перколяционного кластера регистрируется по смене типа проводимости образца с прыжкового, характерного для малых концентраций металла, на металлический тип при больших концентрациях металла.



При малых концентрациях металла (менее 2.5 об. %), когда кластеры металла малы, то газо-чувствительность отсутствует по причине слишком большого расстояния между участками с металлической проводимостью, и образец, независимо от адсорбции газа, проявляет неметаллический тип проводимости.

Рассмотрим подробно условия формирования фрактального агрегата на поверхности охлаждаемой подложки. Известно, что диссипация энергии вызывает возникновение упорядоченных структур, в нелинейной динамике называемых "диссипативными структурами" [10]. К примеру, в жидкости при непрерывном подводе энергии возникает конвективная неустойчивость и образуются ячейки Бенара. Аналогично, при росте металл-поллимерных пленок неравновесность процесса охлаждения приводит к образованию наногетерогенных фрактальных структур. При равновесном охлаждении частиц на подложке с комнатной температурой, фрактальные структуры не образуются, а образуются равномерные покрытия за счет поверхностной диффузии.

По-видимому, образование фрактальной структуры в наногетерогенной пленке определяется силами электростатической природы. Наличие во фрактальном кластере диполей с большими дипольными моментами обуславливает корреляции, существующие во фрактальной системе. Сильные неоднородные электромагнитные поля, возникающие в кластере, воздействуют на подлетающие частицы, изменяют их траекторию, и вызывают

присоединение частиц к границам кластера, обеспечивая его рост. Подвижность наночастиц на поверхности, охлаждаемой жидким азотом, пренебрежимо мала, поэтому рост кластера за счет поверхностной диффузии частиц представляется маловероятным.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-34036).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крупенин В.А. // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 5. С. 35.
2. Воронцов П.С., Голубева Е.Н., Герасимов Г.Н. и др. // Журн. физ. химии. В печати.
3. Галямов Б.Ш., Завьялов С.А., Завьялова Л.М. // Там же. 1995. Т. 69. № 6. С. 1071.
4. Sergeev G., Zagorskii V., Petrukchina M. et al. // Analytical Communications. 1997. V. 34. P. 113.
5. Ген М.Я., Миллер А.В. // Поверхность. 1983. № 2. С. 150.
6. Трусов Л.И., Холмянский В.А. Островковые металлические пленки. М.: Металлургиздат, 1973. 321 с.
7. Яблоков М.Ю. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 214.
8. Forrest S.R., Witten T.A. // J. Phys. A. 1979. V. 12. № 5. P. L109.
9. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991.
10. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979.

## НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕЛИНЕЙНЫХ ДИССИПАТИВНЫХ СИСТЕМАХ

УДК 541.124

### ФЛИККЕР-ШУМ В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ (МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ФЛУКТУАЦИИ В СТАЦИОНАРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ)

© 1999 г. В. Л. Ключихин, С. Г. Лакеев, С. Ф. Тимашев

Государственный научный центр Российской Федерации  
"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

Методом Монте-Карло исследована кинетика стационарного процесса гомогенной и негомогенной генерации и рекомбинации активных частиц в кубической решетке. В качестве кинетической переменной рассмотрено полное число частиц в системе. Найдены параметры процесса, характеризующие спектр мощности флуктуаций и разностный момент второго порядка. Показано, что из анализа спектра флуктуаций возможно получить оценку кинетических параметров элементарных стадий рассматриваемого процесса. Построены вейвлет-карты наблюдаемой кинетики числа частиц в системе, демонстрирующие феномен масштабной инвариантности флуктуаций во времени.

В химических процессах в конденсированной фазе (в частности, при гомогенных или гетерогенных каталитических превращениях) макроскопическая кинетика во многом определяется микро-скопической динамикой среды в относительно протяженных (с точки зрения характерных размеров переходных комплексов, формирующихся в ходе элементарного акта) пространственных областях с масштабом от нанометров до сотых или десятых долей микрона. На это указывают прямые наблюдения методом сканирующей туннельной микроскопии динамики процесса диссоциативной адсорбции молекулярного кислорода на платине [1]; о возможностях динамических перестроек структуры твердотельных фрагментов указанных масштабов свидетельствуют полученные методом высокоразрешенной электронной микроскопии [2] данные об эволюции нанокристаллических кластеров свинца (размером от 4 до 10 нм).

Химические процессы в такого рода динамических системах, через которые проходят относительно большие потоки энергии, могут быть одновременно статистически "стационарными" и "нестационарными" кинетически. В первом случае речь идет о макроскопической кинетике процесса, усредненной за относительно большой промежуток времени, во втором – об анализе ее флуктуаций, определяемых неравновесными возмущениями с соответствующими функциями распределения [3–5].

Оба типа кинетики несут информацию о микро-скопических параметрах системы и элементарных стадиях превращений, но, несмотря на это, предметом исследований в химической кинетике, как правило, является лишь макроскопическая кинетика. В данной работе мы покажем, что исследование флуктуационной составляющей хи-

мической кинетики может дать не менее полезную информацию о микро-скопических параметрах системы, определяющих наблюдаемый в эксперименте процесс.

Для получения знаний о таких процессах можно использовать развитый в работах [4–6] общий феноменологический подход к эволюции нелинейных диссипативных систем, основанный на анализе временных рядов измеряемых динамических переменных. Данная статья посвящена обсуждению методологических проблем соответствующего анализа кинетики химических реакций в активной среде. В качестве примера будет проведено компьютерное моделирование по методу Монте-Карло одной из классических задач – кинетики генерации и рекомбинации активных частиц в твердой фазе в условиях воздействия внешнего источника энергии.

#### ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ АНАЛИЗА ВРЕМЕННЫХ РЯДОВ

Флуктуационная кинетика сложной системы, эволюционирующей во времени и наблюдаемая как временной ряд некоторой ее характеристики  $V(t)$  в простейшем случае носит характер "броуновского" движения относительно средней величины  $V_{cp}$ . Следует отметить, что даже в этом простейшем случае высокочастотная составляющая спектра мощности не носит характера "белого" шума, что свидетельствует о присутствии корреляции между значениями переменной на малых временах и невозможности релаксации возникающих флуктуаций за сколь угодно малое время. В более сложном случае зависимость  $V(t)$  характеризуется многорежимным характером кинетики со случайной временной зависимостью момен-



та переключения между режимами, резким нерегулярным характером временного поведения константы скорости процесса при сохранении такого поведения на нескольких декадах временной шкалы [6].

Следуя [4–6], полагаем, что при изменении во времени  $t$  анализируемой динамической переменной  $V(t)$  происходят резкие и непредсказуемые срывы режима, реализующиеся в кратковременных динамических всплесках (нерегулярностях “ $b$  (burst)-типа”) и резких скачках (нерегулярностях “ $j$  (jump)-типа”) переменной  $V(t)$ . Параметры рассматриваемого эволюционного процесса определяются через совокупные свойства моментов времени и амплитуд этих нерегулярностей и имеют смысл компонентов  $K$ -энтропии Колмогорова, т.е. характеризуют скорость потери корреляционных связей в последовательности рассматриваемых нерегулярностей. Такие параметры являются своего рода “паспортными данными” эволюционирующей системы в условиях конкретных сторонних воздействий.

Фактически при этом предполагается, что временная динамика рассматриваемых нелинейных систем представляет собой временной фрактал: значимыми (с точки зрения получения информации о системе) являются не все точки на временной оси, а лишь точки “маркеров-нерегулярностей” – резких всплесков, скачков и разрывов производной динамических переменных. Последнее обстоятельство придает рассматриваемым фракталам своего рода “полихромизм” – цветовую гамму по типам нерегулярностей, тем более, что информация о всплесках и скачках получается из анализа разных зависимостей: частотных спектров автокорреляторов и разностных моментов различных порядков (“структурных функций”) соответственно. Заметим также, что в отличие от процедур “дробного интегрирования” по идеальному математическому фракталу [7, 8], в развиваемом подходе рассматривается интегрирование по “реальным” временным фракталам, для которых скейлинг реализуется лишь на нескольких декадах временной шкалы.

Согласно [4, 5], информация о состоянии и особенностях динамики сложных диссипативных систем, определяемая нерегулярностями “ $b$ -типа”, содержится в спектрах мощности  $S(f)$  измеряемой динамической переменной  $V(t)$ . В этом случае зависимость  $S(f)$  может быть представлена в виде

$$S_n(f) \approx f_0^n S_n(0) / (f_0^n + f^n), \quad f_0 = \lambda_0 K_0 / 2\pi. \quad (1)$$

Здесь  $\lambda_0 K_0$  – компонента вектора  $K$ -энтропии Колмогорова [5], характеризующая “нелинейную” релаксацию – релаксационное затухание в коррелированной последовательности динамических всплесков переменной  $V(t)$  с полной “потерей па-

мяти” на временах  $\tau_M \sim f_0^{-1} \sim (\lambda_0 K_0 / 2\pi)^{-1}$ , где  $K_0$  – масштабно-инвариантный параметр процесса;  $n$  – параметр, характеризующий степень коррелированности в последовательности динамических всплесков, т.е. “память”, реализующаяся в эволюционном процессе на малых временах;  $S_n(0)$  – значение спектральной мощности в пределе  $f \rightarrow 0$ . Согласно [5], зависимости (1) для спектра мощности  $S_n(f)$  соответствует закон релаксации Кольрауша–Леви [9] для автокоррелятора (при  $n > 1$ )

$$\langle N(t)N(\tau + t) \rangle \sim f_0 S_n(0) \exp[-(\lambda_0 K_0 \tau)^{n-1}].$$

Дополнительная информация о состоянии и особенностях динамики сложных диссипативных систем, определяемая нерегулярностями “ $j$ -типа”, содержится в других комбинациях функций  $V(t)$  – “разностных моментах”  $\Phi^{(p)}(\tau)$  различного порядка  $p$ :

$$\Phi^{(p)}(\tau) = \langle |V(t) - V(t + \tau)|^p \rangle, \quad (2)$$

где величина  $\tau$  характеризует временной интервал между двумя анализируемыми значениями  $V(t)$ . Функции  $\Phi^{(p)}(\tau)$  часто вводятся при рассмотрении задач развитой турбулентности, где они носят название “структурных функций”.

Было показано [4–6], что зависимости  $\Phi^{(p)}(\tau)$  формируются исключительно нерегулярностями “ $j$ -типа” – скачками (разрывами производной) функции  $V(t)$ , которые в общем случае реализуются и в точках “ $b$ -типа”. Простейшие интерполяционные выражения для разностного момента второго порядка имеют вид [5, 6]

$$\begin{aligned} \Phi^{(2)}(\tau) &\sim g_\Phi \Gamma^{-2}(\nu_0 + 1) (\lambda_{01} K_{01} \tau)^{2\nu_0}, \quad \lambda_{01} K_{01} \tau \ll 1; \\ \Phi^{(2)}(\tau) &\sim g_\Phi [1 - \Gamma^{-1}(\nu_0) (\lambda_{01} K_{01} \tau)^{\nu_0 - 1} \times \\ &\times \exp(-\lambda_{01} K_{01} \tau)]^2, \quad \lambda_{01} K_{01} \tau \gg 1. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $\lambda_{01} K_{01}$  – компонента вводимого вектора  $K$ -энтропии Колмогорова, определяющая среднюю скорость потери информации об исходном значении локальной динамической переменной ( $K_{01}$  – масштабно-инвариантный параметр рассматриваемого процесса); параметр  $\nu_0$  характеризует скорость потери информации при малых  $\tau$ ,  $g_\Phi$  – константа.

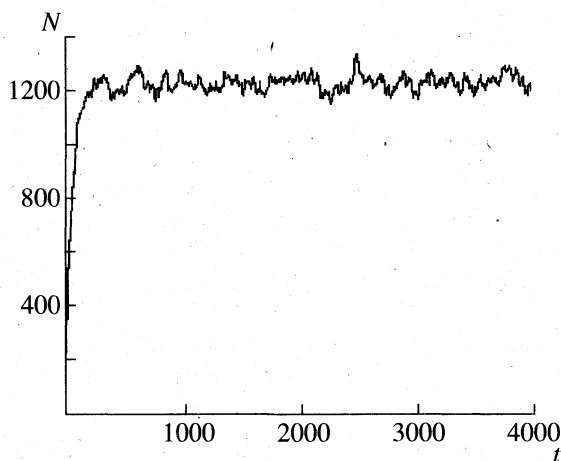
Информация, получаемая из анализа спектров мощности и разностных моментов, может быть дополнена данными вейвлет-анализа [10], которые визуализируют особенности “неупорядоченной и хаотической” эволюции вдоль временной шкалы исследуемого процесса, а также позволяют выявлять факт реализации временной масштабной инвариантности (“временной скейлинг”) при изменении временного масштаба.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ФЛУКТУАЦИОННОЙ КИНЕТИКИ

Метод компьютерного моделирования Монте-Карло позволяет при полностью задаваемом априори механизме исследуемого процесса получить временные ряды требуемой длины и временного масштаба. Данный подход в последнее время начинает применяться для компьютерного моделирования и спектрального анализа флуктуаций в химической кинетике [11].

Для рассмотрения стационарного процесса генерации и диффузионно-контролируемой рекомбинации свободных радикалов используем модель, разработанную в [12, 13].

Пусть реагирующие частицы (свободные радикалы) совершают случайные блуждания по простой кубической решетке по соседним узлам со средним временем перескока  $\Delta t$ . Решетка имеет размеры  $101 \times 101 \times 101l^3$ , где  $l$  – период решетки. Реакция  $A + A \rightarrow C$  моделируется аннигиляцией частиц при встрече в соседних узлах. Соседними узлами к узлу  $(0, 0, 0)$ , например, считаются не только узлы  $(\pm 1, 0, 0)$ ,  $(0, \pm 1, 0)$ ,  $(0, 0, \pm 1)$ , но также  $(0, \pm 1, \pm 1)$ ,  $(\pm 1, 0, \pm 1)$ ,  $(\pm 1, \pm 1, 0)$ ,  $(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$  – всего  $3^3 - 1 = 26$  узлов. В этом случае, в зависимости от геометрии взаимного расположения, расстояние между соседними узлами равно  $l$ ,  $\sqrt{2}l$  или  $\sqrt{3}l$ , т.е. аннигиляция частиц происходит при сближении их на расстояние  $R_p$ , меньшее  $2l$  [12, 13].



**Рис. 1.** Типичный временной ряд числа свободных радикалов в объеме  $101 \times 101 \times 101l^3$  при заданной мощности генерации частиц и их гибели при встречах в соседних узлах решетки. В качестве единицы времени использовано среднее время ожидания диффузионного перескока частицы в соседний узел. Здесь и далее на рисунках время  $t$  приведено в безразмерных единицах (см. описание модели в тексте).

Диффузионная константа в нашем случае, очевидно, равна  $D = l^2/6\Delta t$ , а бимолекулярная константа скорости соответственно  $k = 8\pi DR_p$  (удвоенный по сравнению со стандартным выражением численный коэффициент отражает то, что обе реагирующие частицы являются подвижными и необходимо использовать коэффициент их взаимной диффузии, равный  $2D$ ). Используются циклические граничные условия: после выхода за границы куба частица появляется на противоположной грани. Начальное распределение частиц может быть разыгранным либо случайным (гомогенным), либо группами из нескольких частиц (шпуры) с гауссовским пространственным распределением. В случае генерации частиц в шпурах сначала разыгрываются координаты центров шпуров, затем в соответствии с гауссовским распределением со стандартным радиусом  $R_s$  разыгрываются координаты заданного числа частиц в шпуре. В последующем, принимая за единицу длины постоянную решетку  $l$  и времени  $\Delta t$ , переходим к безразмерным единицам для параметров модели.

На рис. 1 приведен типичный результат машинного эксперимента (в виде временного ряда) числа частиц  $N(t)$  в кубе  $101 \times 101 \times 101$  постоянной решетки при гомогенной и негомогенной генерации. Среднее количество радикалов растет с течением времени от нуля до некоторой стационарной величины, относительно которой совершаются флуктуации.

Для детального исследования этого сигнала в области стационарной кинетики использован спектральный метод анализа, описанный выше. Из временного ряда, представляющего изменение общего количества частиц  $N(t)$  после установления стационарного режима в системе, был получен Фурье-спектр автокорреляционной функции  $\langle N(t)N(t + \tau) \rangle$ , изображенный на рис. 2. Для того, чтобы точнее определить характерные параметры спектра, использовались сглаженные с помощью частотного фильтра спектры (см. рис. 2). В таблице представлены значения параметров  $n$ ,  $f_0$  и  $S_0$ , найденные для следующих режимов генерации-рекомбинации:

а) гомогенная генерация частиц и диффузионно-контролируемая рекомбинация в объеме куба с ребром 101,

б) гомогенная генерация и рекомбинация в объеме куба при различных значениях (от 29 до 101) его ребра (с целью выявления возможной роли граничных эффектов),

в) гомогенная генерация и рекомбинация в объеме куба с ребром 101 в случае анизотропии подвижности; в этом случае вводится параметр  $\gamma$ , равный отношению подвижности частиц вдоль одной из координатных осей  $z$  к подвижности вдоль

Параметры моделирования и результаты анализа временных рядов генерации-рекомбинации свободных радикалов

Опыт	$N_s$	$R_s$	$L$	$G$	$N_{cp}$	$c \times 10^3$	$c_s \times 10^3$	$\gamma$	$\lg S_0$	$n$	$b$	$-\lg f_0$
1	1		101	5	764	0.74		1.0	4.58	1.92	0.67	2.04
2	1		101	5	999	0.97		0.1	4.73	1.92	0.68	2.12
3	1		101	5	891	0.86		0.33	4.88	1.95	0.66	2.17
4	1		101	5	495	0.48		10	4.31	1.92	0.65	1.91
5	1		101	5	630	0.61		3	4.62	1.94	0.66	2.04
6	1		29	1	46	1.89			2.97	1.83	0.03	1.61
7	1		35	2	86	2.01			3.24	1.84	0.28	1.61
8	1		41	3	136	1.97			3.59	1.84	0.46	1.70
9	1		51	6	259	1.95			3.60	1.83	0.76	1.55
10	1		61	2	220	0.97			4.10	1.92	0.27	2.00
11	1		71	17	738	2.06			4.23	1.85	1.20	1.63
12	1		81	5	538	1.01			4.48	1.94	0.66	1.98
13	1		91	36	1538	2.04			4.43	1.82	1.54	1.59
14	1		101	50	2121	2.06			4.83	1.80	1.70	1.74
15	1		101	50	2117	2.05			4.54	1.83	1.69	1.56
16	1		101	40	1941	1.88			4.75	1.82	0.595	1.73
17	5	3	101	10	1368	1.33	44.21		4.89	1.75	1.52	1.93
18	5	3	101	1	439	0.43	44.21		4.74	1.82	0.50	2.34
19	5	4	101	10	1570	1.52	18.65		4.91	1.78	1.60	1.85
20	5	4	101	1	513	0.5	18.65		4.64	1.85	0.60	2.19
21	5	5	101	10	1746	1.69	9.55		4.82	1.77	1.66	1.78
22	5	5	101	1	563	0.55	9.55		4.67	1.86	0.64	2.16
23	4	3	101	10	1306	1.27	35.37		4.89	1.76	1.48	1.94
24	4	3	101	1	418	0.41	35.37		4.67	1.84	0.47	2.29
25	4	4	101	10	1505	1.46	14.92		4.62	1.88	1.57	1.74
26	4	4	101	1	485	0.47	14.92		4.74	1.84	0.54	2.29
27	4	5	101	10	1643	1.59	7.64		4.69	1.84	1.55	1.71
28	4	5	101	1	539	0.52	7.64		4.77	1.87	0.56	2.26

Обозначения:  $N_s$  – число радикалов в шпуре,  $R_s$  – радиус шпура в постоянных решетке,  $L$  – линейный размер системы в постоянных решетке,  $G$  – мощность генерации, шпур/ед. времени,  $N_{cp}$  – среднее число радикалов в системе,  $c$  – средняя концентрация частиц в объеме ( $c = N_{cp}/L^3$ ),  $c_s$  – начальная локальная концентрация в шпуре ( $c_s = 3N_s/4\pi R_s^3$ ),  $\gamma$  – параметр анизотропии ( $D_z = \gamma D_y = \gamma D_x$ ),  $\lg S_0$  – низкочастотный предел логарифма спектральной плотности,  $n$  – наклон частотной зависимости в области “фликкер-шума”,  $b$  – параметр зависимости  $\lg S(f) = n \lg f + b$ ,  $\lg f_0$  – логарифм частоты “потери памяти” в системе ( $f_0 = \tau_M^{-1}$ ).

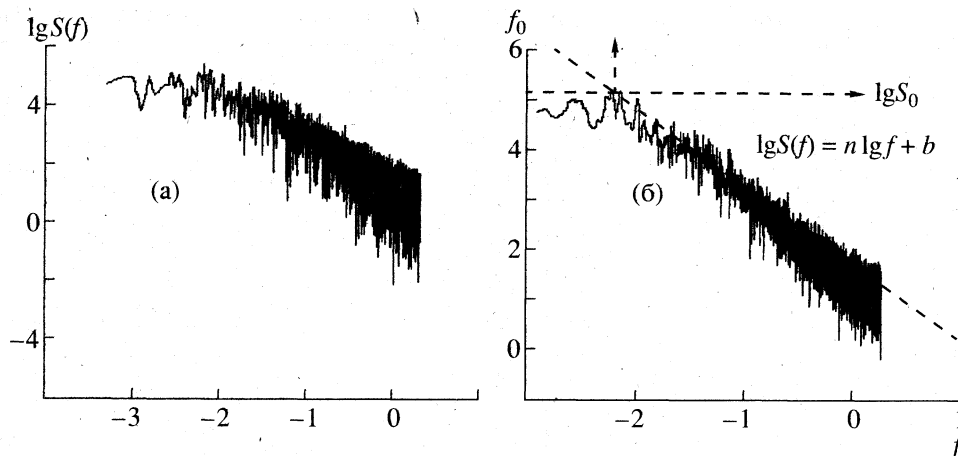
остальных направлений ( $\gamma \equiv D_z/D_x = D_z/D_y \neq 1$ , где  $\gamma = 0.1-10$ ),

г) негомогенная генерация свободных радикалов в шпурах радиуса 3, 4, 5 постоянных решетки и числа разыгрываемых частиц, равного 4 и 5.

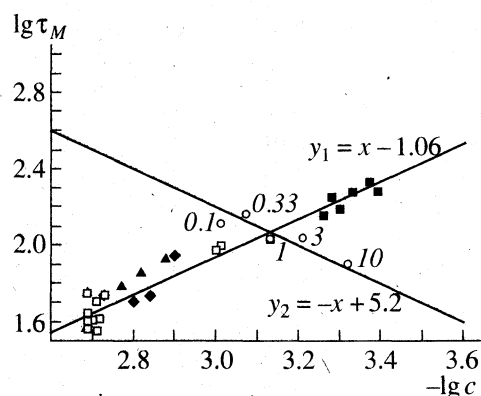
По приведенным в таблице значениям низкочастотного предела спектральной функции  $S_0$ , линейной аппроксимации спадающего участка спектральной зависимости и условия пересечения (см. рис. 2) можно оценить характерную частоту  $f_0 = \tau_M^{-1}$  потери памяти, значения которой также приведены в таблице. Анализ зависимости этих величин от различных условий проведения машинного эксперимента показал, что в изотроп-

ном случае ( $\gamma = 1$ ) при одинаковой константе скорости рекомбинации время потери памяти коррелирует лишь с одним параметром системы – средней концентрацией частиц  $c$ , независимо от остальных разнообразных характеристик системы (см. рис. 3). При этом корреляционная зависимость  $\lg \tau_M$  от  $\lg c$  в серии экспериментов с анизотропной подвижностью частиц ( $\gamma = 0.1-10$ ) и соответственно различными константами скорости рекомбинации  $k_\gamma$ , имеет противоположный знак (окружности на рис. 3). Перечисленным фактам можно дать следующее объяснение.

а) *Изотропный случай.* Релаксация малой ( $\delta N \ll N$ ) положительной флуктуации плотности частиц так же, как и вероятность выживания ин-



**Рис. 2.** Типичный вид исходного спектра корреляционной функции  $\langle N(t)N(t+\tau) \rangle$  (а) и после его сглаживания с помощью частотного фильтра (б). На рисунке отмечена предельная частота  $f_0 = \tau_M^{-1}$  (в безразмерных единицах), соответствующая характерному времени “потери памяти” в системе ( $\tau_M$ ) и наклон частотной зависимости  $n$  в области “фликкер-шума”.

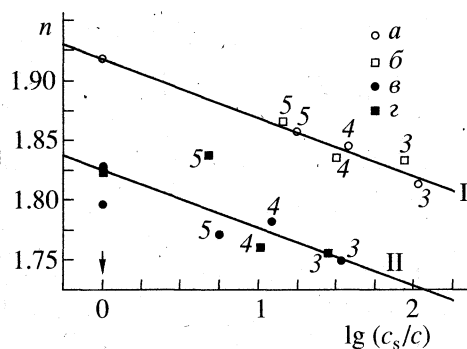


**Рис. 3.** Корреляция между временем потери памяти ( $\tau_M$ ) и средней концентрацией частиц в объеме ( $c$ ). Окружности – результаты серии экспериментов с анизотропной диффузией радикалов (цифры указывают соответствующий данной точке параметр ангармонизма  $\gamma$ ). Данной серии точек соответствует корреляционная зависимость  $y_2(x)$ . Остальные точки – различные реализации изотропного случая с постоянной диффузионной константой (отличающиеся мощностью, гомогенным или негомогенным характером генерации, числом генерируемых частиц в шпуре, его радиусом, линейным размером системы и т.д.). Всем перечисленным случаям соответствует общая корреляционная зависимость  $y_1(x)$ .

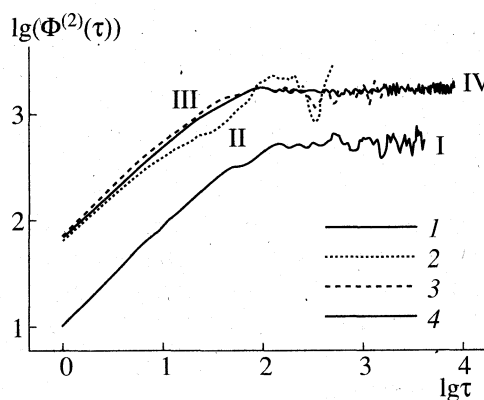
дивидуальной частицы, определяется законом псевдопервого порядка  $\delta N \sim \exp(-kct)$ , где  $k$  – бимолекулярная константа скорости рекомбинации. Отсюда следует, что характеристическое время релаксации, оно же – время потери памяти, должно быть порядка  $\tau_M \approx (kc)^{-1}$ , откуда

$$\lg \tau_M \approx -\lg c - \lg(8\pi DR_p) \approx -\lg c - 0.92, \quad (4)$$

где  $D$  – диффузионная константа блужданий частицы по кубической решетке,  $R_p$  – радиус реакции рекомбинации свободных радикалов (см. выше



**Рис. 4.** Корреляция между наклоном  $n$  частотной зависимости Фурье-спектра автокорреляционной функции, степенью неоднородности пространственного распределения свободных радикалов  $\lg(c_s/c)$  и мощностью генерации  $G$ : I – 5, II – 40 рад/с. Обозначения:  $c_s$  – локальная концентрация радикалов при их генерации в шпурах,  $c$  – средняя концентрация по объему; а, б – случай малой мощности, в, з – высокой мощности дозы; а, в – 5 радикалов в шпуре, б, з – 4 радикала; цифры возле экспериментальных точек – радиус шпура; стрелка соответствует гомогенной генерации.



**Рис. 5.** Разностный момент второго порядка для временных рядов № 1 (кривая I) и № 25 (кривые II–IV) различной длины: 1 – 4000, 2 – 500, 3 – 2000, 4 – 8000 точек.

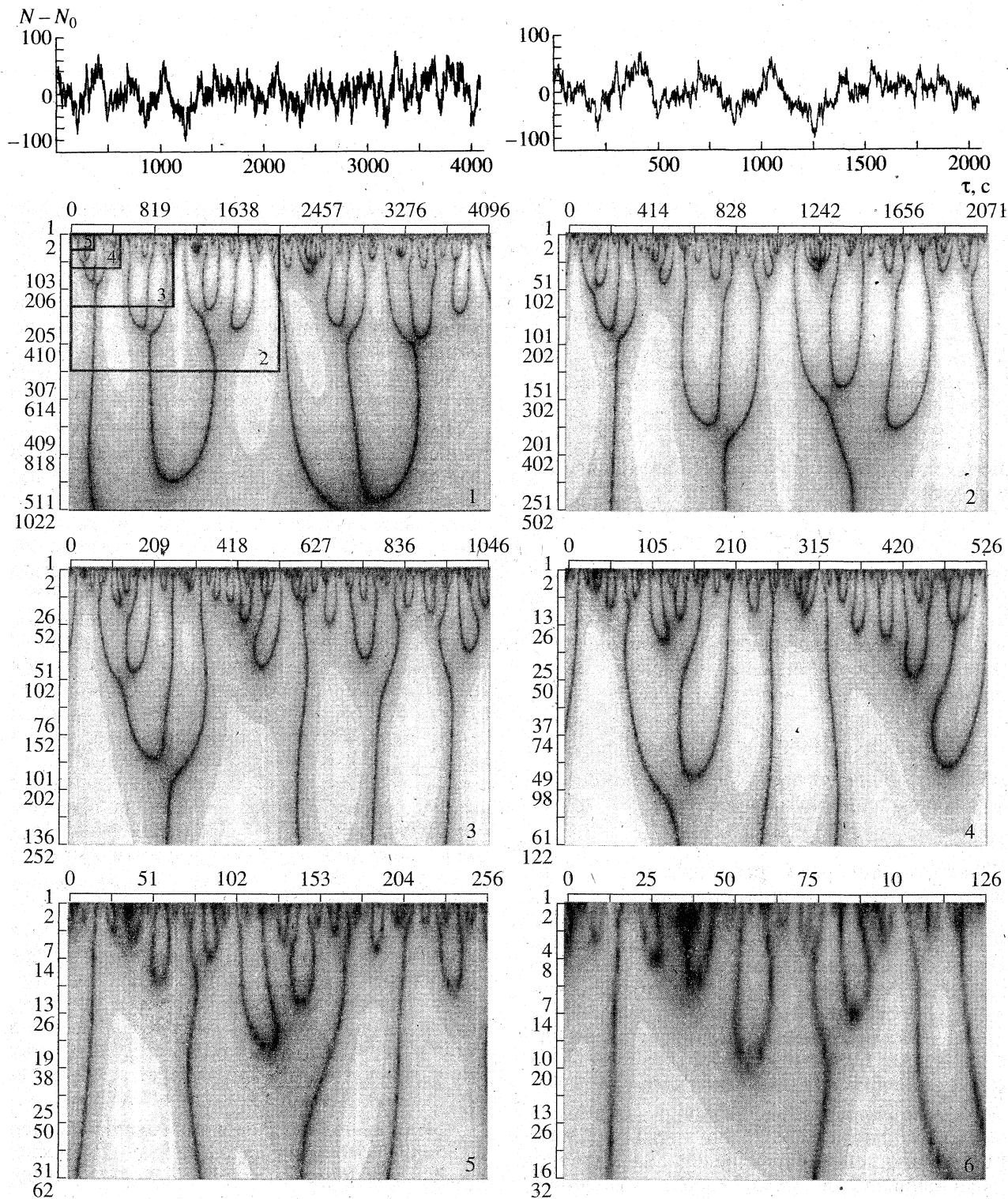


Рис. 6. Картины модулей коэффициентов вейвлет-преобразования временного ряда № 1. Вверху представлены соответствующие фрагменты временного ряда для двух верхних вейвлет-диаграмм.

описание модели). Сравнивая оценку (4) с корреляционной зависимостью на рис. 3, видим, что предложенное объяснение хорошо согласуется с экспериментом ( $\lg \tau_M^{\text{эксп}} = -\lg c - 1.06$ ).

б) *Анизотропный случай.* В этом случае при различных значениях параметра анизотропии  $\gamma$  подвижность частиц и бимолекулярная константа скорости меняются. Ограничимся оценкой кон-

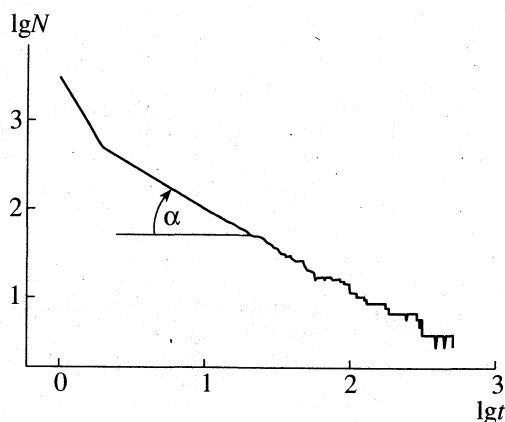


Рис. 7. Зависимость числа экстремумов картины модулей коэффициентов вейвлет-преобразования (фрагмент 1 на рис. 6) от величины масштаба.

станты скорости, исходя из условия стационарности процесса

$$(G/L^3) = kc^2. \quad (5)$$

Для данной серии результатов машинного эксперимента мощность генерации постоянна и равна  $G = 5$  радикал/с, а линейный размер системы равен  $L = 101$  постоянных решетки. Получив отсюда  $k$  и подставив его значение в оценку времени релаксации  $\tau_M \approx (kc)^{-1}$ , найдем

$$\lg \tau_M \approx \lg c - \lg(G/L^3) \approx \lg c + 5.3, \quad (6)$$

что также хорошо согласуется с экспериментальной корреляционной зависимостью на рис. 3 ( $\lg \tau_M^{\text{экс}} = \lg c + 5.2$ ).

Перейдем теперь к рассмотрению другого важного параметра флуктуационной кинетики – наклона частотной зависимости  $n$ . Для гомогенной генерации при малой мощности дозы значение параметра  $n$  приближается к 2 (см. рис. 4), что свидетельствует об экспоненциальном законе затухания флуктуаций. В случае большой мощности дозы и/или неогомогенной генерации величина  $n < 2$  (достигая 1.75), что свидетельствует о замедляющейся во времени кинетике гибели частиц.

В случае большой концентрации радикалов (высокой мощности дозы) или неоднородности их пространственного распределения причиной неэкспоненциальной релаксации, по-видимому, является зависимость от времени эффективной бимолекулярной “константы” скорости рекомбинации Смолуховского–Уейта и кинетики внутришпуровой рекомбинации [12, 13]. Сколь-нибудь явной зависимости параметра  $n$  от линейного размера системы (длины ребра куба, в котором моделировалась кинетика) и параметра ангармонизма  $\gamma$  не обнаружено. Это свидетельствует об отсутствии влияния краевых эффектов и анизот-

ропии на характер временного закона релаксации флуктуаций.

На рис. 5 представлены структурные функции – разностные моменты  $\Phi^{(2)}(\tau)$  второго порядка для временных рядов № 1 (среднее значение  $N_{\text{ср}} = 764$ ) и № 25 (среднее значение  $N_{\text{ср}} = 1505$ ) из таблицы. Величины тангенсов угла наклона  $2\nu_0$  начальных участков равны соответственно 0.96 и 0.85. Эти параметры связаны с соответствующими значениями  $n$  (1.92 и 1.88) для спектральной функции:  $2\nu_0 = n - 1$ , означая, что спектральная мощность и разностный момент второго порядка несут в данном случае одну и ту же информацию (см. подробнее в работе [5]). Чем длиннее ряд, по которому вычисляется разностный момент, тем вследствие усреднения менее заметны флуктуации (ср. кривые II (500 точек) и IV (8000 точек)).

На рис. 6 изображены картины модулей коэффициентов вейвлет-преобразования временного ряда № 1 (таблица) длиной 4096 точек. Для разложения использовался вейвлет “Mexican hat” – вторая производная функции Гаусса. Каждый последующий фрагмент составляет четвертую часть площади предыдущей картины. Из сопоставления фрагментов (картины коэффициентов на различных масштабах) ясно видна фрактальная, самоподобная структура исследуемого сигнала на масштабах времен, отличающихся до двух порядков по величине. Этот вывод подтверждается также рис. 7, на котором представлена зависимость числа экстремумов в картине квадратов коэффициентов вейвлет-преобразования от масштабов. Тангенс угла наклона этой зависимости имеет величину порядка единицы на временных масштабах от 2 до 300 (в безразмерных единицах), т.е. мы имеем дело с временным фракталом.

Таким образом, с помощью предложенного подхода к анализу флуктуаций стационарного химического процесса можно извлечь прямую информацию об элементарных процессах, лежащих в его основе. Другие по своему механизму стационарные химические процессы также могут быть моделированы методом Монте-Карло и для них также может быть отработана методика определения фундаментальных характеристик, определяющих наблюдаемую флуктуационную кинетику.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-33998 и 96-15-97608).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zambelli T., Barth J.V., Winterlin J., Ertl G. // Nature. 1997. V. 390. P. 495.
2. Ben-David T., Lereah Y., Deutscher G. et al. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 2585.
3. Карась В.И. // Физическая энциклопедия. Т. 4. М.: БРЭ, 1994. С. 678.

4. Тимашев С.Ф. // Российский химический журнал. 1997. Т. 41. № 3. С. 17.
5. Тимашев С.Ф. // Там же. 1998. Т. 42. № 3. С. 18.
6. Тимашев С.Ф., Крученицкий Г.М., Будников Е.Ю. и др. // Атлас временных вариаций природных, антропогенных и социальных процессов. Т. 2. Циклическая динамика в природе и обществе. М.: Научный мир, 1998. Гл. 38.
7. Нигматуллин Р.Р. // Теорет. и математ. физика. 1992. Т. 90. С. 354.
8. Nigmatullin R.R. // Phys. Stat. Solidi (b). 1996. V. 133. P. 425.
9. West B.J., Deering W. // Phys. Reports. 1994. V. 246. P. 1.
10. Астафьева Н.М. // Успехи физ. наук. 1996. Т. 166. № 11. С. 1145.
11. Fichthorn K., Gulari E., Ziff R. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. № 14. P. 1527.
12. Клочихин В.Л., Пшежецкий С.Я. // Химия высоких энергий. 1985. Т. 19. № 1. С. 44.
13. Klochikhin V.L., Pshezhetskii S.Ya. // Chem. Phys. 1988. V. 122. P. 279.



## НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕЛИНЕЙНЫХ ДИССИПАТИВНЫХ СИСТЕМАХ

УДК 541.124

### ФРАКТАЛЬНЫЙ ДРОБОВОЙ ШУМ В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

© 1999 г. А. А. Белый, С. Ф. Тимашев

*Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва*

Показано, что динамические флуктуации константы скорости химического процесса в конденсированной среде, проявляющие собой импульсные последовательности образующихся во времени продуктов реакции, могут быть охарактеризованы фрактальными, степенными зависимостями соответствующих спектров мощности флуктуаций. При этом в химическую кинетику вводятся новые параметры, показывающие характер и степень коррелированности происходящих в конденсированной фазе, выступающей как нелинейная активная среда, химических процессов.

Представление о фрактальном дробовом шуме было введено в связи с обсуждением проблемы агрегирования и роста дендритов при диффузионном контроле [1]. Рассматривалась базовая задача – динамика формирования массы  $M(t)$  объекта внутри некоторого объема за время  $t$  как результат суммирования отдельных вкладов  $m_n F_n[(t-t_n)/\theta_n]$ , каждый из которых характеризуется определенными длительностью  $\Delta_n$ , амплитудой  $m_n$  и формой, описываемой нормированной функцией  $F_n(z)$

$$M(t) = \sum_n m_n F_n[(t-t_n)/\theta_n], \quad (1)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F_n(z) dz = 1.$$

Здесь  $m_n$  и  $\theta_n$  – соответственно масса и характерная длительность  $n$ -ого по порядку вклада, реализующегося с момента  $t_n$ . В [1] было показано, что функции распределения  $P(M)$  для массы  $M(t)$  (находились при разном выборе функций распределения для параметров  $\Delta_n$  и  $m_n$ ) имеют характерный степенной вид  $M(t) \sim M^{-p}$  при значениях параметра  $p \sim 1$ .

Импульсные последовательности типа (1) часто анализируются в радиофизике и электронике, где  $M(t)$  имеет смысл принимаемого или передаваемого сигналов [2]. При этом обычно проблема состоит в установлении внутренних закономерностей, в частности, корреляционных взаимосвязей, реализующихся между членами последовательности в (1), на основе ранее полученных общих закономерностей для спектра мощности  $S(f)$  ( $f$  – частота) сигнала (1). В [3] последовательность (1) исследовалась в связи с поиском условий, при которых такой тип сигналов может продуцировать фликкер-шум – зависимость  $S(f) \sim f^{-1}$ .

В данной работе результаты [3] будут обобщены и найдены условия, при которых корреляционные взаимосвязи между слагаемыми в (1) обуслов-

ливают низкочастотные спектры мощности  $S(f)$  более общего степенного вида – фрактального дробового шума, характерного для разнообразных физико-химических и природных процессов [4, 5]

$$S(f) \approx \beta / f^n, \quad (2)$$

где  $\beta$  и  $n$  – параметры, причем  $0 < n < 3$ . Как и в [3], ограничимся анализом простейшего случая, полагая, что все импульсы имеют одну и ту же форму,  $F_n[(t-t_n)/\theta_n] = F[(t-t_n)/\theta]$  и одинаковую амплитуду  $m_n = m$ . Будем считать также величины  $\tau_n = (t_{n+1} - t_n)$  – длительностей интервалов между смежными импульсами – независимыми между собой, т.е. относить процесс (1), в соответствии с [1], к классу процессов с независимыми интервалами. Обозначим через  $\lambda_0$  среднее число импульсов в единицу времени и введем в рассмотрение, следуя [1], функцию распределения интервалов  $\Omega(\tau) d\tau$  между импульсами, считая ее независимой от индекса  $n$ , а также соответствующую данной плотности вероятности характеристическую функцию

$$\varphi(f) = \int_0^{\infty} \exp(2\pi i f \tau) \Omega(\tau) d\tau. \quad (3)$$

Согласно [2], характеристическая функция  $\varphi(f)$  определяет спектр мощности  $S(f)$

$$S(f) = S_0(f) \left[ 1 + 2 \operatorname{Re} \frac{\varphi(f)}{1 - \varphi(f)} \right], \quad (4)$$

где спектральная зависимость  $S_0(f)$  определяется формой единичного импульса. Как было отмечено в [3], ни при каких разумных предположениях о форме импульса  $F(z)$  сомножитель  $S_0(f)$  не продуцирует “чистый” фликкер-шум с показателем степени  $n = 1$ , и поиск таких зависимостей может быть связан с анализом закономерностей в квадратных скобках выражения (4).

В [3] было обращено внимание на новую возможность, которую привносит в анализ последо-

вательностей (1) введение “пуассоновских  $P$ -потоков” [2], характеризующихся так называемой “ведущей функцией потока”

$$\Lambda(t) = \int_0^t \lambda(\tau) d\tau, \quad (5)$$

где  $\lambda(\tau)$  – интенсивность “ $P$ -потока”. Для таких потоков вероятность  $p_k(t)$  появления  $k$  импульсов за время  $t$  задается обобщенной формулой Пуассона

$$p_k(t) = [\Lambda^k(t)/k!] \exp[-\Lambda(t)], \quad (6)$$

а обычным пуассоновским процессам отвечают простейшие пуассоновские потоки, когда  $\lambda(\tau) = \lambda_0 = \text{const}$ . В этом случае

$$\Omega(\tau) \rightarrow \lambda_0 \exp(-\lambda_0 \tau). \quad (7)$$

В [3] было показано, что именно введение “ $P$ -потоков” позволяет понять генезис проявления фликкер-шума – степенную зависимость (2) с  $n = 1$  – в импульсных последовательностях типа (1). В последнее время последовательности типа (1) начинают обсуждаться [6] в связи с проблемами химической кинетики, в том числе, нелинейной динамики химических превращений в конденсированной фазе, при гомо- или гетерогенных каталитических превращениях. В этих случаях наблюдаемая макроскопическая кинетика во многом может определяться микроскопической динамикой химических реакций в относительно протяженных (с точки зрения характерных атомных размеров переходных комплексов, формирующихся в ходе элементарного акта) пространственных областях с характерным масштабом от нанометров до сотых или десятых долей микрона. На это указывают прямые исследования динамики процесса диссоциативной адсорбции молекулярного кислорода на платине методом сканирующей туннельной микроскопии [7].

О возможностях динамических перестроек структуры твердотельных фрагментов на указанных масштабах свидетельствуют данные по эволюции частичек свинца нанокристаллических размеров (от 4 до 10 нм), полученные методом высококоразрешающей электронной микроскопии [8]. Химические превращения в таких средах обычно идут в условиях локального выделения (при экзотермических процессах) или поглощения извне (при эндотермических, радиационно-химических и т.п.) достаточно больших энергий, иногда на порядки превышающих приходящиеся на соответствующий объем равновесные тепловые значения. Поэтому при исследовании таких химических реакций в стационарных (в статистическом смысле) режимах, т.е. в условиях прохождения через рассматриваемую систему относительно больших потоков энергии, данная среда может рассматриваться как “активная” [9–11], в которой реализуются стационарные неравновесные воз-

буждения с соответствующими функциями распределения [4]. В данном случае в качестве динамической переменной импульсных последовательностей типа (1) удобно вводить локальную скорость  $k(t)$  химического процесса, которая должна проявлять флуктуационное поведение, характерное для эволюции системы нелинейно взаимодействующих реагирующих компонентов в активной нелинейной среде.

Именно такое заключение может быть сделано на основе результатов [6], где для моделирования временной динамики достаточно простого трехстадийного гетерогенного каталитического процесса использовался метод Монте-Карло, а в качестве управляющего параметра  $p_d$  рассматривалась вероятность десорбции участвующих в реакции адсорбированных частиц. Рисунок 1 работы [6] демонстрирует, как с ростом величины  $p_d$  временная зависимость  $k(t)$  приобретает вид импульсной последовательности (1). Соответствующие низкочастотные спектры мощности  $S(f)$  при этом имели универсальный степенной вид (2) с зависящим от  $p_d$  параметром  $n \sim (1-2)$ . Результаты численного анализа [6], в силу модельного характера используемого параметра  $p_d$ , не дают возможности связывать найденные значения  $n$  с общими характеристиками импульсной последовательности (1). Заметим, что представленные в [6] спектральные зависимости  $S(f)$  характеризуются более общим видом, нежели (2), и допускают переход к предельно низким частотам, когда  $S(f) \rightarrow \beta/f_0^n = \text{const}$  при  $f \rightarrow 0$  (см. также [4, 5]). Мы ограничимся здесь лишь выявлением природы зависимости (2).

Ниже показано, что закономерности (2) “генетически” могут быть связаны именно с реализацией “пуассоновских  $P$ -потоков” в импульсных последовательностях (1). Как и в [3], будем рассматривать относительно простой пуассоновский  $P$ -поток, интенсивность которого  $\lambda(\tau)$  задается независимым случайным источником

$$\lambda(\tau) = \xi \lambda_0, \quad (8)$$

где  $\xi$  – случайная величина, плотность распределения которой зададим в виде гамма-распределения

$$\kappa(\xi) = \Gamma^{-1}(\nu) \xi^{\nu-1} \exp(-\xi). \quad (9)$$

Здесь  $\nu$  – параметр распределения ( $\nu > 0$ ; случай  $\nu = 1$  рассмотрен в [3]),  $\Gamma(\nu)$  – гамма-функция.

На основе (7)–(9) для рассматриваемого пуассоновского потока получаем

$$\begin{aligned} \Omega(\tau) &= \lambda_0 \Gamma^{-1}(\nu) \int_0^\infty \xi^\nu \exp(-\lambda_0 \tau \xi - \xi) d\xi = \\ &= \lambda_0 \nu / (1 + \lambda_0 \tau)^{\nu+1}. \end{aligned} \quad (10)$$

Найдем теперь характеристическую функцию  $\varphi(f)$ , подставляя (10) в выражение (3) и вводя безразмерную циклическую частоту  $\chi \equiv 2\pi f/\lambda_0$ . После ряда преобразований получаем

$$\begin{aligned} \varphi(f) &= v\lambda_0 \int_0^{\infty} \frac{\exp(2\pi i f \tau)}{(1 + \lambda_0 \tau)^{v+1}} d\tau = v \int_0^{\infty} \frac{\exp(2\pi i \chi \eta)}{(1 + \eta)^{v+1}} d\eta = \\ &= v\chi^v \exp\left[-i\left(\chi + \frac{\pi}{2}v\right)\right] \Gamma(-v; -i\chi) \equiv \quad (11) \\ &\equiv \sigma(a + ib) \exp(-i\mu), \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \sigma &= v\chi^v, \quad \mu = \chi + (\pi/2)v, \quad a = \operatorname{Re}\Gamma(-v; -i\chi), \\ b &= \operatorname{Im}\Gamma(-v; -i\chi), \end{aligned}$$

$\Gamma(a, z)$  – неполная гамма-функция.

Теперь необходимую для вычисления спектральной плотности (4) функцию  $\varphi(f)/[1 - \varphi(f)]$  удобно представить в виде

$$\frac{\varphi(f)}{1 - \varphi(f)} = \frac{\sigma(a + ib) \exp(-i\mu)}{1 - \sigma(a + ib) \exp(-i\mu)}, \quad (12)$$

выписав для ее реальной части соотношение

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \frac{\varphi(f)}{1 - \varphi(f)} &= \\ &= \frac{\sigma(a \cos \mu + b \sin \mu) - \sigma^2(a^2 + b^2)}{1 - 2\sigma(a \cos \mu + b \sin \mu) + \sigma^2(a^2 + b^2)}. \end{aligned} \quad (13)$$

Нас интересует низкочастотный предел (13), когда  $\chi \ll 1$ , для чего воспользуемся асимптотическим поведением функции  $\Gamma(a, z)$  при  $|z| \ll 1$ . Из определения неполной гамма-функции

$$\Gamma(a, z) = \Gamma(a) - z^a \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-z)^n}{(a+n)n!} \quad (14)$$

следует при  $|z| \ll 1$  и  $a = -v \neq -1$  (случай  $v = 1$  рассмотрен в [3])

$$\Gamma(-v, -i\chi) \equiv \Gamma(-v) + \frac{1}{v} \exp\left(i\frac{\pi}{2}v\right),$$

так что с учетом (11) получаем

$$a^2 + b^2 = \Gamma^2(-v) + \frac{1}{v^2 \chi^{2v}} + \frac{2\Gamma(-v)}{v\chi^v} \cos\left(\frac{\pi}{2}v\right), \quad (15)$$

$$a \cos \mu + b \sin \mu = \Gamma(-v) \cos[(\pi/2)v] + 1/v\chi^v.$$

Подстановка (15) в (13) дает

$$\operatorname{Re} \frac{\varphi(f)}{1 - \varphi(f)} \approx \frac{\Gamma(1-v) \cos[(\pi/2)v]}{v^2 \Gamma^2(-v)} \frac{1}{\chi^v},$$

и для спектра мощности  $S(f)$  в низкочастотном пределе получаем характерную для фрактально-дробового шума зависимость

$$S(f) - S_0(f) \approx S_0(f) \frac{\Gamma(1-v) \cos[(\pi/2)v] \lambda_0^v}{(2\pi)^v v^2 \Gamma^2(-v) f^v}. \quad (16)$$

Сопоставление (16) с (2) показывает, как вводимый для характеристики фрактального дробового шума параметр  $\beta$  выражается через характеристики единичного импульса, определяющие вид  $S_0(f)$  [2], и параметры  $\lambda_0$  и  $v$  рассматриваемой импульсной последовательности.

Можно предположить, что развиваемый феноменологический подход, равно как и результаты [6] (см. также [12]) позволят открыть и ввести в обиход “новые качества” макроскопической химической кинетики, в частности, перевести на ее язык (с возможными последствиями для практики) информацию о фликкер-шумовом характере спектров мощности химических процессов [4].

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-33998 и 96-15-97608).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. West B.J., Deering W. // Physics Reports. 1994. V. 246. P. 1.
2. Малахов А.Н. Флуктуации в автоколебательных системах. М.: Наука, 1968.
3. Белый А.А., Тимашев С.Ф. // Шумовые и деградиционные процессы в полупроводниковых приборах / Под ред. А.М. Гуляева. М.: Изд. МНТОРЭС им. А.С. Попова, 1996. С. 44.
4. Тимашев С.Ф. // Рос. хим. журн. (Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 1997. Т. 41. № 3. С. 17.
5. Тимашев С.Ф., Крученицкий Г.М., Будников Е.Ю. и др. // Атлас временных вариаций природных, антропогенных и социальных процессов. Т. 2. Циклическая динамика в природе и обществе. М.: Научный мир, 1998. Гл. 38.
6. Clement E., Leroux-Hugon P., Sander L.M. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 1661.
7. Zambelli T., Barth J.V., Wintterlin J., Ertl G. // Nature. 1997. V. 390. P. 495.
8. Ben-David T., Lereah Y., Deutscher G. et al. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 2585.
9. Тимашев С.Ф. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. С. 661.
10. Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 846.
11. Тимашев С.Ф., Трахтенберг Л.И. // Там же. 1994. Т. 68. С. 846.
12. Клочихин В.Л., Лакеев С.Г., Тимашев С.Ф. // Там же. 1999. Т. 73. № 2. С. 224.

## НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕЛИНЕЙНЫХ ДИССИПАТИВНЫХ СИСТЕМАХ

УДК 541.18.05.9

### О ПРИРОДЕ ФЛИККЕР-ШУМА В ДИНАМИКЕ СОЛНЕЧНО-ЗЕМНЫХ ПРОЦЕССОВ

© 1999 г. И. Г. Костюченко, С. Ф. Тимашев

*Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва*

Проанализированы динамические закономерности в вариациях солнечной активности, потоках плазмы солнечного ветра, индексах глобальной геомагнитной возмущенности, которые могут определяющим образом влиять на формирование солнечно-земных связей, воздействуя на динамику атмосферных процессов, эволюционные изменения в биосфере и ее экосистемах, на отдельные организмы. Показано, что Солнце проявляет себя как единая динамическая система с единым глобальным источником флуктуаций во всех его сферах и характерным временем памяти, превышающим 4–6 лет. При этом динамическое изменение условий в области формирования солнечного ветра является источником долговременных флуктуаций измеряемых характеристик солнечного ветра, которые вместе с прямым воздействием солнечного излучения модулируют глобальные земные процессы на масштабах времени, превышающих нескольких месяцев.

Выработка концепции поддерживаемого (sustainable, “устойчивого”) развития цивилизации и поиск путей перехода к развитию регулируемому должны основываться на адекватных оценках природных и антропогенных факторов, определяющих образом влияющих на эволюцию биосферы [1–3]. Соответствующий анализ в высшей степени актуален, поскольку ряд решений международных организаций по ключевым для состояния биосферы вопросам представляется весьма дискуссионным. Так, широко обсуждаемые феномены обеднения озонового слоя и глобального потепления, которые связываются соответственно с антропогенными выбросами хлорфторуглеродов и диоксида углерода, могут иметь другие, естественные причины, в частности, определяться вариациями эндогенных восстановительных потоков, выходящих из Земли через систему глубинных разломов в литосфере [4, 5] и вариациями воздействия на земные процессы внешних факторов, таких как солнечная активность, солнечный ветер, интенсивность потока галактических космических лучей, сложное неинерциальное движение центров масс Солнца и Земли относительно барицентра – центра масс Солнечной системы (подробнее см. в [1, 2, 5]). Адекватное понимание влияния указанных факторов на глобальные изменения климата, на эволюционные изменения в биосфере и ее экосистемах, на динамику этносов [6] и состояние отдельных организмов возможно на основе анализа экспериментальных данных, представляемых обычно в виде временных рядов соответствующих измеряемых динамических переменных.

Хорошо известно, что солнечная активность не остается постоянной во времени, а испытывает вариации в очень широком диапазоне времен (от

минут до сотен тысяч лет). Наиболее хорошо изученной является квази-11-летний цикл, который в той или иной степени проявляется в поведении всех параметров, характеризующих солнечную активность. Происхождение такого рода цикличности, в принципе, объясняется в рамках теории солнечного динамо [7], хотя возникают определенные трудности с получением наблюдаемого периода вариаций. Природа же значительных вариаций показателей солнечной активности для различных 11-летних циклов, непериодических вариаций длительности самих таких циклов остаются пока дискуссионными [2, 6].

Следует отметить, что аналогичное поведение (периодичности и возникающие на их фоне непериодические вариации) характерно и для параметров плазмы солнечного ветра (ПСВ), межпланетного магнитного поля (ММП), индексов глобальной геомагнитной возмущенности, как и для огромного количества показателей разнообразных процессов, протекающих в биосфере Земли и ее экосистемах, вплоть до уровня отдельного организма [8]. Между указанными вариациями характеристик различных процессов далеко не всегда удается найти прямую взаимосвязь, коэффициенты корреляции оказываются зачастую малыми, что является следствием нелинейности как самих изучаемых процессов, так и связей между ними.

В этих условиях оказалось полезным применение к анализу накопленных временных рядов интенсивно развиваемых в последнее время нелинейных методов анализа [9–11]. Так, исследование вариаций чисел Вольфа показали [12], что этот процесс отражает поведение глобальной хаотической динамической системы с низкоразмер-

ным аттрактором ( $D = 2.3$ ), т.е. является детерминированным. Проведенный в [13] анализ нескольких временных рядов, характеризующих временные вариации магнитных полей на поверхности фотосферы, позволил установить связь таких вариаций с пространственными свойствами турбулентной конвекции в конвективной зоне Солнца. Известно, что спектры мощности временных рядов вариаций ММП и скорости ПСВ демонстрируют  $1/f$ -шум (фликкер-шум) с зависящими от частоты и условий показателями наклона СМ в диапазоне обратных частот от минут до десятков дней, что объясняется как условиями в источнике СВ, в солнечной короне, так и турбулентной природой СВ [14]. Фликкер-шум наблюдается и в СМ ВР вариаций геомагнитного поля на высокоширотных станциях [15].

Будем использовать развитую в [1, 2] методологию анализа временных рядов, в основе которой лежит гипотеза о представлении эволюции нелинейной диссипативной системы как временного цветного фрактала. При этом полагается, что вся информация о динамических свойствах нелинейного динамического процесса содержится во временном поведении основных нерегулярностей процесса – всплесках и скачках измеряемой динамической переменной, характеризующей этот процесс. В частности, было показано, что именно вклад всплесков в спектр мощности для низких частот определяет характерные фликкер-шумовые зависимости:

$$S(f) \sim 1/(f_0^n + f^n),$$

где  $n$  и  $f_0$  – параметры, соответственно характеризующие закон, по которому убывает плотность в последовательности коррелированных всплесков (нелинейная релаксация возбуждения), и скорость полной потери информации (характерное время “потери памяти”) в системе в процессе эволюции. При этом интервал частот, на котором параметр  $n$  остается неизменным, характеризует область самоподобного поведения всплесков на разных временных масштабах. Более быстрой релаксации возбуждения соответствует большее значение параметра  $n$ , а при случайном, пуассоновском распределении всплесков во времени имеем:  $n = 0$ . Заметим при этом, что спектр Колмогорова–Обухова для развитой турбулентности является результатом наличия скоррелированных всплесков в значениях локальной скорости турбулентного потока со значением  $n = 5/3$ .

В данной работе мы будем рассматривать, прежде всего, величины  $n$  в качестве адекватных параметров явлений, происходящих на Солнце, в межпланетной среде и в земной магнитосфере, состояние которой, как известно, влияет на огромное количество процессов в атмосфере и биосфере Земли. При этом мы исходим из того факта, что

выявление генезиса солнечно-земных связей, исследование которых восходит к А.Л. Чижевскому, должно основываться на совместном анализе временных рядов, характеризующих вариации солнечной активности в широком диапазоне ее проявлений, потоков плазмы солнечного ветра и характеристик магнитосферы Земли, а также временных рядов функциональных показателей отдельных организмов, экосистем, биосферы в целом. В этих условиях оказалось полезным применение к анализу накопленных временных рядов вместе с традиционными статистическими и интенсивно развиваемых в последнее время нелинейных методов анализа [9]. Очевидно, что подходы к решению таких задач следует отработать на установлении частных проявлений солнечно-земных взаимосвязей, для чего необходимо, прежде всего, выявить совокупность параметров, которыми можно адекватно характеризовать динамические свойства изучаемых процессов. Частично последняя задача и решается в данной статье.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами были проанализированы временные ряды измеряемых переменных, описывающих:

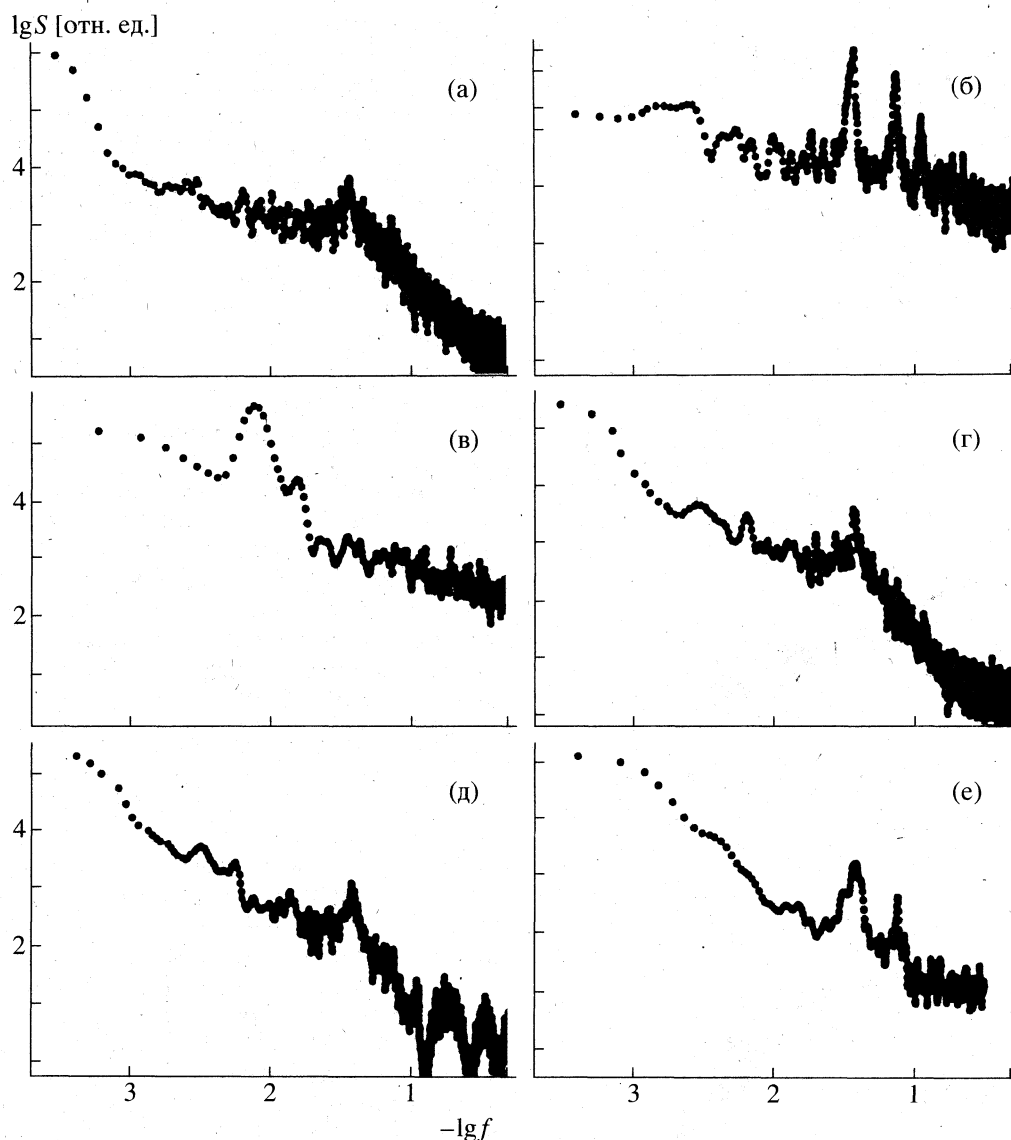
- а) проявления солнечной активности и ее вариаций в различных солнечных сферах – в солнечном ядре, фотосфере, хромосфере и короне;
- б) вариации параметров ПСВ, ММП;
- в) поведение индексов глобальных геомагнитных возмущений.

Большинство использованных данных взято из каталогов мировых центров данных *A* и *B* [<http://nssdc.gsfc.nasa.gov/pub/>].

*Солнечные процессы.* Были проанализированы следующие временные ряды:

- ежедневные и среднемесячные значения чисел Вольфа (1850–1990 гг.), которые характеризуют интенсивность мелкомасштабных магнитных полей на уровне фотосферы;
- ежедневные значения общего магнитного поля Солнца (поля Солнца, как звезды), данные Стендфорской обсерватории (1975–1990 гг.);
- ежедневные значения полного потока излучения Солнца (солнечной постоянной), данные со спутника NIMBUS-7 (1978–1989 гг.);
- ежедневные значения эмиссии  $\alpha$  в линии  $L_{\alpha}$  (121.5 нм) из области хромосферы (1982–1989 гг.);
- ежедневные и среднемесячные значения излучения солнечной короны в линии 530.3 нм (индекс корональной активности) (1964–1983 гг.);
- ежедневные значения потока радиоизлучения Солнца на шести частотах, которые генерируются на разных высотах солнечной атмосферы.

Кроме того, был исследован уникальный временной ряд измерений потока солнечных нейт-

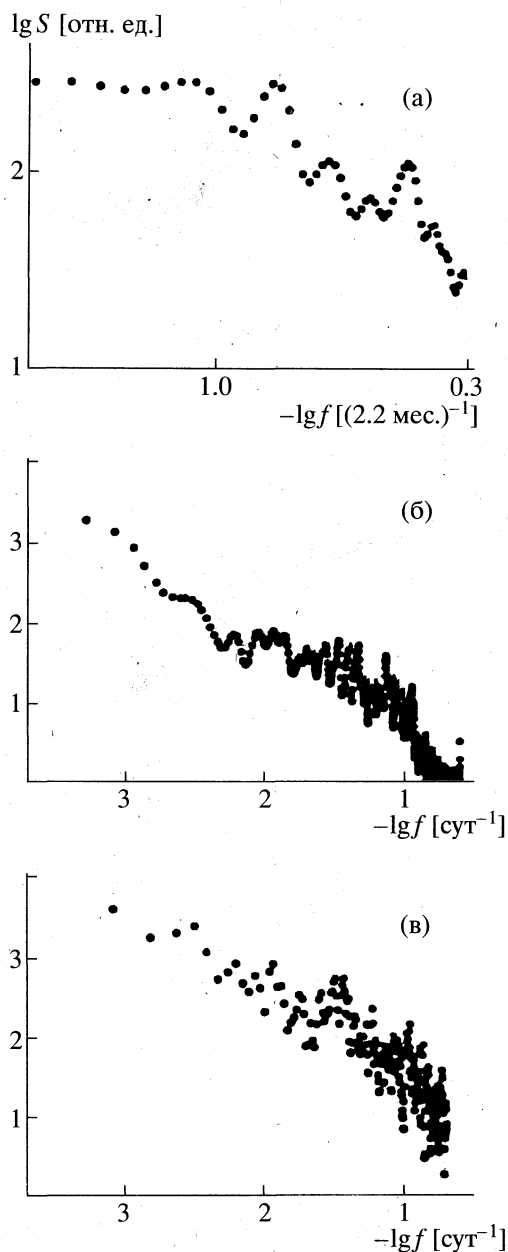


**Рис. 1.** Спектры мощности временных рядов. а – ежедневных чисел Вольфа,  $[\text{сут}^{-1}]$ ,  $n = 0.75 \pm 0.06$ ; б – ежедневных значений общего магнитного поля Солнца (поля Солнца, как звезды),  $[\text{сут}^{-1}]$ ,  $n = 0.9 \pm 0.2$ ; в – среднемесячных чисел Вольфа,  $[\text{мес.}^{-1}]$ ,  $n = 0.75 \pm 0.06$ ; г – ежедневных значений радиоизлучения Солнца на частоте 2800 МГц,  $[\text{сут}^{-1}]$ ,  $n = 1.0 \pm 0.15$ ; д – ежедневных значений коронального индекса активности (эмиссии в линии 530.3 нм),  $[\text{сут}^{-1}]$ ,  $n = 1.4 \pm 0.2$ ; е – ежедневных значений эмиссии в линии  $L_{\alpha}$  водорода (121.5 нм), излучаемой из хромосферы,  $[\text{сут}^{-1}]$ ,  $n = 1.9 \pm 0.2$ .

рино, проведенных в хлор-аргоновом эксперименте лаборатории Homestake [16, 17] в период 1970–1994 гг.

Следует обратить внимание на тот факт, что все перечисленные наблюдаемые переменные дают информацию, суммированную по всему диску Солнца, видимому в момент измерения, и следовательно, являются глобальными характеристиками солнечной активности. Спектры мощности этих временных рядов в двойном логарифмическом масштабе представлены на рис. 1, 2. Видно, что для всех  $S(f)$  характерен наклон с отличным от нуля значением  $n$  во всем диапазоне измеряемых ча-

стот. Следовательно, изменения во времени каждой из переменных являются не случайными, а детерминированы во всем рассмотренном диапазоне времен. Поскольку в большинстве случаев в вариации всех характеристик солнечной активности основной вклад вносят пространственно локальные неоднородности (различные активные области), вышесказанное означает, что как возникновение, так и эволюция этих неоднородностей происходит в существенной степени не независимо, а регулируется единым глобальным процессом, является проявлением единого глобального по всей сфере Солнца процесса. Обратим внима-



**Рис. 2.** Спектры мощности временных рядов: а – потока солнечных нейтрино, зарегистрированных в хлораргоновом эксперименте Homestake,  $n = 0.8 \pm 0.3$ ; б и в – значений излучения Солнца во всем диапазоне частот (солнечной постоянной) исходного,  $n = 0.8 \pm 0.25$  (б) и после учета эффекта блокировки излучения из областей солнечных пятен,  $n = 0.9 \pm 0.25$  (в).

ние на одну общую деталь всех спектров мощности временных рядов ежедневных значений переменных на рис. 1 – изменение величины показателя наклона  $n$  в области частоты  $f \sim 1/(27 \text{ дней})$  – частоты вращения Солнца, наблюдаемой с Земли. Фиксируемый излом в спектральной зависимости означает изменение динамической характеристики наблюдаемого процесса – времени потери информации, причем для  $f < 1/(27)$  дней значение  $n$

увеличивается. Дело в том, что активные области существенно отличаются друг от друга и расположены на сфере Солнца неоднородно, а вращение Солнца и связанное с этим изменение ситуации на видимом диске вносят заметное искажение в информацию об естественной эволюции наблюдаемого процесса, т.е. приводит к дополнительному увеличению скорости релаксации.

Значения  $n$  были вычислены для всех  $S(f)$  для интервала частот между пиками спектральной плотности, соответствующим частоте вращения Солнца и 11-летнему циклу солнечной активности, и в каждом случае была установлена ошибка в определении  $n$ , которая зависит от трех факторов: ошибки измерения значения переменной, окна сглаживания при расчете спектра мощности и длины временного ряда (подробно процедура описана в [18]). В случае временного ряда ежедневных чисел Вольфа мы получили  $n = 0.75 \pm 0.06$  (рис. 1а), в согласии с [13]. Такое же значение  $n$  получено и при анализе временного ряда среднемесячных чисел Вольфа (рис. 1в) в соответствующем диапазоне частот.

Здесь следует подчеркнуть, что вплоть до частоты  $f = 1/(50\text{--}70 \text{ мес.})$  в наклоне этого спектра не наблюдается излома с переходом на независимость от частоты, положение которого характеризовало бы время памяти процесса формирования магнитных полей на поверхности Солнца. Следовательно, этот процесс имеет время памяти по крайней мере большее, чем 4–6 лет. Значение показателя наклона для спектра мощности общего магнитного поля Солнца (рис. 1б) оказалось равным  $n = 0.9 \pm 0.2$ , т.е. близким к значению  $n$  для чисел Вольфа, что в обоих случаях соответствует медленной, неэкспоненциальной релаксации возбуждений в процессе формирования как крупномасштабных, так и мелкомасштабных полей на уровне фотосферы и, по-видимому, указывает на единую природу их вариаций – свойства турбулентной конвекции в конвективной зоне Солнца. Процесс с таким значением  $n$  существенно отличается от случая развитой турбулентности, при которой реализуется  $n = 5/3$ . Особый интерес представляет еще один процесс, наблюдаемый на уровне фотосферы – вариации значений “солнечной постоянной”.

Сравнительно недавно выяснилось, что эта величина испытывает небольшие ( $\sim 0.2\%$ ), но значимые циклические вариации в фазе с вариациями чисел Вольфа, а на их фоне – более короткопериодические вариации, которые не удается полностью объяснить вариациями площади флоккул и эффектом блокировки излучения из областей солнечных пятен [19, 20]. На рис. 2б, 2в представлены спектры мощности временного ряда измеренных вариаций “солнечной постоянной” и этого временного ряда с вычтенным эффектом блокировки.



Видно, что в первом случае (рис. 2б) спектр мощности имеет наклон со значением  $n = 0.8 \pm 0.25$  на низких частотах и четкий излом на частоте вращения Солнца, что естественно, если вариации излучения связаны только с областями солнечных пятен. Однако во втором случае (рис. 2в) этот излом существенно менее заметен, а наклон спектра мощности на низких частотах не меняется ( $n = 0.9 \pm 0.25$ ). Конечно, любой модельный учет эффекта блокировки содержит неточности, связанные, в частности, с усреднением характеристик флоккул и пятен: на самом деле и температура во флоккулах, и напряженность магнитного поля в пятнах, и соотношение площадей флоккул и пятен неодинаковы. Но, во-первых, измерения со всего диска Солнца уже приводит к усреднению, а во-вторых, если все эти отклонения от среднего случайны, в результате учета эффекта блокировки мы получили бы ряд, спектр которого был бы белым шумом. Наличие  $1/f$ -шума в этом спектре мощности может указывать на проявление некоторого динамического процесса, отражающего вариации количества энергии, производимой в солнечном ядре или вариации условий транспорта этой энергии через переходную и/или конвективную зоны. При этом предполагаемый процесс имеет замедленное время релаксации возмущений, характерное процессам в конвективной зоне.

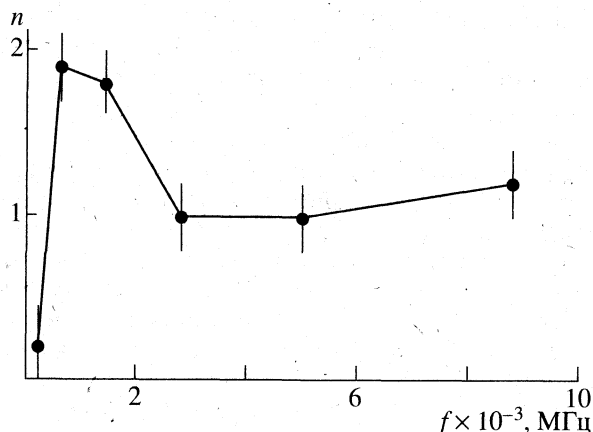
Непосредственная информация о динамике процесса генерации энергии в солнечном ядре может содержаться во временном ряде солнечных нейтрино, регистрируемых на Земле в эксперименте Homestake [16, 17]. К сожалению, этот ряд содержит всего 109 точек, не вполне регулярный (измерения проводятся через 1.5–3 месяца), в данных есть перерыв, и к тому же ошибки измерений составляют от 20 до 80%. Тем не менее, по процедуре, описанной в [18], был получен спектр мощности этого ряда, приводимый на рис. 2а, вычислено значение показателя наклона  $n = 0.8$ , и оценена суммарная ошибка  $\sigma = \pm 0.3$ .

Сопоставление найденного значения  $n$  с приведенными выше данными позволяет заключить, что зарегистрированные в эксперименте Homestake вариации потока солнечных нейтрино с периодом, превышающим несколько месяцев, не являются следствием больших экспериментальных ошибок в регистрации солнечного нейтрино или относительно малого числа измеренных значений, составляющих временной ряд, а отражают некоторый реальный глобальный для Солнца процесс. В [21] при обсуждении обнаруженной антибатной зависимости потока нейтрино с солнечной активностью перечислены возможные причины циклических вариаций потока солнечных нейтрино. Эти же причины могли бы привести и к обнаруженной нами  $1/f$ -зависимости в спектре мощности соответствующего временного ряда. Это, во-первых, модуляция потока нейтрино маг-

нитным полем Солнца по механизму, предложенному в [22], который предполагает наличие у нейтрино не обнаруженного пока магнитного момента. (Здесь следует отметить, что показатели наклона обоих спектров – для магнитного поля Солнца и нейтрино имеют близкие значения.) Во-вторых, это вариации потока галактических космических лучей, спектр мощности которых тоже имеет наклон с показателем  $n \sim 1$ , формирующих фон при регистрации солнечных нейтрино. И, наконец, причиной детерминированных вариаций потока солнечных нейтрино могут быть вариации исходного потока нейтрино за счет вариаций скорости соответствующих ядерных реакций в ядре Солнца. В последнем случае следует предположить, что в солнечном ядре существует некоторый стационарный динамический процесс с замедленной нелинейной релаксацией (возможность таких процессов обсуждается в [23]), вызывающий динамические вариации условий на внутренней границе конвективной зоны. Это может быть причиной вариаций энергии, излучаемой Солнцем и наблюдаемого детерминированного хаоса в функционировании солнечного динамо.

Подытоживая обсуждение изменений во времени наблюдаемых переменных, характеризующих СА на поверхности и внутри Солнца, следует отметить, что все рассмотренные переменные демонстрируют коррелированное поведение на всем рассмотренном диапазоне времен (от нескольких дней до нескольких лет), причем процессы, ответственные за возникновение вариаций этих переменных, характеризуются примерно одинаковым – медленным, неэкспоненциальным временем релаксации возмущений.

Над видимой поверхностью Солнца – фотосферой расположена солнечная атмосфера, которая характеризуется отрицательным градиентом температуры и низкой, убывающей по радиусу плотностью. Она пронизана магнитными полями, имеющими основание в фотосфере, которые в существенной степени формируют ее структуру. Параметры, характеризующие состояние солнечной атмосферы – это излучение на разных длинах волн, интенсивность которого является функцией температуры и плотности в области эмиссии, причем области преимущественного формирования каждой линии эмиссии находятся на разных высотах в атмосфере Солнца [24]. Следовательно, вариации их интенсивности определяются, по видимому, соответствующими вариациями плотности и температуры, а также условиями распространения и поглощения излучения в солнечной атмосфере. На рис. 1 представлен спектр мощности, характеризующий вариации УФ-излучения в линии  $L_{\alpha}$  водорода (121.5 нм), которое испускается из самой нижней области солнечной атмосферы – хромосферы и в значительной мере опреде-



**Рис. 3.** Зависимость параметра  $n$  спектров мощности временных рядов ежедневных значений радиоизлучения Солнца от частоты радиоизлучения. Положение в солнечной атмосфере источника генерации радиоизлучения примерно соответствует: хромосфере – для частот выше 3000 МГц, короне – для частот ниже 3000 МГц.

ляет динамику формирования озонового слоя в стратосфере Земли.

Показатель наклона  $S(f)$  в области низких частот  $n = 1.9$  соответствует быстрому, экспоненциальному характеру затухания возбуждений. Такое значение  $n$  характерно для марковских процессов первого порядка, когда значение переменной в данный момент времени определяется только его значением в предыдущий момент. Существенное отличие этой величины показателя от значений, характерных для других обсуждаемых динамических переменных, указывает на то, что короткопериодические вариации (масштаба от нескольких месяцев до нескольких лет) излучения 121.5 нм в существенной степени определяются локальными, характерными для хромосферы, процессами с быстрым временем релаксации. При этом процессы с более долгой памятью в фотосфере должны оказывать на них модулирующее воздействие посредством изменения граничных условий. Показатель наклона спектра мощности, характеризующего индекс корональной активности (эмиссии на 530.3 нм, которая генерируется в солнечной короне, рис. 1е), оказался равным  $n = 1.4$ .

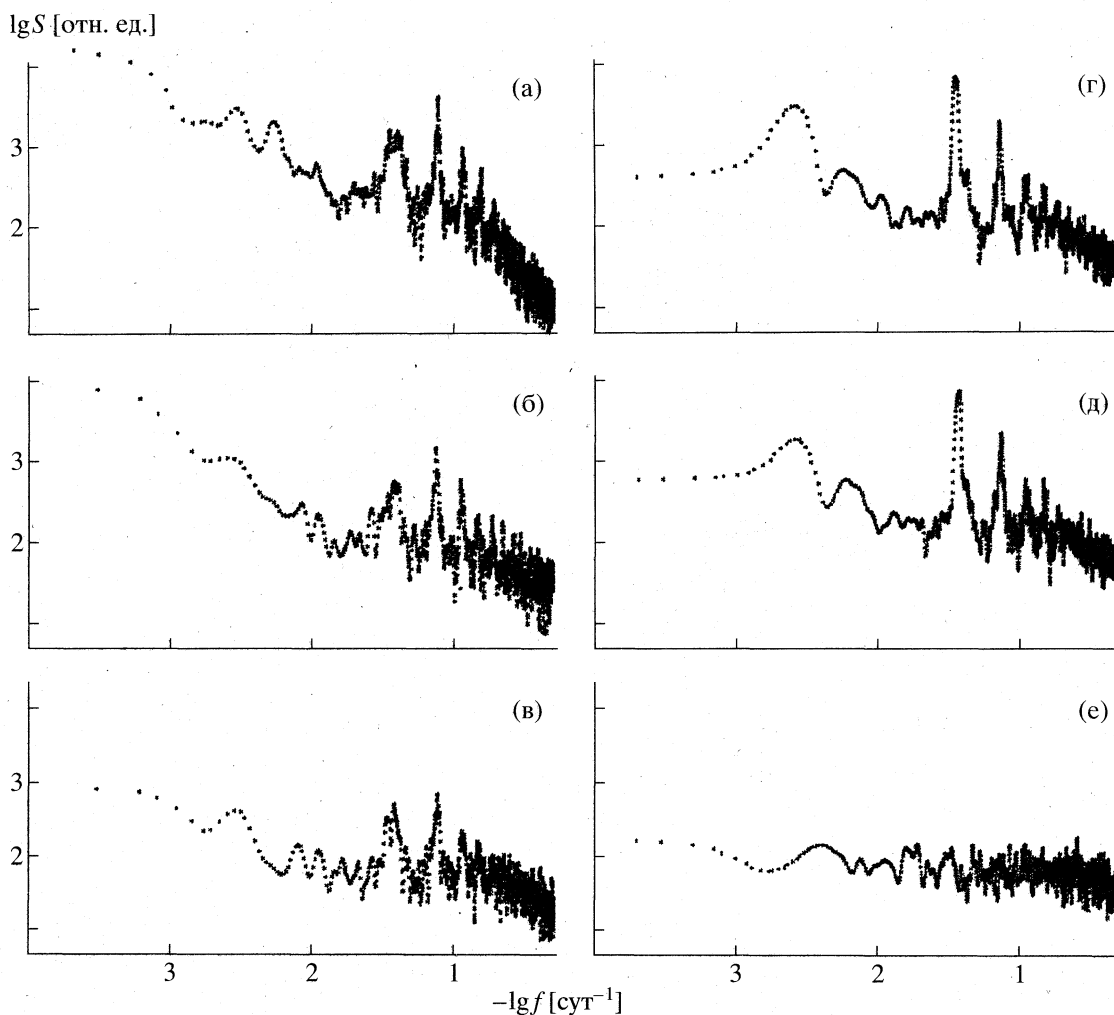
Частота теплового радиоизлучения Солнца зависит от места его генерации в солнечной атмосфере: чем больше частота, тем в более глубокой области оно формируется. Это позволяет провести косвенный сравнительный анализ динамики флуктуаций плотности и температуры солнечной короны и условий распространения радиоизлучения в зависимости от расстояния от поверхности Солнца, используя временные ряды для радиоизлучений Солнца на разных частотах. Зависимость показателя наклона  $n$  от частоты радиоизлучения, приведенная на рис. 3, демонстрирует

монотонное увеличение  $n$  (т.е. увеличение скорости релаксации возбуждений) с увеличением расстояния от поверхности Солнца.

Тот факт, что поведение всех рассмотренных параметров, характеризующих глобальные проявления солнечной активности в различных солнечных сферах, оказалось детерминированным, а вариации условий в фотосфере в большей или меньшей степени определяют их вариации в атмосфере, позволяет предположить наличие единого глобального источника этих вариаций. В этом смысле Солнце может рассматриваться как единая динамическая система. Наличие фликкер-шума в спектре мощности временного ряда солнечной постоянной и потока солнечных нейтрино позволяют предположить, что указанный глобальный источник вариаций солнечной активности может находиться в солнечном ядре.

*Процессы в солнечном ветре.* Вопрос о том, какие проявления солнечной активности и в какой степени влияют на процессы, протекающие на Земле, имеет долгую историю. Непосредственно и непрерывно на Землю попадает только электромагнитное излучение в широком диапазоне частот. Короткопериодические мощные явления, такие как вспышки, выбросы вещества и т.п., могут оказывать существенное воздействие, но они возникают относительно редко и нерегулярно и поэтому не могут быть единственным или основным фактором влияния солнечной активности на земные процессы, хотя частота их появления в среднем зависит от уровня солнечной активности. Кроме того, на земные процессы оказывает непрерывное воздействие ПСВ, переносимое ею ММП и космические лучи, на которые ПСВ и ММП оказывают модулирующее воздействие как непосредственно, так и посредством влияния на условия проникновения космических лучей внутрь земной магнитосферы.

Вопрос о том, из какой области Солнца (по глубине) истекает солнечный ветер, каковы механизмы его ускорения, в чем причина существенного различия скорости в соседних крупномасштабных потоках, какой вклад в характеристики ПСВ вносят граничные условия в области его формирования, а какой – условия распространения и взаимодействие соседних потоков ПСВ, остается на сегодняшний день открытым. Переменные, характеризующие ПСВ и ММП, имеют одно общее принципиальное отличие от переменных, характеризующих солнечную активность: они измеряются на спутниках в локальной точке пространства, и поэтому их вариации на временах масштаба 1–27 дней являются пространственно-временными, т.е. они определяются как пространственными свойствами структур в ПСВ, так и их изменениями во времени. Короткопериодические вариации (от секунд до нескольких дней) параметров ПСВ и ММП и их связь с наблюдаемыми



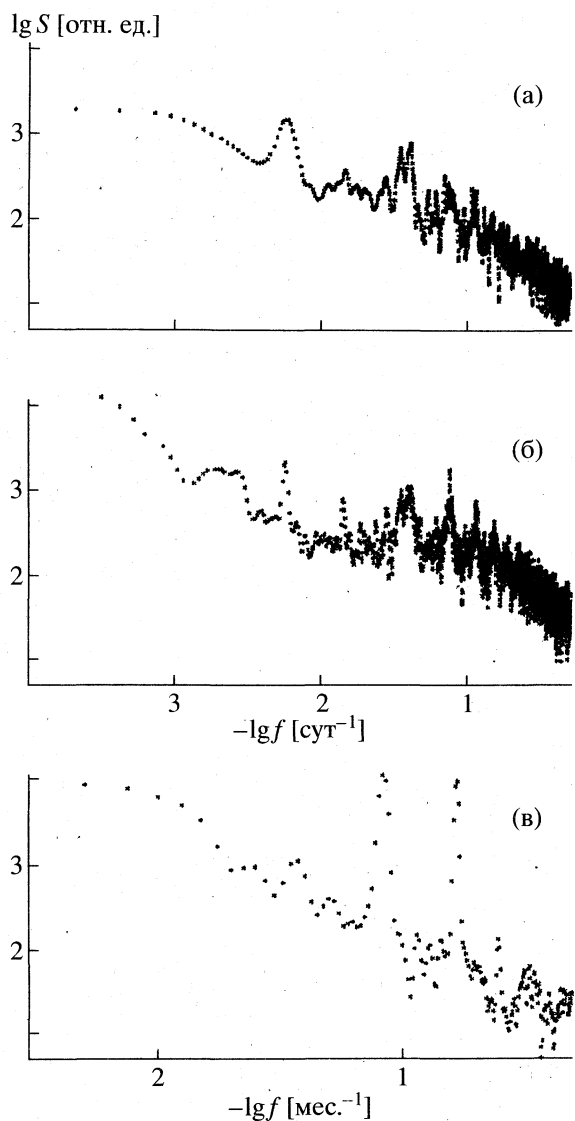
**Рис. 4.** Спектры мощности временных рядов ежедневных значений характеристик плазмы солнечного ветра: а – скорости,  $n \sim 1.4$ ; б – температуры,  $n \sim 1.2$ ; в – плотности,  $n \sim 0.6$ ; а также значений пространственных компонент межпланетного магнитного поля: г –  $B_x$ -компоненты (в направлении Солнце–Земля),  $n \sim 0.5$ ; д –  $B_y$ -компоненты (перпендикулярной  $B_x$  в плоскости эклиптики),  $n \sim 0.5$ ; е –  $B_z$ -компоненты (перпендикулярной плоскости эклиптики),  $n \sim 0$ .

ми в солнечном ветре структурами и параметрами различных обсужденных выше проявлений солнечной активности детально изучаются на протяжении последнего времени [14]. На масштабах времени больше 30 дней вариации этих переменных можно считать чисто временными. Они связываются с изменением условий истечения солнечного ветра в течение цикла солнечной активности. Частичный вклад пространственных вариаций на временах до года может быть вызван медленным изменением положения Земли относительно плоскости солнечного экватора за счет слабого ( $\pm 7.25^\circ$ ) наклона к ней земной орбиты.

Были проанализированы следующие параметры ПСВ и ММП: скорость ( $V_{pl}$ ), плотность ( $D_{pl}$ ) и температура ( $T_{pl}$ ) ПСВ, величина вектора ММП и его пространственных компонент –  $B_x$  (в направлении Солнце–Земля),  $B_y$  (перпендикулярной  $B_x$  в плоскости эклиптики),  $B_z$  (перпендикулярной

плоскости эклиптики). Был использован каталог данных по солнечному ветру [OMNI Web/nssdc] за период 1972–1988 гг. На рис. 4, 5 показаны спектры мощности среднесуточных значений указанных характеристик ПСВ. Они имеют общую характерную деталь: наклон на высоких частотах (в данном случае,  $\sim 1/(2-6)$  дней) и излом на частоте  $\sim 1/(6-8)$  дней с переходом на независимость спектральной плотности от частоты в интервале частот от  $1/(6-8)$  дней до  $1/(50-100)$  дней). Особенно следует отметить, что на частотах  $f < 1/(100)$  дней все спектры мощности (за исключением спектров для  $B_z$ ) снова демонстрируют наклон с различными значениями показателя  $n$ . Наклон спектров мощности на высоких частотах имеет показатели от  $n \sim 1$  для ММП до  $n \sim 1.5$  для скорости ПСВ.

Дополнительные исследования показывают, что для параметров ПСВ величина  $n$  меняется с фазой цикла солнечной активности [25]. Кроме



**Рис. 5.** Спектры мощности временных рядов ежедневных значений характеристик глобальных земных процессов: а – Dst-вариации (интенсивности кольцевого тока в ионосфере Земли в области геомагнитного экватора),  $n \sim 0.7$ ; б –  $K_p$ -индекса, характеризующего интенсивность вариаций геомагнитного поля в средних широтах,  $n \sim 0.8$ ; в – среднемесячных значений вариаций угловой скорости вращения Земли,  $n \sim 1.4$ .

того, известно [14], что на еще более высоких частотах эти спектры мощности характеризуются значением  $n = 5/3$ , соответствующим случаю развитой турбулентности. В спектрах мощности компонент ММП видны явно выраженные пики, соответствующие характерному размеру сектора в структуре ММП. Исключение представляет спектр мощности  $B_z$ -компоненты ММП, у которого слабый излом наблюдается на частоте порядка  $1/(2-3)$  дней, что соответствует характерному размеру таких структур в солнечном ветре, как, например, высоко- и низкоскоростные потоки.

Все вышесказанное указывает на то, что наклон СМ на частотах  $1/(3-6)$  дней характеризует особенности структуры солнечного ветра, связанные с пространственными неоднородностями в его источнике, причем наиболее устойчивыми как для ПСВ, так и для ММП, являются структуры масштаба одного сектора ММП, а выраженные трехмерные пространственные структуры существуют только внутри одного крупномасштабного потока солнечного ветра. Вариации параметров солнечного ветра масштаба больше 50–100 дней являются чисто временными и скорее всего отражают изменения во времени условий формирования солнечного ветра в источнике на Солнце. Тот факт, что на соответствующих частотах спектры характеристик солнечного ветра имеют наклон с показателями  $n \sim 0.5-1.4$ , указывает на глобально детерминированный характер этих изменений и позволяет предположить генетическое единство изменений во времени процесса формирования солнечного ветра и характеристик солнечной активности.

*Глобальные земные процессы.* Глобальные геомагнитные возмущения (ГГВ), такие как магнитные бури и суббури, собственно, и являются тем фактором, который, как и солнечное излучение, может оказывать непосредственное воздействие на большое количество физических, химических и биологических процессов на Земле, в ее ионосфере и атмосфере, в частности, благодаря эффекту изменения условий проникновения в земную атмосферу энергичных заряженных частиц из околоземного пространства. Выявлению механизмов таких воздействий посвящено огромное количество работ. Однако до сих пор остается открытым вопрос о роли внешних источников в возникновении и развитии возмущений в земной магнитосфере, поскольку «физические модели, адекватно описывающие такие процессы, слишком многопараметричны [26]. Именно поэтому выявление динамических характеристик ГГВ в широком диапазоне времен может представлять прямой интерес при анализе феномена солнечно-земных связей. Нами были проанализированы временные ряды двух характеристик ГГВ – Dst-вариации (интенсивности кольцевого электрического тока, возникающего в ионосфере в области геомагнитного экватора во время магнитной бури и собственно вызывающего вариации геомагнитного поля), а также  $K_p$  – индекса, характеризующего интенсивность вариаций геомагнитного поля в средних широтах. Спектры мощности соответствующих временных рядов представлены на рис. 5а, 5б. Как и в случае параметров солнечного ветра, в спектрах виден излом на частоте  $\sim 1/(10)$  дней от большого наклона в области высоких частот к меньшему в области низких частот, который тем не менее остается заметным ( $n \sim 0.8$ ). Поскольку характерное время существо-

вания магнитной бури составляет 1–4 дня, наличие наклона в высокочастотной части спектра вплоть до частоты  $1/(10 \text{ дней})$  может быть связано с воздействием на магнитосферу Земли потоков солнечного ветра, хотя на таких временах нельзя исключить и вклада в наблюдаемую динамику внутримангнитосферных процессов. Долговременные же (с временами 100 дней – несколько лет) вариации интенсивности ГГВ можно уверенно связывать с влиянием солнечного ветра, и следовательно, солнечной активности на магнитосферу Земли.

Примером глобального земного процесса, находящегося под сложным нелинейным влиянием внешних факторов, является возникновение вариаций угловой скорости вращения Земли. Спектр мощностей временного ряда этих среднемесячных вариаций [27] представлен на рис. 5в. Интересно отметить, что и по виду, и по значению показателя наклона ( $n \sim 1.4$ ) этот спектр совпадает в соответствующем диапазоне частот со спектрами временных рядов скорости солнечного ветра (рис. 4а) и индекса корональной активности Солнца (рис. 1е).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ поведения во времени измеряемых временных, характеризующих солнечную активность, солнечный ветер, глобальные геомагнитные возмущения, с позиций развиваемого динамического метода показывает, что:

– все сферы Солнца ведут себя как единая динамическая система, управляемая единым источником, в том числе эволюция активных областей, расположенных на его поверхности и в его атмосфере пространственно неоднородно, подчиняется этому закону;

– в солнечном ветре имеются собственные характерные структуры, связанные с взаимодействием потоков солнечного ветра друг с другом и определяющие вариации его параметров на временах порядка нескольких дней, но на больших временах существенное влияние на вариации характеристик солнечного ветра оказывают условия в источнике; модуляция параметров солнечного ветра солнечной активностью осуществляется в широком диапазоне времен от сотни дней до нескольких лет;

– динамика глобальных геомагнитных возмущений, способных оказывать существенное влияние на множество физических, химических и биологических процессов на Земле, на временах от 50–100 дней и до цикла солнечной активности (~11 лет), формируется под влиянием солнечного ветра и солнечной активности.

Таким образом, выявление и сопоставительный анализ динамических характеристик различ-

ных солнечно-земных процессов, в сочетании с другой накопленной о них информацией и имеющимися модельными представлениями, помогает выявить нелинейные связи между различными характеристиками солнечной активности, солнечного ветра и глобальных земных процессов. Такие связи трудно установить путем вычисления коэффициентов корреляции между указанными характеристиками, поскольку, как правило, эти коэффициенты оказываются низкими. Эти связи указывает на существование регулярного и непрерывного воздействия солнечной активности на вариации параметров солнечного ветра и на разнообразные земные процессы. Необходимо отметить, что здесь имеются в виду не только прямые воздействия солнечной активности на процессы в биосфере, вплоть до уровня отдельного организма, но и на глобальные климатические изменения, на динамику формирования озоновых дыр и других атмосферных феноменов (циклоны, смерчи), что в целом формирует емкий образ солнечно-земных связей.

Мы благодарны авторам измерений и составителям каталога данных центра А, а также авторам эксперимента Homestake за публикацию своих данных [16, 17]. Мы благодарим доктора Г.С. Иванова-Холодного, доктора Э.И. Могилевского и доктора И.С. Веселовского за полезные обсуждения.

Работа была выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-33998 и 96-15-97608).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимашев С.Ф. // Российский химический журнал. 1997. Т. 41. № 3. С. 18.
2. Тимашев С.Ф. // Там же. 1996. Т. 40. № 2. С. 113.
3. Тимашев С.Ф., Крученицкий Г.М., Будников Е.Ю. и др. Атлас временных вариаций природных, антропогенных и социальных процессов. Т. 2. Циклическая динамика в природе и обществе. М.: Научный мир, 1998. Гл. 38.
4. Сывороткин В.Л. // Рифтогенез и озоновый слой. М.: АОЗТ "Геоинформмарк", 1996. 68 с.
5. Тимашев С.Ф., Перов С.П., Гутман Э.Е. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 8. С. 1360.
6. Тимашев С.Ф. // Учение Л.Н. Гумилева: опыт осмысления. Вторые Гумилевские чтения. М., 1998. С. 32–34.
7. Вайнштейн С.И., Зельдович Я.Б., Рузмайкин А.А. Турбулентное динамо в астрофизике. М.: Наука, 1980. Гл. 8.
8. Бреус Т.К. // Природа. 1998. № 2. С. 76.
9. Grassberger P., Schreiber T., Schaffrath C. // Int. J. of Bifurcation and Chaos. 1991. V. 1. № 3. P. 551.
10. Шустер Г. Детерминированный хаос. Введение. М.: Мир, 1988. 240 с.
11. Anishchenko V.S., Ebeling W., Neiman A.B. // Chaos, Soliton and Fractals. 1994. V. 4. № 1. P. 69.

12. *Mundt M.D., Maguire W.B., Chase R.R.* // *J. Geophys. Res.* 1991. V. 96. P. 1705.
13. *Lawrence J.K., Cadavid A.C., Rusmaikin A.A.* // *Astrophys. J.* 1995. V. 455. P. 366.
14. *Schwenn R., Marsch E.* // *Physics and Chemistry in Space*. V. 21. *Physics of the Inner Heliosphere*. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1990. 380 p.
15. *Tokalo J., Timonen J., Koskinen* // *Geophys. Res. Lett.* 1993. V. 20. P. 1527.
16. *Cleveland B., Daily T., Davis R. et al.* // *Int. Conf. High Energy Phys.* Singapore, 1992. P. 667.
17. *Lande K.* // *Neutrino-96. Proceedings of the 17<sup>th</sup> Int. Conf. on Neutrino Phys. and Astrophys.* Finland, 1997. P. 25.
18. *Kostuchenko I.G., Timashev S.F.* // *Int. J. of Bifurcation and Chaos*. 1998. V. 8. № 4.
19. *Kule H.L., Hout D.V., Hickey J.R.* // *Sol. Phys.* 1994. V. 152. № 1. P. 9.
20. *Brandt P.N., Stix M., Weinhardt H.* // *Ibid.* 1994. V. 152. № 1. P. 119.
21. *Oakley D.S., Snodgrass H.B., Ulrich R.K., Van De Kop T.L.* // *Astrophys. J.* 1994. V. 437. P. L63.
22. *Волошин М., Высоцкий М., Окунь Л.Б.* // *ЖЭТФ*. Т. 64. С. 446.
23. *Turck-Chieze S., Dappen W., Fossat E. et al.* // *Phys. Rev.* 1993. V. 230. № 2–4. P. 57.
24. *Гибсон Э.* *Спокойное Солнце*. М.: Мир, 1977. Гл. 5–9.
25. *Костюченко И.Г., Тимашев С.Ф.* // *Тез. докл. Всероссийской научной конференции "Физические проблемы экологии"*. М.: МГУ, 23–27 июня 1997. Т. 1. С. 39.
26. *Акасофу С.И., Чепмен С.* *Солнечно-земная физика*. М.: Мир, 1975. 512 с.
27. *Сидоренков Н.С., Свиренко П.И.* *Планетарные атмосферные процессы*. М.: Гидрометиздат, 1991.

## НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕЛИНЕЙНЫХ ДИССИПАТИВНЫХ СИСТЕМАХ

УДК 541.124

### МАКРОКИНЕТИКА ДИФфуЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫХ ПРОЦЕССОВ

© 1999 г. В. А. Каминский, А. Б. Рабинович, М. В. Егоров

*Государственный научный центр Российской Федерации  
"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва*

Рассмотрено макрокинетическое описание быстрых химических реакций в условиях турбулентного смешения и диффузионно-контролируемых реакций в полимерных растворах для процессов радикальной полимеризации. В обоих случаях на основе вероятностного подхода для стохастических систем с распределенными параметрами проанализированы условия применимости упрощенных моделей, использующих осредненные переменные и параметры. Обсуждены различные модели замыкания в методе моментов для быстрых двухстадийных реакций, протекающих в условиях турбулентного смешения, а также модели реакции обрыва в радикальной полимеризации с эффективными осредненными константами.

Задачей макрокинетического описания химических реакций в системах с распределенными параметрами является расчет наблюдаемых, т.е. средних скоростей реакций [1]. Физические причины неоднородностей могут быть различны: неоднородности физико-химических свойств системы (в частности, реакции в гетерофазных системах), влияние процессов тепло- и массопереноса на кинетику химических реакций в случае неоднородных граничных или начальных условий. Соответственно масштабы неоднородностей могут существенно различаться. Предельным случаем влияния диффузии на молекулярном уровне являются диффузионно-контролируемые реакции (ДКР), для которых неоднородность проявляется на масштабах порядка среднего расстояния между реагирующими молекулами и учитывается с помощью корреляционных функций, характеризующих вероятность разных относительных расстояний между молекулами [2].

В данной работе в качестве объектов макрокинетического описания рассматриваются быстрые химические реакции, протекающие в условиях турбулентного смешения, а также диффузионно-контролируемые реакции в полимерных растворах, определяющие закономерности радикальной полимеризации многих мономеров. Объединение столь разных объектов связано с тем, что при описании процесса разрушения локальных неоднородностей концентрации под действием турбулентных пульсаций и относительного броуновского движения макрорадикалов в полимерном растворе используются сходные приближения относительно характера диффузионного движения. Кроме того, в обоих случаях рассматриваются системы с распределенными параметрами – распределенными в пространстве случайных переменных при турбулентном смешении и распределенными по длинам радикалов в радикальной полимеризации.

### БЫСТРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В УСЛОВИЯХ ТУРБУЛЕНТНОГО СМЕШЕНИЯ

Основные проблемы макрокинетического описания быстрых химических реакций, протекающих в условиях турбулентного смешения, связаны с незамкнутостью уравнений для соответствующих средних величин скалярных полей – концентраций реагентов и температуры [3]. Под средними понимаются величины, получаемые усреднением по ансамблю реализаций. Для стационарных процессов эта процедура может быть заменена усреднением по времени. Случайный характер поля концентраций определяется тем, что случайным является гидродинамическое турбулентное поле, основные характеристики которого далее предполагаются известными. Исходным является уравнение конвективной диффузии, записанное для концентраций  $c_i$  компонентов,  $i = 1, \dots, n$

$$\partial c_i / \partial t + (\mathbf{u} \nabla) c_i = D_i \Delta c_i + W_i(c_1, \dots, c_n). \quad (1)$$

Здесь  $\mathbf{u} = \{u_x, u_y\}$  – локальная скорость потока,  $D_i$  – коэффициент молекулярной диффузии,  $W_i$  – скорость химической реакции. Разбивая  $c_i$  и  $\mathbf{u}$  на средние и пульсационные значения  $c_i = \langle c_i \rangle + c_i'$  и  $\mathbf{u} = \langle \mathbf{u} \rangle + \mathbf{u}'$ , получаем известные уравнения для  $\langle c_i \rangle$  и  $\langle (c_i')^2 \rangle$  [3]

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle c_i \rangle + (\langle \mathbf{u} \rangle \nabla) \langle c_i \rangle = -\text{div} \langle \mathbf{u}' c_i' \rangle + \langle W_i(c) \rangle, \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle (c_i')^2 \rangle + (\langle \mathbf{u} \rangle \nabla) \langle (c_i')^2 \rangle = -\text{div} \langle \mathbf{u}' (c_i')^2 \rangle - \quad (3)$$

$$-2 \langle (\mathbf{u}' c_i') \nabla \langle c_i \rangle \rangle + 2 D_i \langle c_i' \Delta c_i' \rangle + 2 \langle c_i' W_i \rangle.$$

Эти уравнения не замкнуты, так как содержат неизвестные члены, связанные с турбулентным пе-



реносом, микросмешением, а также реакционные члены. Наиболее распространенным замыканием для перекрестных моментов  $\langle \mathbf{u}'c'_i \rangle$  и  $\langle \mathbf{u}'(c'_i)^2 \rangle$ , описывающих турбулентный перенос, является градиентная гипотеза, связывающая их с градиентами соответствующих средних величин

$$\langle \mathbf{u}'c' \rangle = -D_T \nabla \langle c' \rangle, \quad (4)$$

$$\langle \mathbf{u}'(c')^2 \rangle = -D_T' \nabla \langle (c')^2 \rangle. \quad (4')$$

Коэффициенты турбулентной диффузии  $D_T$  и  $D_T'$  обычно принимают одинаковыми и рассчитывают на основе одной из полуэмпирических моделей турбулентности.

Покажем, как проявляется взаимное влияние турбулентного переноса и химической реакции. Рассмотрим стационарный поток в плоском канале в направлении  $x$ . Турбулентное смешение происходит в поперечном направлении  $y$ . Смешением в продольном направлении пренебрегаем по сравнению с переносом средней скоростью. Ограничимся простейшим случаем реакции первого порядка. Вместо градиентной гипотезы (4) дополним систему (2), (3) уравнением для турбулентного потока  $f = \langle u'_x c' \rangle$

$$\langle u_x \rangle (\partial f / \partial x) + (\alpha + \beta) f + \langle (u'_y)^2 \rangle (\partial \langle c' \rangle / \partial y) = -k f. \quad (5)$$

Здесь  $\alpha$  и  $\beta$  – константы скоростей релаксации гидродинамического и скалярного полей,  $k$  – константа скорости реакции.

Переходя от (2) и (5) к одному уравнению для  $\langle c' \rangle$ , получим гиперболическое уравнение, содержащее вторую производную по  $x$  (турбулентная диффузия в продольном направлении не учитывается)

$$\langle u_x \rangle (\partial^2 \langle c' \rangle / \partial x^2) + \langle u_x \rangle (\alpha + \beta + 2k) (\partial \langle c' \rangle / \partial x) = \langle (u'_x)^2 \rangle (\partial^2 \langle c' \rangle / \partial y^2) - k(\alpha + \beta + k) \langle c' \rangle. \quad (6)$$

Если нормировать это уравнение на  $\langle u_x \rangle$  при первой производной, то коэффициент при  $\partial^2 \langle c' \rangle / \partial y^2$  становится эффективным коэффициентом турбулентной диффузии, зависящим от константы скорости реакции  $k$  [3]. Смысл этой зависимости состоит в том, что средний квадрат смещения в единицу времени, определяющий коэффициент турбулентной диффузии, зависит не только от физической подвижности под действием турбулентных пульсаций, но и от гибели молекул в процессе такого движения в результате химической реакции. Для реакции первого порядка, которая рассмотрена для иллюстрации, эти эффекты легко разделить заменой  $\langle c' \rangle = \tilde{c}' e^{-k\tau}$ ,  $f = \tilde{f} e^{-k\tau}$ ,  $\tau = x / \langle u_x \rangle$  в уравнениях (2) и (5). При этом вместо (1) получа-

ем уравнение для  $\langle \tilde{c}' \rangle$  с обычным коэффициентом турбулентной диффузии  $D_T = \langle (u'_y)^2 \rangle / (\alpha + \beta)$ .

Иначе обстоит дело в случае более сложной химической реакции. Так, для необратимой реакции второго порядка между предварительно не смешанными реагентами  $A + B \rightarrow S$  эффективный коэффициент турбулентной диффузии будет зависеть также от скорости микросмешения, приводящей к образованию "истинных" локальных концентраций и в результате к химической реакции. Поэтому сложно выделить явно зависимость турбулентного переноса от химической реакции.

Следующая проблема состоит в моделировании процесса микросмешения. Используем парную корреляционную функцию для изотропного поля  $Q(r, t) = \langle c'_a c'_b \rangle$  для точек  $a$  и  $b$  с расстоянием  $r$  между ними. Член с коэффициентом молекулярной диффузии в уравнении (3) может быть представлен в виде [4]

$$2D \langle c' \Delta c' \rangle = -2D \langle (\nabla c')^2 \rangle = -(12D/l^2) \langle (c')^2 \rangle, \quad (7)$$

где  $l$  – микромасштаб скалярного поля, определяемый через  $Q(r, t)$  соотношением [5]

$$\frac{1}{\langle (c')^2 \rangle} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial Q(r, t)}{\partial r} \right) = -\frac{6}{l^2}. \quad (8)$$

В соответствии с (7) член, ответственный за микросмешение, обычно представляют в виде

$$2D \langle c' \Delta c' \rangle = -\beta \langle (c')^2 \rangle, \quad (9)$$

причем часто константа скорости микросмешения  $\beta$  в расчетах принимается постоянной.

В действительности, в процессах смешения микромасштаб  $l$  изменяется. Это изменение определяется двумя физическими процессами: уменьшением характерных размеров неоднородностей, образованных первоначально не смешанными компонентами, в результате их деформации и разрушения под действием турбулентных пульсаций и увеличением объемной доли слоев смешения в результате молекулярной диффузии. Характерный размер неоднородностей может быть оценен по интегральному масштабу скалярного поля [5]

$$L(t) = \frac{1}{\langle (c')^2 \rangle} \int_0^\infty Q(r, t) dr. \quad (10)$$

Если характерную толщину слоев смешения обозначить через  $\delta$ , то микромасштаб скалярного поля можно оценить соотношением

$$l \approx (\delta L)^{1/2}. \quad (11)$$

На первой стадии микросмешения происходит уменьшение интегрального масштаба  $L$  при практически постоянной величине  $\langle (c')^2 \rangle$ , затем умень-

шение величины  $\langle (c')^2 \rangle$  происходит в результате совместного действия мелкомасштабных турбулентных пульсаций и молекулярной диффузии. Уравнение для  $L(t)$ , полученное в [6] в пренебрежении молекулярной диффузией, описывает первую стадию микросмешения.

В рамках рассматриваемого метода, который может быть назван методом моментов, основной проблемой является вычисление средних скоростей химических реакций  $\langle W_i \rangle$ . Для этой цели обычно используются различные замыкания, т.е. приближенные выражения, связывающие  $\langle W_i \rangle$  с моментами первого порядка и второго порядка, причем последние вычисляются в пренебрежении химической реакцией. Справедливость этих замыканий требует дополнительной проверки сравнением с экспериментальными данными или с расчетом по более полной теории.

Альтернативным методом макрокинетического описания рассматриваемых процессов является метод, использующий уравнение для плотности распределения вероятности случайных переменных (ПРВ-метод). В этом методе сохраняется проблема выбора моделей турбулентного переноса и микросмешения, однако, если известна плотность распределения вероятности концентраций, то средняя скорость химической реакции вычисляется без дополнительных предположений. В связи с этим в настоящей работе проведена проверка различных замыканий, используемых в методе моментов, сравнением с результатами расчетов на основе ПРВ-метода. Скалярное поле концентраций считается статистически однородным, так что эффекты турбулентного макросмешения отсутствуют и химическая реакция происходит в результате микросмешения.

Для необратимой реакции второго порядка типа



введем для концентраций реагентов А и В обозначения  $c_A \equiv A = \bar{A} + a$ ,  $c_B \equiv B = \bar{B} + b$ , где  $\bar{A}$ ,  $\bar{B}$  и  $a$ ,  $b$  – соответственно средние значения и пульсационные составляющие.

Для единообразного представления моделей замыкания средней скорости реакции

$$\bar{W} = -k\bar{A}\bar{B} = -k(\bar{A}\bar{B} + \bar{a}\bar{b}) \quad (13)$$

в методе моментов удобно ввести фактор несмешанности двух компонентов в многокомпонентной смеси:

$$\lambda = -\bar{a}\bar{b}/\bar{A}\bar{B}. \quad (14)$$

Если реагенты первоначально разделены ( $\bar{A}\bar{B} = 0$ ), то  $\lambda = 1$ . Для бесконечно быстрой реакции  $\lambda = 1$  в течение всего процесса. Вместо (13) получим выражение

$$\bar{W} = -k(1 - \lambda)\bar{A}\bar{B}, \quad (15)$$

в котором  $k(1 - \lambda)$  играет роль эффективной константы скорости реакции.

Существуют различные модели, определяющие  $\lambda$  или  $\bar{a}\bar{b}$  через средние концентрации реагентов и вторые моменты, вычисляемые обычно в пренебрежении реакцией. Так, согласно гипотезе Тура [7],  $\bar{a}\bar{b} = \bar{a}\bar{b}^*$ , где “звездочка” означает, что соответствующий момент берется в пренебрежении химической реакцией.

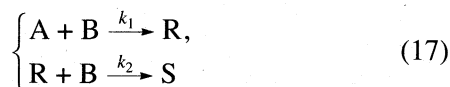
На основе 3E-модели смешения получено замыкание вида [8]

$$\lambda = -\bar{a}\bar{b}^*/\bar{A}\bar{B}(1 - (1 - \bar{A}/\bar{A}_0)(1 - \bar{B}/\bar{B}_0)).$$

Использование вторых моментов  $\bar{a}^{2*}$  и  $\bar{b}^{2*}$  для замыкания было предложено Паттерсоном [9] в виде

$$\lambda = \bar{a}^{2*}\bar{b}^{2*}/(\bar{A}\bar{B})^2. \quad (16)$$

Для двухстадийной последовательно-параллельной реакции второго порядка



возникает дополнительная задача замыкания для смешанного момента  $\bar{b}r$  второй стадии. Различие в характере корреляции между реагентами в первой и во второй стадиях реакции (17) связано с тем, что реагенты А и В в начальный момент разделены и их распределение задается, тогда как реагент R образуется в ходе реакции. Для замыкания второй стадии реакции (17) предложено более десятка выражений, связывающих моменты  $\bar{b}r$  и  $\bar{a}\bar{b}$  [10]. Их можно представить в обобщенной форме

$$\bar{b}r = \lambda\bar{a}\bar{b}(\bar{R}/\bar{A}). \quad (18)$$

При том разбросе значений, которые принимает  $\lambda$  в замыканиях [10], возникает вопрос, какими из них и при каких условиях проведения процесса следует пользоваться и какие из них более адекватно описывают процесс микросмешения с реакцией.

Заметим, что формула (18) получается, если считать, что  $\lambda_2 = \lambda_1\lambda$ , где  $\lambda_2$  – фактор несмешанности второй стадии реакции (17) в форме  $\bar{b}r = -\lambda_2\bar{B}\bar{R}$ , а  $\lambda_1$  определено выражением (14).

Метод моментов относительно прост и удобен при расчетах конкретных процессов, но обилие замыканий делает необходимым их анализ на основе более общего вероятностного метода. В случае  $k_1/\beta \gg 1$  первую реакцию (17) можно считать бесконечно быстрой. В этом случае использова-

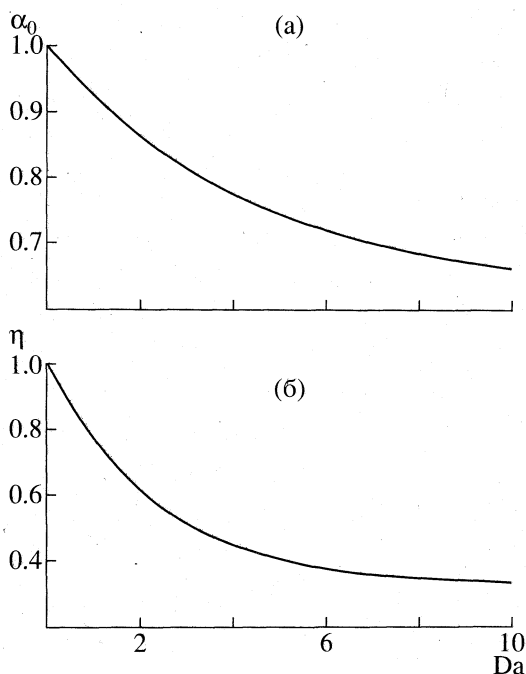


Рис. 1. Зависимости  $\alpha_0$  от  $Da$  (а) и  $\eta$  от  $Da$  (б) в случае полного исчерпания А и В.

ние консервативной переменной Шваба–Зельдовича  $Z = A - B$  позволяет рассматривать ПРВ двух независимых переменных  $Z$  и  $R$  и сравнить результаты расчетов на основе моментных уравнений и ПРВ-метода для моделей микросмешения коалесцентно-дисперсного типа, полученных в работе [11] для двух переменных.

В рассматриваемом случае  $\lambda_1 = 1$  и  $\lambda_2 = \lambda$ . Введем параметр Дамкелера  $Da = k_2/\beta$  и исследуем вопрос о зависимости  $\lambda$  от значений  $Da$ . При этом из уравнений кинетики получается система уравнений для средних нормированных концентраций  $x = \bar{B}/\bar{B}_0$ ,  $y = \bar{A}/\bar{A}_0$ ,  $z = \bar{R}/\bar{B}_0$ ,  $w = \bar{S}/\bar{B}_0$  в виде

$$d(x - \alpha_0 y)/dt = -kxz, \quad (19)$$

$$z = 2\alpha_0(1 - y) - (1 - x), \quad (20)$$

$$w = \alpha_0(1 - y) - z, \quad (21)$$

где  $\alpha_0 = \bar{A}_0/\bar{B}_0$ ,  $\kappa = Da(1 - \lambda)/(1 + \alpha_0) \geq 0$ .

Замкнутую систему получаем, используя одно из замыканий для первой стадии с  $\lambda_1 = 1$ . Так, замыкание Паттерсона (16) с учетом того, что  $a^{\bar{2}*} = b^{\bar{2}*} = \bar{A}_0 \bar{B}_0 e^{-t}$ , в терминах нормированных концентраций имеет вид

$$xy = e^{-t}. \quad (22)$$

Методом малого параметра можно показать, что при любом из приведенных выше замыканий

для  $\lambda_1$  эта система имеет положительное решение лишь на конечном интервале времени, за исключением тривиального случая, когда вторая стадия отсутствует. Это означает, что соответствующие замыкания метода моментов не могут быть использованы для расчета кинетических кривых.

В связи с этим возникает вопрос, как же могут быть использованы моментные уравнения и что с их помощью можно получить?

Одним из основных показателей процесса является селективность, т.е. отношение целевого продукта к суммарному выходному продукту. Поскольку селективность  $\eta$  может быть выражена через переменные  $x$  и  $y$  (19)

$$\eta = \bar{R}/(\bar{R} + \bar{S}) = z/(z + w) = 2 - (1 - x)/\alpha_0(1 - y),$$

то были рассмотрены фазовые портреты решений, т.е. фазовые траектории в области положительных значений  $x$  и  $y$ , при различных значениях параметра Дамкелера  $Da$ . Сравнение фазовых портретов показало, что для каждого значения параметра  $Da$  можно таким образом выбрать параметр  $\kappa$ , что фазовые траектории ПРВ-метода и метода моментов оказываются близкими.

Зависимость параметра  $\kappa$  от  $Da$  достаточно хорошо описывается формулой

$$\kappa = [2/(1 + \alpha_0)](1 - e^{-0.05Da}), \quad (23)$$

из которой вытекает зависимость  $\lambda$  от  $Da$  вида

$$\lambda = 1 - 2(1 - e^{-0.05Da})/Da. \quad (24)$$

При малых значениях  $Da$  формула (24) дает значение  $\lambda \approx 0.9$ , при больших значениях  $Da$  имеем  $\lambda = 1 - 1/Da$ . Хотя значения  $\lambda$  лежат в узком диапазоне (от 0.9 до 1), положить  $\lambda = 1$  нельзя, ибо это эквивалентно отключению второй реакции. В то же время формула (23) дает возможность рассчитывать моментные уравнения при предельном значении параметра  $Da \rightarrow \infty$ , когда  $\lambda \rightarrow 1$ .

Полученные формулы позволяют использовать уравнения метода моментов для предсказания конечных результатов процесса и, в частности, выбрать такие условия его проведения, при которых происходит полное исчерпание исходных реагентов. На рис. 1 для условий полного исчерпания исходных реагентов А и В показана зависимость соотношения начальных концентраций реагентов  $\alpha_0$  (а) и конечных значений селективности  $\eta$  (б) от параметра Дамкелера  $Da$ .

### ДИФфуЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРАХ И КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Кинетическая схема радикальной полимеризации в массе или растворе включает реакции ини-

цирования, роста, передачи и обрыва цепи. При этом реакция обрыва, т.е. реакция между макро-радикалами, является диффузионно-контролируемой с самого начала полимеризации. Главным отличием реакции обрыва от процесса коагуляции или диффузионно-контролируемых реакций (ДКР) с участием малых молекул является сложный характер движения цепей в полимерных растворах. Скорость полимеризации  $R_p$  в соответствии с кинетической схемой дается выражением

$$R_p = -dM/dt = k_p M \left( \frac{R_{in}}{k_t} \right)^{1/2}, \quad (25)$$

где  $M$  – концентрация мономера,  $k_p$  и  $k_t$  – соответственно константы реакций роста и обрыва,  $R_{in}$  – скорость иницирования.

В (25) использовано квазистационарное приближение для концентрации радикалов и предположение, что реакция обрыва радикалов разной длины может быть описана с помощью одной константы. Известное явление автоускорения радикальной полимеризации (“гель-эффект”) [12] связывают с диффузионным характером реакции обрыва и уменьшением константы этой реакции с ростом концентрации полимера. При наличии широкого распределения радикалов по длинам очевидно, что константы реакции обрыва должны зависеть не только от концентрации полимерного раствора, но и от длин взаимодействующих макро-радикалов. Для описания реакции обрыва и анализа закономерностей радикальной полимеризации предложено множество моделей, в том числе учитывающих зависимость констант реакции обрыва от длины радикалов – CLD (chain-length dependent)-моделей, которые рассматриваются в обзорах [13–15]. Далее рассматриваются некоторые особенности реакций между растущими макро-радикалами и анализируются физико-химические параметры, определяющие кинетические закономерности таких реакций. Модели CLD-типа содержат параметры, имеющие ясный физико-химический смысл, однако эти модели достаточно сложны для практических расчетов. Поэтому важным является вопрос об определении условий, при которых учет зависимости констант реакции обрыва от длины радикалов действительно необходим, либо эта реакция может быть описана с помощью одной эффективной константы в соответствии с (25), хотя и зависящей от конверсии.

Рассмотрим кратко физические представления, лежащие в основе моделей реакций между макро-радикалами. Начиная с ранних работ [16], ДКР между макро-радикалами представляется в виде двух стадий: трансляционной диффузии клубков до их столкновения и последующей сегментальной диффузии до реакции между активными звеньями. Сравнение соответствующих моделей с экспериментальными данными привело к

выводу о том, что при малых конверсиях реакция лимитируется сегментальной диффузией, которая является более медленной по сравнению с трансляционной. Причиной неточности такого описания является невозможность представления диффузионного процесса в виде последовательности двух независимых стадий. В действительности подвижность сегментов цепей возрастает при уменьшении их размера.

Для описания относительного движения активных звеньев можно использовать уравнение диффузии с коэффициентом диффузии, зависящим от относительного расстояния между этими звеньями [17]. Если же для всех расстояний использовать коэффициент трансляционной диффузии, радиус реакции, на котором ставится граничное условие, имеет некоторое эффективное значение, больше, чем размер мономерного звена, но меньше размера полимерного клубка. Уменьшение подвижности радикалов на начальной стадии полимеризации с ростом конверсии сопровождается увеличением эффективного радиуса реакции, причем таким образом, что константа реакции обрыва остается практически постоянной, а ее зависимость от длины радикалов можно обнаружить лишь с помощью весьма тонких экспериментов [18]. Это обстоятельство позволяет использовать простую кинетическую зависимость (25) для скорости полимеризации при малых конверсиях. Когда же эффективный радиус реакции достигает размера полимерного клубка, дальнейшее изменение константы обрыва с конверсией связано только с уменьшением коэффициентов диффузии, что и определяет закономерности полимеризации на стадии гель-эффекта. Резкое уменьшение коэффициентов трансляционной диффузии происходит после формирования в полимерном растворе сетки зацеплений и перехода к рептационному движению макромолекул.

В соответствии с приближением Смолуховского, константу реакции обрыва между радикалами одинаковой длины можно представить в виде

$$k_t(n, n) \cong 16\pi D_n r_n, \quad (26)$$

где  $D_n$  и  $r_n$  – соответственно коэффициент диффузии и радиус полимерного клубка, содержащего  $n$  мономерных звеньев. В случае реакции между радикалами с сильно различающимися длинами  $m$  и  $n$  ( $m \gg n$ ), подвижность активного звена большего радикала в относительном движении проявляется только на расстояниях порядка  $r_n$ , т.е.

$$k_t(n, n) \cong 8\pi D_n r_n, \quad m \gg n. \quad (27)$$

При произвольных соотношениях между  $m$  и  $n$  для  $k_t(n, m)$  можно приближенно принять аддитивную зависимость

$$k_t(n, m) \cong k_t(1, 1)(\omega(n) + \omega(m))/2, \quad (28)$$

которую обычно используют в моделях CLD-типа без дополнительного обоснования.

Следует отметить, что выражение (27) отличается от известной формулы Смолуховского для константы скорости коагуляции с участием частиц разного размера, согласно которой частота столкновений определяется произведением коэффициента относительной диффузии на сумму радиусов частиц. В соответствии с (27) в случае цепей разной длины размер большего клубка не влияет на скорость реакции. Функция  $\omega(n)$  описывает зависимость констант реакции обрыва от длины цепей и имеет существенно разный вид для коротких и длинных цепей, граница между которыми определяется длиной зацеплений  $n_e$  в полимерном растворе. При  $n < n_e$   $\omega(n)$  является слабо убывающей функцией и часто принимается постоянной. При  $n > n_e$   $\omega(n) \propto n^{-\alpha}$ , где  $\alpha \geq 3/2$ . Показатель  $3/2$  соответствует представлениям о репационном движении полимерных цепей. Такой вид функции  $\omega(n)$  объясняет различную роль коротких, подвижных, и длинных, малоподвижных, радикалов в реакции обрыва [14, 19]. Таким образом, описание реакции обрыва в радикальной полимеризации требует учета не только пространственной корреляции взаимодействующих радикалов при получении индивидуальных констант, но также учета широкого распределения этих констант в связи с их зависимостью от длин радикалов в реальных условиях полимеризации.

Кроме подвижности цепи в полимерном растворе другим механизмом, дающим вклад в сближение активных звеньев, является их случайное движение в результате реакции роста. Этот механизм становится определяющим при сильном уменьшении физической подвижности цепей с ростом концентрации полимера в растворе, и реакция обрыва описывается константой  $k_{ip}$ . Коэффициент диффузии при движении активного звена за счет реакции роста пропорционален  $k_p/Ma^2$ , где  $a$  – размер мономерного звена, а эффективный радиус реакции находится в пределах от размера мономерного звена – для жестких цепей, до размера клубка, образованного цепью длиной  $n_e$ , – для гибких цепей. Используя приближенную аддитивную зависимость при произвольных значениях  $k_{ip}$ , окончательно для  $k_i(n, m)$  получаем

$$k_i(n, m) = k_i(1, 1)(\omega(n) + \omega(m))/2 + k_{ip}. \quad (29)$$

Для анализа кинетических закономерностей полимеризации, связанных с зависимостью констант реакции обрыва от длины цепей, используем фактор  $F$ , который связан с эффективной константой обрыва соотношением

$$k_{i,ef} = \frac{1}{R^2} \int_0^\infty \int_0^\infty dm dn k_i(n, m) R(m) R(n) = k_i(1, 1) F, \quad (30)$$

где  $R(n)$  – концентрация радикалов длины  $n$ ,  $R = \int_0^\infty dn R(n)$  – полная концентрация радикалов. Через фактор  $F$  выражаются все основные характеристики процесса: скорость полимеризации, кинетическая длина цепи, средняя длина радикалов и т.д.

Уравнение для фактора  $F$  можно получить, решая уравнение для  $R(r)$  в квазистационарном приближении. В случае аддитивной зависимости констант  $k_i(n, m)$  (29) уравнение для  $F$  имеет вид

$$(c + F^{1/2}/v_0) \int_0^\infty e^{-G(n)} dn = 1, \quad (31)$$

$$G(n) = cn + (F^{1/2}/2v_0)n + Q(n)/2v_0F^{1/2},$$

$$Q(n) = \int_0^n \tilde{\omega}(s) ds, \quad \tilde{\omega}(s) = \omega(s) + k_{ip}/k_i(1, 1),$$

где  $c = \sum_j k_{tr,j} T_j/k_p M$  – общая константа передачи цепи,  $T_j$  – концентрация  $j$ -го агента передачи,  $k_{tr,j}$  – константа скорости передачи цепи на  $j$ -й агент (мономер или другое вещество),  $v_0 = k_p M (R_{in} k_i(1, 1))^{-1/2}$  – кинетическая длина цепи в случае, когда константа обрыва не зависит от длины взаимодействующих макрорадикалов.

Для анализа уравнения для  $F$  (31) и тем самым зависимости эффективной константы обрыва от физико-химических и кинетических параметров удобно ввести следующие безразмерные параметры:

$$p = n_e/v_R, \quad q = cv_R, \quad r = k_{ip}/k_i(1, 1), \quad (32)$$

где  $v_R = v_0(1 + cv_0)^{-1}$  – средняя длина радикалов. С введением этих параметров уравнение для  $F$  примет следующий вид:

$$(q + (1 - q)F^{1/2}) \int_0^\infty e^{-G(u)} du = 1, \quad (33)$$

$$G(u) = qu + [(1 - q)F^{1/2}]u + (1 - q)Q(u)/2F^{1/2},$$

$$Q(u) = \begin{cases} u, & u < p, \\ (3 - 2(p/u)^{1/2})p + r, & u > p. \end{cases}$$

Функция  $Q(u)$  получена с использованием модели репаций, в соответствии с которой зависимость  $\omega(n)$  имеет вид:  $\omega(n) = 1$ ,  $n < n_e$ , и  $\omega(n) = (n_e/n)^{3/2}$ ,  $n > n_e$ .

Обсудим физический смысл параметров  $p$ ,  $q$  и  $r$ . Параметр  $p = n_e/v_R$  есть отношение масштаба зацеплений к средней кинетической длине радикалов. При  $p \gg 1$ , т.е. в случае, когда средняя длина

цепей много меньше масштаба зацеплений, фактор  $F \cong 1$ , т.е. гель-эффект отсутствует и эффективная константа скорости обрыва  $k_{i,ef} \cong k_i(1, 1)$ . В случае же  $p \ll 1$ , средняя длина цепей намного превосходит масштаб зацеплений и имеет место сильный гель-эффект. Критическое значение конверсии  $x_c$ , соответствующее началу гель-эффекта, можно определить из равенства  $p = 1$ . Если считать скорость инициирования постоянной, то  $x_c$  однозначно определяется значением  $v_0$  при начальной конверсии  $x = 0$ , поскольку константа передачи цепи  $s$  слабо зависит от конверсии и температуры.

Параметр  $q = cv_R$  определяет роль передачи цепи и может принимать значения от 0 до 1. В предельном случае  $q \ll 1$ , когда реакцией передачи цепи можно пренебречь, существует следующее асимптотическое решение уравнения для  $F$  при  $p \ll 1$  (сильный гель-эффект) и  $r = 0$ :

$$F_0 \cong [(3/2 \ln 2)p]^2, \quad (34)$$

где  $F_0$  — значение  $F$  при  $r = 0$ . В случае же  $q \rightarrow 1$ , когда реакция передачи цепи на мономер или другой агент становится преобладающей, решение уравнения для  $F$  имеет вид

$$F \cong F_0 + r, \quad (35)$$

$$F_0 = 1 - e^{-p} + 2pe^{-p} - 2p^{3/2} \pi^{1/2} (1 - \operatorname{erf}(p^{1/2})),$$

где  $\operatorname{erf} z = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^z e^{-t^2} dt$  — функция ошибок. Решение

(35) получено для зависимости  $\omega(n) \propto n^{-3/2}$ ,  $n > n_c$ . В случае произвольной убывающей степенной функции  $\omega(n) \propto n^{-\alpha}$ ,  $\alpha > 1$  для  $F$  при  $q \rightarrow 1$  получаем

$$F = F_0 + r, \quad F_0 = \int_0^{\infty} e^{-u} Q(u) du, \quad (36)$$

$$Q(u) = \int_0^u \omega(s) ds, \quad \omega(s) = \begin{cases} 1, & s < p, \\ (p/s)^\alpha, & s > p. \end{cases}$$

Параметр  $r = k_{tp}/k_t(1, 1)$ , как отмечалось выше, характеризует влияние реакции роста на реакцию обрыва.

При произвольном соотношении между параметрами  $p$ ,  $q$  и  $r$ , а также режимах проведения процесса (например, при разной температуре и начальной концентрации инициатора), уравнение для  $F$  (33) можно решить численно. Как показывают расчеты, фактор  $F$  можно приближенно с хорошей точностью представить в виде суммы  $F_0$  и  $r$

$$F \cong F_0 + r, \quad (37)$$

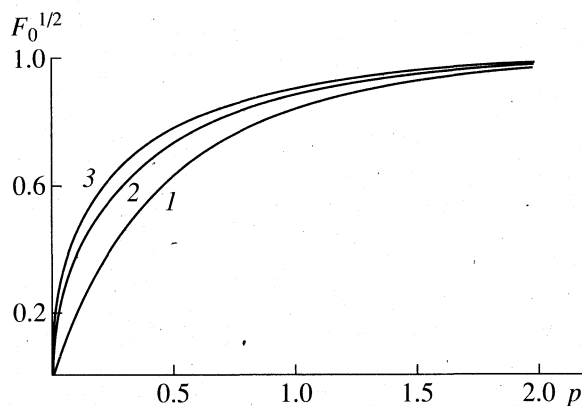


Рис. 2. Зависимости величины  $F_0^{1/2}$  от параметра  $p$  при  $q = 0$  (1), 0.5 (2), 1 (3).

где  $F_0$  — значение фактора  $F$  при  $r = 0$ . Зависимость  $F_0$  от параметра  $p$  при разных значениях  $q$  показана на рис. 2. Вместо построения зависимости  $F$  от конверсии более полную информацию о поведении системы можно получить исследованием зависимости фактора  $F$  от параметров  $p$ ,  $q$  и  $r$ .

Можно предложить следующий критерий оценки той области значений параметров, в которой необходимо учитывать зависимость константы скорости ДКР обрыва макрорадикалов от их длины. Рассмотрим фактор  $\Phi$ , определяемый выражением

$$\Phi = (F - F_0)/F_0 + F_0. \quad (38)$$

Условие  $\Phi \ll 1$ , которое ввиду соотношения (37) эквивалентно выполнению двух неравенств  $F_0 \ll 1$ ,  $r/F_0 \ll 1$ , означает, что реакция обрыва происходит в результате физической подвижности радикалов и доля  $F_0$  коротких подвижных радикалов мала. В этом случае необходимо учитывать зависимость констант реакции обрыва от длин радикалов. При  $\Phi \gg 1$  роль радикалов разной длины в реакции обрыва одинакова и эта реакция может быть описана с помощью одной константы, не зависящей от длины радикалов. Для приближенной оценки области значений параметров, в которой  $\Phi \ll 1$ , можно воспользоваться выражением (34) или асимптотическим выражением  $F_0 \cong 3p$  при  $q \rightarrow 1$ , следующим из уравнения (35), а также выражением (37). В частности, для зависимости (34) получаем

$$\Phi \cong F_0 + r/F_0. \quad (39)$$

При описании конкретных процессов полимеризации с заданными начальными условиями при  $x = 0$  важно получить зависимость фактора  $\Phi$  от конверсии  $x$ . При произвольных значениях параметров  $p$ ,  $q$  и  $r$  эта зависимость может быть найдена путем численного решения уравнения (33). Результаты расчета фактора  $\Phi$  в зависимости от

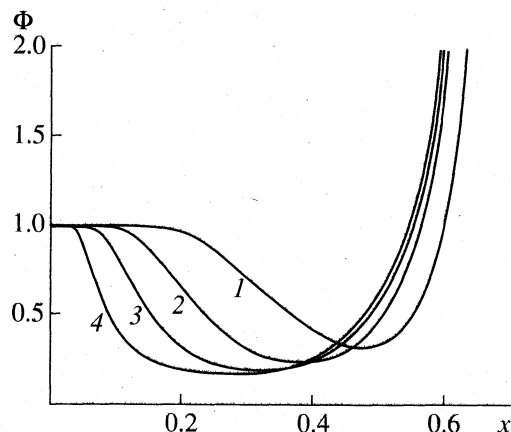


Рис. 3. Зависимости фактора  $\Phi$  от конверсии  $x$  при полимеризации ММА (инициатор АІВN) при  $v_0 = 1.12 \times 10^3$  (1),  $3.54 \times 10^3$  (2),  $1.12 \times 10^4$  (3),  $1.12 \times 10^5$  (4). Константа передачи цепи  $c = 1.78 \times 10^{-5}$ ;  $k_{p0}/k_{t0} = 2.0 \times 10^{-5}$ .

конверсии при разных значениях начальной кинетической длины  $v_0$  ( $x = 0$ ) представлены на рис. 3. Расчеты выполнены в предположении, что константа роста и эффективность иницирования остаются постоянными. В действительности при конверсиях, близких к единице, следует учитывать их изменение с конверсией.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные системы являются примером влияния диффузионного переноса на макрокинетику сложных процессов. Для быстрых химических реакций в турбулентных потоках смешение происходит в результате совместного действия молекулярной диффузии и турбулентных пульсаций. В результате возникает случайное поле концентраций и температуры, требующее для своего описания вероятностных методов. В задаче описания реакций обрыва в радикальной полимеризации особенностью является многомодовый характер относительного движения активных звеньев взаимодействующих макрорадикалов, который описывается с помощью диффузионного приближе-

ния с коэффициентом диффузии, зависящим от относительного расстояния. Широкое распределение радикалов по длинам приводит к задаче описания реакции с распределенными константами. Использование общих вероятностных методов позволило определить применимость упрощенных моделей с осредненными случайными переменными и параметрами.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1986. 502 с.
2. Овчинников А.А., Тимаев С.Ф., Белый А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия, 1986. 288 с.
3. Каминский В.А., Федоров А.Я., Фрост В.А. // Теоретические основы химической технологии. 1994. Т. 28. С. 591.
4. Corrsin S. // AIChE Journal. 1964. V. 10. P. 870.
5. Хинце И.О. Турбулентность. М.: Физматгиз, 1963. 680 с.
6. Каминский В.А., Фрост В.А. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 12. С. 2164.
7. Toor H.L. // Ind. Eng. Chem. Fund. 1969. V. 8. P. 655.
8. Ritchie B.W., Tobgy A.H. // Chem. Eng. J. 1979. V. 17. P. 173.
9. Patterson G.K. // Chem. Eng. Commun. 1981. V. 8. P. 25.
10. Heeb T.G., Brodkey R.S. // AIChE Journal. 1990. V. 36. P. 1457.
11. Каминский В.А., Рабинович А.Б., Федоров А.Я. и др. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 8. С. 1456.
12. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. 900 с.
13. Mita I., Horie K. // J. Macromol. Sci.-Macromol. Chem. Phys. 1986. V. 27. P. 91.
14. Litvinenko G.I., Kaminsky V.A. // Progr. React. Kinetics. 1994. V. 2. № 2. P. 139.
15. Gao J., Penlidis A. // Macromol. Sci.-Revs. C. 1996. V. 36. P. 199.
16. Benson S.W., North A.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 935.
17. Каминский В.А., Брун Е.Б. // Высокомолекуляр. соединения. 1990. Т. 32А. № 10. С. 2167.
18. Olaj P.F., Zifferer G. // Macromol. Chem. Symp. 1987. V. 10/11. P. 165.
19. O'Shaughnessy B., Yu J. // Macromolecules. 1984. V. 27. P. 5067.



УДК 541.14

## ОСОБЕННОСТИ ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ ГЕНЕРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ПОРФИРИН-ХЛОРИНОВЫХ ДИМЕРОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

© 1999 г. А. Ф. Миронов\*, Ю. И. Кирюхин\*\*, А. Б. Соловьева\*\*\*, Н. Н. Глаголев\*\*\*, Е. А. Левинсон\*, М. Л. Королькова\*\*

\*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

\*\*Государственный научный центр Российской Федерации

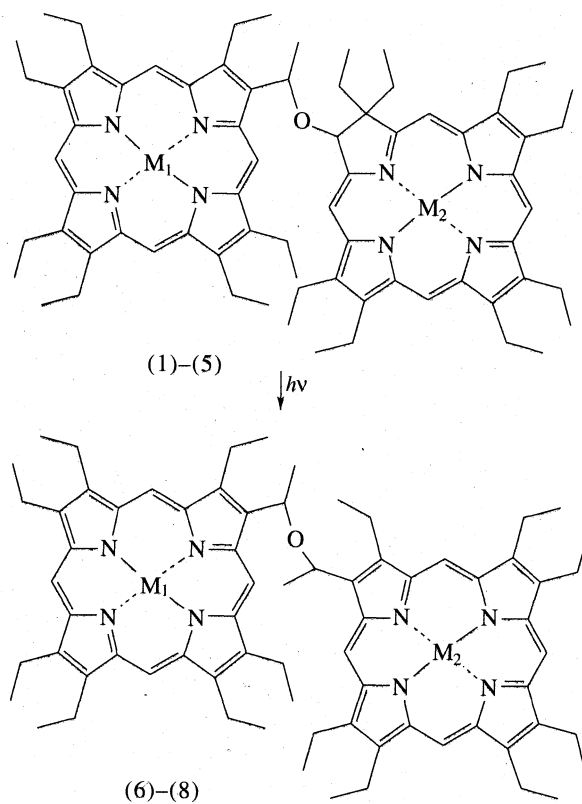
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

\*\*\*Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

На примере реакции фотоокисления антрацена исследована генерация синглетного кислорода ( $^1\text{O}_2$ ) в присутствии димера октаэтилпорфирина и октаэтилхлорина (П–Х), связанных простой эфирной связью, и их металлокомплексов (Zn, Cu). Показано, что наиболее активными фотосенсибилизаторами продуцирования  $^1\text{O}_2$  являются смешанные димеры, содержащие атом металлов в порфириновом цикле. Установлено, что введение металла в хлориновый цикл (или оба цикла) резко уменьшает способность димера генерировать  $^1\text{O}_2$ ; при фотолизе на воздухе смешанных и биметалльных димеров П–Х наблюдается превращение хлоринового фрагмента в порфириновый.

Способность порфиринов и родственных соединений к продуцированию в условиях фотовозбуждения синглетного кислорода позволяет успешно использовать их в фотодинамической терапии онкологических заболеваний. Поиск наиболее эффективных в этом процессе соединений связан с установлением зависимости фотосенсибилизирующих характеристик порфиринов и металлопорфиринов (МП) в генерации  $^1\text{O}_2$  от их строения. Особый интерес в этом плане представляют ковалентно-связанные димеры порфиринов, на фотохимические свойства которых могут оказывать существенное влияние межхромоформные лигандные взаимодействия [1–3]. В последние годы появилось много работ по исследованию фотофизических и фотохимических свойств симметричных димеров порфиринов и хлоринов, связанных этиленовыми или этановыми мостиками [1, 2], однако, особенности межлигандного электронного взаимодействия в несимметричных димерах в условиях фотовозбуждения практически не обсуждались. В данной работе спектрофотометрически изучен процесс генерации синглетного кислорода в присутствии октаэтилпорфирина (ОЭП) и его гидрированного аналога – октаэтилхлорина (ОЭХ), связанных простой эфирной

связью (П–Х), и их металлокомплексов (Zn, Cu)



1. П–Х:  $M_1 = M_2 = 2\text{H}$

Квантовые выходы фотосенсибилизированного образования эндоперекиси антрацена  $\Phi(\text{AO}_2)$  и превращения хлоринового фрагмента в порфириновый  $\Phi(\text{ХЛ-П})$  для металлсодержащих несимметричных П-Х

№	Соединение	$\lambda_{\text{возб}}$	$\Phi(\text{AO}_2) \times 10^3$	$\lambda_{\text{возб}}$	$\lambda_{\text{набл}}$	$\Phi(\text{ХЛ-П}) \times 10^3$
1	П-Х	400	9.81			—
2	ZnП-ZnП	548	4.28	495		0.88
3	CuП-CuX		—	648	615	3.13
4	CuП-Х	560	4.64			—
		648	10.3			
5	ГОЭХ	648	13.9	648		~0.4
6	CuX-П		—	495	615	1.08
7	ZnП-ZnX, $c = 1 \times 10^{-4}$ М		—	495	615	1.31
	$0.5 \times 10^{-4}$ М			495	615	0.27
	$0.15 \times 10^{-4}$ М			570	615	0.26
				(440-620)	570	0.06
				(440-620)	403	0.01
	0.1 М			570		1.02
8	ГОЭП	400	12.8	400		1.63
9	ОЭП	495	6.2	495		0.6

Примечания.  $\lambda_{\text{возб}}$  – длина волны возбуждающего света, нм;  $\lambda_{\text{набл}}$  – длина волны, при которой наблюдали уменьшение интенсивности полос поглощения хлоринового лиганда, нм; ГОЭХ – гидроксооктаэтилхлорин, ГОЭП – гидроксооктаэтилпорфирин, ОЭП – октаэтилпорфирин. Для систем 1 и 4 превращения Хл  $\rightarrow$  П не происходило. Для систем 5, 8 и 9 вместо превращения Хл  $\rightarrow$  П происходила деструкция порфиринового или хлоринового циклов. Для систем 3, 6 и 7 величины  $\Phi(\text{AO}_2)$  не определялись, поскольку окисление антрацена наблюдалось только после полного превращения хлоринового фрагмента в порфириновый (см. текст).

2. CuП-Х:  $M_1 = \text{Cu}$ ,  $M_2 = 2\text{H}$

3. П-CuX:  $M_1 = 2\text{H}$ ,  $M_2 = \text{Cu}$

4. CuП-CuX:  $M_1 = M_2 = \text{Cu}$

5. ZnП-ZnX:  $M_1 = M_2 = \text{Zn}$

6. П-CuП:  $M_1 = 2\text{H}$ ,  $M_2 = \text{Cu}$

7. CuП-CuП:  $M_1 = M_2 = \text{Cu}$

8. ZnП-ZnП:  $M_1 = M_2 = \text{Zn}$

на примере реакции окисления антрацена, обычно используемой в качестве тестовой для определения активности фотосенсибилизаторов (ФС) разной природы [3].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порфирин-хлорин (П-Х) и его металлокомплексы синтезировали и идентифицировали по методике [4, 5]. Фотоокисление антрацена ( $1 \times 10^{-3}$  М) проводили в растворе хлороформа в присутствии П-Х ( $1 \times 10^{-5}$  М) кислородом воздуха без дополнительного пропускания кислорода [6]. Освещение проводили видимым светом ( $\lambda = 400, 440-620, 495, 548, 560, 570, 648$  нм) в кварцевой кювете светом ксеноновой лампы ДКсЭл-1000-5 с водяным фильтром и соответствующими стеклянными и интерференционными светофильтрами. Измерение интенсивности падающего света определяли с помощью измерителя мощности ИМО-2. Электронные спектры поглощения снимали на спект-

рофотометре Рхе-Unicam-8800. Эффективность генерации синглетного кислорода находили по квантовому выходу  $\Phi(\text{AO}_2)$  фотосенсибилизированного окисления антрацена в эндоперекись. Величину  $\Phi(\text{AO}_2)$  определяли как отношение числа окисленных на линейном участке кинетической кривой молекул антрацена к числу квантов света, поглощенных П-Х за это время. За кинетикой процесса следили по изменению концентрации антрацена, которую определяли по уменьшению оптической плотности полос поглощения антрацена в области 300–400 нм.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице приведены квантовые выходы фотосенсибилизированного образования эндоперекиси антрацена  $\Phi(\text{AO}_2)$  и реакции превращения хлоринового лиганда в порфириновый  $\Phi(\text{ХЛ-П})$ , наблюдаемой для биметаллических (ZnП-ZnX, CuП-CuX) и смешанных П-Х, содержащих атом металла в хлориновом фрагменте (CuX-П). О протекании последнего процесса свидетельствовало падение интенсивности полосы поглощения хлоринового фрагмента в CuX-П при 615 нм с одновременным возрастанием интенсивности полосы Соре порфиринового лиганда при 495 нм.

Из приведенных в таблице данных следует, что смешанные димеры, содержащие атом металла в порфириновом цикле, являются наиболее активными фотосенсибилизаторами образования  $^1\text{O}_2$ . При этом "активным центром" димера, в зависимости от длины возбуждающего света, может быть и порфириновый фрагмент ( $\lambda_{\text{возб}} = 495$  нм) и хлориновый ( $\lambda_{\text{возб}} = 648$  нм), что очень важно для получения эффективных ФС, имеющих полосы поглощения в области  $\lambda_{\text{возб}} > 630$  нм, где реализуется наибольшее пропускание биологических тканей. Оказалось также, что введение металла в хлориновый цикл (или оба цикла) резко уменьшает способность димера генерировать  $^1\text{O}_2$ , тогда как безметалльный несимметричный димер П-Х является активным фотосенсибилизатором генерации  $^1\text{O}_2$ .

К достоинству наиболее активного из изученных ФС – CuП-Х – следует отнести и отсутствие его окисления или деструкции при возбуждении светом с  $\lambda_{\text{возб}} = 648$  нм, что наблюдалось для других ФС, в частности, для мономерного аналога – ГОЭХ (таблица). Видно, активность и фотостойкость П-Х резко падает при введении металла в хлориновый фрагмент П-МХ. Эти результаты, очевидно, свидетельствуют о том, что в металлокомплексах несимметричных димеров П-МХ происходит внутримолекулярный перенос энергии с порфиринового цикла на хлориновый. (Как отмечалось выше, при фотолизе на воздухе (светом с длиной волны 400 нм) биметалльных и смешанных П-Х, содержащих атом металла в хлориновом

фрагменте, первичным процессом является окисление хлоринового цикла, приводящее к образованию чисто порфириновых димеров, а фотосенсибилизированное окисление антрацена наблюдается только при достаточно высоких степенях превращения хлоринового компонента (эти данные не приведены в таблице.) Ранее превращение хлоринового фрагмента в порфириновый в условиях фотооблучения наблюдалось для дицинкового комплекса ZnП-ZnX [5]. Следует отметить, что по данным таблицы от длины волны возбуждающего света зависит не только скорость окисления антрацена, но и скорость окисления хлорина (наибольшая скорость наблюдается при свечении в полосе Core порфиринового лиганда – 495 нм). При фотолизе же мономерного хлорина образования порфирина практически не наблюдается.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зенькевич Э.И., Шульга А.М., Черноок А.В., Гуринович Г.П. // Журн. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 45. С. 790.
2. Успехи химии порфиринов / Под ред. О.А. Голубчикова. С.-Пб.: НИИ Химии, 1997. Т. 1. С. 357.
3. Neckers D.C. Mechanistic Organic Photochemistry. N.Y.: Reinolds Publishing Corp., 1967. P. 265.
4. Levinson E.G., Nizhnik A.N., Mironov A.F. // Mendeleev Commun. 1992. P. 95.
5. Levinson E.G., Mironov A.F. // Ibid. 1994. P. 94.
6. Кирюхин Ю.И., Соловьева А.Б., Лукашова Е.А. и др. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 910.

УДК 541.1

## ПРИЧИНЫ СНИЖЕНИЯ СВЕТОВОХОДА ПЛАСТМАССОВЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ В ИНТЕНСИВНОМ ПОЛЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 1999 г. Н. М. Сурин\*, В. В. Некрасов\*\*, А. А. Кузнецов\*\*\*

\* Российская академия наук, Институт океанологии им. П.П. Ширшова, Москва

\*\* Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

\*\*\* Российская академия наук, Институт синтетических полимерных материалов, Москва

Рассмотрены причины снижения сцинтилляционной эффективности пластмассовых сцинтилляторов в интенсивных полях ионизирующих излучений. Предложена физическая модель, позволяющая дать количественное описание зависимости падения световыхода сцинтиллятора от величины поглощенной дозы; модель является результатом экспериментального исследования свойств пластмассовых сцинтилляторов и полимерных композиций, используемых для их изготовления.

Пластмассовые сцинтилляторы (ПСц) – твердые растворы активирующих добавок в полимерных основах – широко используются в различных областях науки и техники (физика высоких энергий, радиационная химия, ядерная энергетика, дозиметрия, медицина, биология и т.п.). В пластмассовых сцинтилляторах имеет место миграция поглощенной энергии ионизирующего излучения от основы к активатору, поэтому их основные свойства определяются спектральными характеристиками полимера и введенного в него люминофора (активатора). Кроме активатора в полимерную основу часто вводят небольшие количества вторичных добавок (смесителей спектра). Вторичная добавка преобразует люминесценцию активатора в излучение с большей длиной волны. При этом уменьшается возможность поглощения света полимерной основой. Правильный подбор концентрации смесителя позволяет снизить потери света, связанные с реабсорбцией фотонов [1].

Пластмассовые сцинтилляторы, применяемые в физике высоких энергий и ядерной энергетике, должны обладать высокой радиационной устойчивостью. Характеристикой радиационной устойчивости сцинтиллятора служит величина поглощенной дозы ионизирующего излучения, при которой его световыход снижается в два раза. Согласно литературным данным, такое падение световыхода происходит при поглощении пластмассовым сцинтиллятором дозы 20–40 кГр. Вместе с тем, порог изменения механических свойств полимеров, применяемых в качестве основы ПСц, составляет обычно 1000–10000 кГр [2, 3].

К настоящему времени причины столь значительного разрыва между радиационной устойчивостью полимеров и сцинтилляторов на их основе

окончательно не установлены. Известно, что под действием ионизирующего излучения пластмассовые сцинтилляторы приобретают дополнительную окраску. Практически во всех работах по проблеме радиолитического ПСц используется термин “возникновение центров окраски”, относящийся к поглощению света в видимой области. Во многих работах появление “центров окраски” связывается с образованием макрорадикалов – промежуточных продуктов радиолитического, стабилизированных в жесткой полимерной матрице. Именно влиянием макрорадикалов чаще всего объясняют падение световыхода ПСц, но сам механизм тушения радиолюминесценции сцинтилляторов макрорадикалами до настоящего времени остается невыясненным [4–8].

Делались попытки объяснить падение световыхода оптическим поглощением макрорадикалов. Однако от этих попыток отказались после того, как изучение спектральных свойств макрорадикалов показало, что радиационно наведенное поглощение оптического излучения в области 400–500 нм (область высвечивания смесителя) имеет слишком малую оптическую плотность, чтобы объяснить этим заметное падение световыхода ПСц при поглощении дозы 20–40 кГр. В результате была выдвинута гипотеза сверхэффективного тушения радиолюминесценции по механизму безызлучательного переноса энергии [9, 10].

Вместе с тем, известно [11], что наиболее значительное уменьшение прозрачности “чистых” полимерных матриц наблюдается в спектральной области 300–400 нм. В ПСц эта область недоступна для исследования вследствие сильного поглощения люминофорных добавок, поэтому при рассмотрении особенностей процесса передачи энер-

гии в облученном сцинтилляторе ее роль обычно не учитывается. На самом деле, как будет показано ниже, необходимо учитывать поглощение света продуктами радиолиза на всех этапах преобразования и распространения оптического излучения первичных и вторичных люминофоров в объеме сцинтиллятора.

В данной работе предлагается физическая модель внутреннего оптического фильтра (Модель внутреннего фильтра (МВФ)), которая позволяет дать адекватное описание зависимости падения световыхода ПСц от величины поглощенной дозы. В свете этой модели рассматривается вся совокупность (известных из литературы и полученных авторами) экспериментальных результатов по радиолизу пластмассовых сцинтилляторов.

### АППАРАТУРА И ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для изучения сцинтилляционных свойств полимерных материалов, применяемых при создании ПСц, была создана многоканальная спектрометрическая система. Специально разработанные вычислительные программы позволяют, используя данные о спектральном распределении фотонов люминесценции исследуемого сцинтиллятора  $f_{\text{фот}}(\lambda)$ , точно вычислять амплитуды сцинтилляций и получать их значения либо в числе фотоэлектронов, выбиваемых с фото катода ФЭУ –  $N_{\text{фэ}}$ , либо в числе фотонов, попадающих на фотокатод –  $N_{\text{фот}}$  (внешний или технический световыход сцинтиллятора). Для измерения амплитуды сцинтилляций в числе фотонов авторами разработана оригинальная методика, позволяющая определять квантовый выход (спектральную квантовую эффективность) фото катода ФЭУ непосредственно на многоканальной спектрометрической системе [12, 13]. Специально разработанные методики учета оптических и геометрических характеристик исследуемых образцов, а также алгоритмы учета пространственного распределения сцинтилляционной вспышки в образце, позволяют, с хорошей точностью, определять истинный полный световыход сцинтиллирующих материалов.

Измерения зависимостей падения световыхода ПСц ( $N_D/N_0$ ) от величины поглощенной дозы ( $D$ ) производились на многоканальной спектрометрической системе для образцов сцинтилляторов различных размеров, подвергнутых облучению  $\gamma$ -квантами ( $^{60}\text{Co}$ ) или заряженными частицами ( $^{239}\text{Pu}$ ). Спектрально-люминесцентные характеристики облученных и необлученных сцинтилляторов определялись на стандартной спектрометрической аппаратуре (Shimadzu mod. UV-365, Perkin Elmer LS-5). В ходе исследований был установлен ряд особенностей процесса радиационной деградации пластмассовых сцинтилляторов.

**Таблица 1.** Результаты измерений световыхода ( $N_D/N_0$ ) для образцов ПСц разных размеров (облучение  $\gamma$ -квантами, зондирование  $\alpha$ -частицами)

Образец	$D = 30$ кГр	$D = 100$ кГр
15 × 2 мм	0.63	0.32
15 × 6 мм	0.55	0.22
15 × 10 мм	0.50	0.15

1) Обнаружена зависимость падения внешнего световыхода сцинтиллятора ( $N_D/N_0$ ) от размеров облучаемого образца при одной и той же поглощенной дозе (табл. 1). Важность этого фактора отмечается, по-видимому, впервые. Его игнорирование приводит к ошибкам в сопоставлении радиационной стойкости различных материалов. Становится понятным большой разброс литературных данных по радиационной стойкости ПСц у разных авторов.

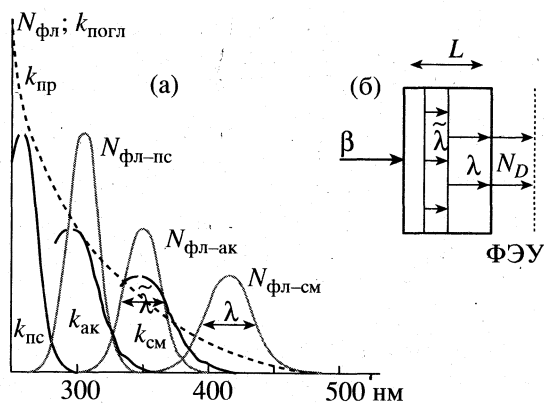
2) Исследования радиационной устойчивости образцов ПСц размером 15 мм (диаметр) × 2 мм (высота) при облучении их заряженными частицами от интенсивного источника  $^{239}\text{Pu}$  ( $E_\alpha = 5.15$  МэВ) показали, что падение световыхода ПСц в два раза наблюдается при поглощенной дозе 1150–1300 кГр (примерно в 35 раз больше дозы половинного ослабления для этих же образцов ПСц, облученных  $\gamma$ -квантами).

3) Измерение внешнего световыхода “чистых” полимерных основ сцинтилляторов (без добавок люминофоров) и сравнение радиационной стойкости допированных и недопированных сцинтилляторов показали, что практически нет разницы между зависимостями падения световыхода от поглощенной дозы для “чистых” полимерных основ и допированных ПСц.

4) Изучение кривых зависимостей падения внешнего световыхода помещенных в вакуум ПСц от величины поглощенной дозы показало, что эти зависимости имеют характер, отличный от экспоненциального. При больших дозах (порядка 80–100 кГр для образцов объемом 1–3 см<sup>3</sup>) наблюдается “выполаживание” – уменьшение скорости падения световыхода с ростом поглощенной дозы.

Анализ всех экспериментальных результатов позволил нам выдвинуть гипотезу, согласно которой падение световыхода пластмассовых сцинтилляторов в интенсивном поле ионизирующего излучения можно объяснить следующим образом:

– спектры поглощения, образующихся в результате воздействия ионизирующего излучения продуктов радиолиза, перекрываются с люминесценцией полистирольной основы, активатора и смесителя;



**Рис. 1.** Схема спектрального распределения полос поглощения и флуоресценции: 1 – полистирольной основы –  $k_{пс}$  и  $N_{фл-пс}$ ; 2 – активатора (*n*-терфенил) –  $k_{ак}$  и  $N_{фл-ак}$ ; 3 – сместителя спектра флуоресценции активатора –  $k_{см}$  и  $N_{фл-см}$ ; 4 – продуктов радиолиза –  $k_{пр}$ . Высота цилиндрического сцинтиллятора  $L$ , коэффициенты поглощения  $k$  имеют размерность  $см^{-1}$  и определяются как произведение коэффициента экстинкции на концентрацию молекул люминофоров или продуктов радиолиза.

– оптическая плотность спектров поглощения продуктов радиолиза в области испускания активатора и сместителя такова, что происходит эффективное “тушение” излучения сцинтиллятора за счет эффекта внутреннего оптического фильтра.

### МОДЕЛЬ ВНУТРЕННЕГО ОПТИЧЕСКОГО ФИЛЬТРА

Рассмотрим процесс распространения света в сцинтилляторе при наличии продуктов радиолиза, поглощающих в видимой и ближней УФ-областях. Пусть сцинтиллятор поглотил дозу ионизирующего излучения  $D$  кГр, в результате чего образовалось некоторое количество поглощающих центров (рис. 1).

Вероятности поглощения молекулами сместителя и продуктами радиолиза фотонов с длиной волны  $\tilde{\lambda}$ , испущенных молекулами активатора, можно записать следующим образом

$$\omega_{см}(\tilde{\lambda}) = N_{см}^{погл}(\tilde{\lambda}, D) / N_{ак}^{исп}(\tilde{\lambda}, D),$$

$$\omega_{пр}(\tilde{\lambda}) \cong N_{пр}^{погл}(\tilde{\lambda}, D) / N_{ак}^{исп}(\tilde{\lambda}, D),$$

где  $N_{см}^{погл}(\tilde{\lambda}, D)$  – число фотонов флуоресценции активатора, поглощенных молекулами сместителя;  $N_{пр}^{погл}(\tilde{\lambda}, D)$  – число фотонов флуоресценции активатора, поглощенных продуктами радиолиза;  $N_{ак}^{исп}(\tilde{\lambda}, D)$  – число фотонов с длиной волны  $\tilde{\lambda}$ , испущенных молекулами активатора. Если нет дру-

гих поглощающих центров, то  $\omega_{см}(\tilde{\lambda}) + \omega_{пр}(\tilde{\lambda}) = 1$  (“полное поглощение” –  $A_{пр}(\tilde{\lambda}) = \infty$ ).

Очевидно, что число фотонов с длиной волны  $\lambda$  (флуоресценция молекул сместителя), покинувших сцинтиллятор, в котором после облучения образовались поглощающие центры, можно определить, используя выражение для закона Бугера–Ламберта–Бера:

$$\begin{aligned} N(\lambda, D) &= \eta_{см} \omega_{см}(\tilde{\lambda}) N_{ак}^{исп}(\tilde{\lambda}, D) \times 10^{-k_{пр}(\lambda) \langle l \rangle} = \\ &= \eta_{см} [1 - \omega_{пр}(\tilde{\lambda})] N_{ак}^{исп}(\tilde{\lambda}, D) \times 10^{-k_{пр}(\lambda) \langle l \rangle}, \end{aligned}$$

где  $\eta_{см}$  – квантовый выход молекул сместителя;  $k_{пр}(\lambda)$  – коэффициент поглощения продуктами радиолиза фотонов с длиной волны  $\lambda$ , испущенных молекулами сместителя;  $\langle l \rangle$  – средняя длина пробега в сцинтилляторе оптических фотонов с длиной волны  $\lambda$ , испущенных молекулами сместителя. Для  $D = 0$  кГр

$$\begin{aligned} N(\lambda, 0) &= \eta_{см} N_{см}^{погл}(\tilde{\lambda}, 0) = \eta_{см} \omega_{см}(\tilde{\lambda}) N_{ак}^{исп}(\tilde{\lambda}, 0) = \\ &= \eta_{см} N_{ак}^{исп}(\tilde{\lambda}, 0), \quad \text{так как } \omega_{см}(\tilde{\lambda}) = 1. \end{aligned}$$

Логично предположить, что в случае умеренных доз (когда концентрация продуктов радиолиза меньше, чем концентрация молекул активатора):  $N_{ак}^{исп}(\tilde{\lambda}, 0) \cong N_{ак}^{исп}(\tilde{\lambda}, D)$ . Тогда отношение  $N(\lambda, 0)$  к  $N(\lambda, D)$  будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{N(\lambda, 0)}{N(\lambda, D)} = [1 - \omega_{пр}(\tilde{\lambda})]^{-1} \times 10^{k_{пр}(\lambda) \langle l \rangle}$$

$$\text{или } \lg \left( \frac{N(\lambda, 0)}{N(\lambda, D)} \right) = k_{пр}(\lambda) \langle l \rangle + \lg [1 - \omega_{пр}(\tilde{\lambda})]^{-1}.$$

Слагаемое  $\lg [1 - \omega_{пр}(\tilde{\lambda})]^{-1}$  можно интерпретировать как часть оптической плотности “полного поглощения” –  $A_{пр}(\tilde{\lambda})$ , соответствующую поглощению продуктами радиолиза фотонов с длиной волны  $\tilde{\lambda}$ , испущенных активатором –  $A_{пр}(\tilde{\lambda}) = \lg [1 - \omega_{пр}(\tilde{\lambda})]^{-1}$ . Исходя из принципа аддитивности оптической плотности для двух конкурирующих процессов (поглощение света продуктами радиолиза и молекулами сместителя), можно записать выражение:

$$A_{пр}(\tilde{\lambda}) = \frac{k_{пр}(\tilde{\lambda})}{k_{пр}(\tilde{\lambda}) + k_{см}(\tilde{\lambda})} A_{пр}(\tilde{\lambda}),$$

где  $k_{пр}(\tilde{\lambda})$  – коэффициент поглощения продуктами радиолиза фотонов активатора с длиной волны  $\tilde{\lambda}$ ;  $k_{см}(\tilde{\lambda})$  – коэффициент поглощения молеку-

лами сместителя фотонов активатора с длиной волны  $\tilde{\lambda}$ . Тогда для зависимости падения световых выходов сцинтиллятора, регистрируемой на длине волны флуоресценции сместителя  $\lambda$ , от величины поглощенной дозы ионизирующего излучения получаем

$$\frac{N(\lambda, D)}{N(\lambda, 0)} = 10^{-\left[ k_{\text{пр}}(\lambda)\langle l \rangle + \frac{k_{\text{пр}}(\tilde{\lambda})}{k_{\text{пр}}(\tilde{\lambda}) + k_{\text{см}}(\tilde{\lambda})} A_{\text{ин}}(\tilde{\lambda}) \right]} \quad (1)$$

Проинтегрировав (1) по длинам волн с учетом того, что  $N_0 = \int_{\lambda} N(\lambda, 0) d\lambda = \int_{\tilde{\lambda}} N_{\text{max}} f_0(\lambda) d\tilde{\lambda}$ , получим

$$\frac{N_D}{N_0} = \frac{\int_{\lambda} f_0(\lambda) \times 10^{-k_{\text{пр}}(\lambda)\langle l \rangle} d\lambda \int_{\tilde{\lambda}} 10^{-\frac{k_{\text{пр}}(\tilde{\lambda})}{k_{\text{пр}}(\tilde{\lambda}) + k_{\text{см}}(\tilde{\lambda})} A_{\text{ин}}(\tilde{\lambda})} d\tilde{\lambda}}{\int_{\lambda} f_0(\lambda) d\lambda}$$

Поскольку  $k_{\text{пр}}(\lambda) = \epsilon_{\text{пр}}(\lambda)c_{\text{пр}}(D)$  и  $k_{\text{пр}}(\tilde{\lambda}) = \epsilon_{\text{пр}}(\tilde{\lambda})c_{\text{пр}}(D)$ , окончательно получаем для зависимости падения световых выходов от концентрации радиационно наведенных поглощающих центров (от величины поглощенной дозы ионизирующего излучения)

$$\frac{N_D}{N_0} = \left\{ \int_{\lambda} f_0(\lambda) \times 10^{-\epsilon_{\text{пр}}(\lambda)c_{\text{пр}}(D)\langle l \rangle} d\lambda \times \int_{\tilde{\lambda}} 10^{-\frac{\epsilon_{\text{пр}}(\tilde{\lambda})c_{\text{пр}}(D)}{\epsilon_{\text{пр}}(\tilde{\lambda})c_{\text{пр}}(D) + \epsilon_{\text{см}}(\tilde{\lambda})c_{\text{см}}(\tilde{\lambda})} A_{\text{ин}}(\tilde{\lambda})} d\tilde{\lambda} \right\} \left\{ \int_{\lambda} f_0(\lambda) d\lambda \right\} \quad (2)$$

Данное выражение справедливо для параллельного пучка фотонов, выделенных из сцинтилляции (рис. 1б). Использование приведенных выражений и расчет методом Монте-Карло, позволяют получить зависимость падения световых выходов сцинтиллятора от величины поглощенной дозы для произвольной геометрии эксперимента.

### ИЛЛЮСТРАЦИЯ РАБОТОСПОСОБНОСТИ МОДЕЛИ

Чтобы оценить пригодность данной модели для описания радиационной деградации ПСц, мы провели сопоставление расчетного падения световых выходов для фотонов с длинами волн, соответствующими максимумам спектральных распределений  $N_{\text{фл-ак}}$  и  $N_{\text{фл-см}}$  с экспериментально измеренным. При этом, вместо интегрального выражения (2)

использовалось выражение (1). В это выражение входят:

- коэффициенты  $k_{\text{пр}}(\tilde{\lambda})$  и  $k_{\text{пр}}(\lambda)$ , характеризующие радиационно наведенное поглощение (РНП) в максимумах флуоресценции активатора и сместителя ПСц;
- параметр  $\langle l \rangle$ , характеризующий размеры образца и геометрию эксперимента;
- коэффициент поглощения сместителя в максимуме спектра флуоресценции активатора  $k_{\text{см}}(\tilde{\lambda})$ .

Теоретически "полному поглощению" соответствует бесконечная оптическая плотность, однако для практических расчетов величину  $A_{\text{ин}}(\tilde{\lambda})$  можно взять равной 6 (условие поглощения молекулами сместителя и продуктами радиолиза 99.9999% фотонов, испущенных молекулами активатора).

Очевидно, что измерив величины  $N(\lambda, D)/N(\lambda, 0)$  для двух, тождественных по составу, образцов ПСц разной длины, можно вычислить величины коэффициентов РНП, соответствующие поглощенной дозе  $D$ . Если предположить, что функции, описывающие спектральные распределения радиационно-наведенных коэффициентов поглощения (РНКП), не зависят от величины поглощенной дозы, то отношение  $K = k_{\text{пр}}(\lambda)/k_{\text{пр}}(\tilde{\lambda})$  постоянно для любых значений  $N(\lambda, D)/N(\lambda, 0)$ . Предположение, о независимости величины  $k$  от поглощенной дозы позволяет вычислять РНКП для любых значений  $N(\lambda, D)/N(\lambda, 0)$ , проведя предварительно лишь одно измерение световых выходов для двух образцов разной длины, поглотивших одинаковые дозы ионизирующего излучения.

Действительно, решение системы из двух уравнений (1) для двух образцов сцинтиллятора разной длины позволяет определить величину  $k$ , а решение квадратичного уравнения вида:

$$k_{\text{пр}}^2(\tilde{\lambda}) + \frac{A_{\text{ин}}(\tilde{\lambda}) + k k_{\text{см}}(\tilde{\lambda})\langle l \rangle - S(D)}{k\langle l \rangle} k_{\text{пр}}(\tilde{\lambda}) - \frac{k_{\text{см}}(\tilde{\lambda})S(D)}{k\langle l \rangle} = 0 \quad (3)$$

позволяет найти значения РНКП, зная только падение световых выходов  $S(D) = \lg[N(\lambda, 0)/N(\lambda, D)]$  образца длиной  $\langle l \rangle$  при данной поглощенной дозе.

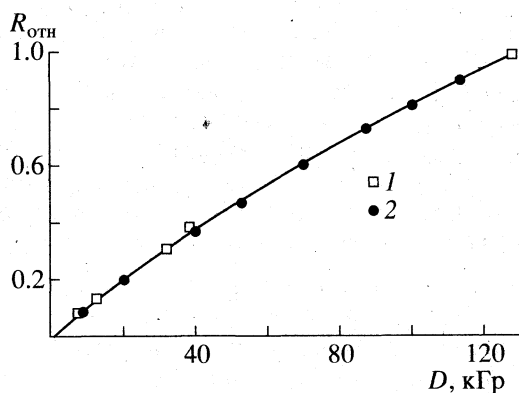
Для экспериментальной проверки был выбран стандартный полистирольный сцинтиллятор: 2% *n*-терфенил, 0.1% 1,4-бис(5-фенилоксазоллил-2)бензол, остальное до 100% полистирол. В этом случае  $k_{\text{см}}(350 \text{ нм}) = c\epsilon_{\text{см}}(350 \text{ нм}) = 144.25 \text{ см}^{-1}$ . Размеры образцов были следующие: № 1 – 15 мм × 2 мм; № 2 – 15 мм × 10 мм.



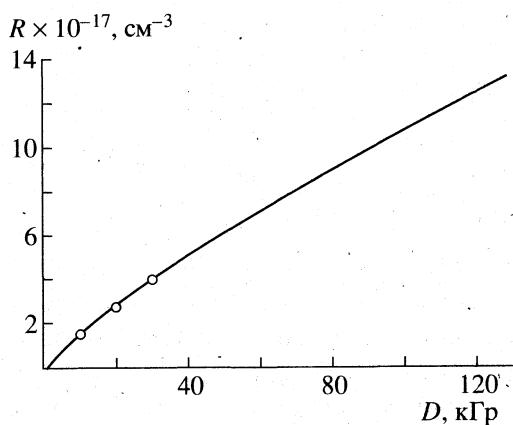
**Таблица 2.** Значения РНКП при различных поглощенных дозах

$D$ , кГр	$\frac{N_D}{N_0} _{\gamma}$	$\frac{N_D}{N_0} _{\alpha}$	$k_{\text{пр}}(\lambda)$ , $\text{см}^{-1}$	$k_{\text{пр}}(\tilde{\lambda})$ , $\text{см}^{-1}$
7.0	0.81	0.79	0.0537	1.2455
12.0	0.74	0.71	0.0769	1.7791
31.0	0.53	0.48	0.1634	3.7798
39.0	0.45	0.40	0.2062	4.7716
12.3	0.15	0.12	0.5022	11.6194

Зондирование образцов осуществлялось низкоактивным источником моноэнергетических  $\alpha$ -частиц  $^{239}\text{Pu}$  ( $A_{2\text{л}} = 700$  Бк,  $E_{\alpha} = 5.15$  МэВ). Геометрия эксперимента позволяла с высокой точностью оп-



**Рис. 2.** Зависимости значений радиационно наведенных коэффициентов поглощения (РНКП) и концентрации стабилизированных макрорадикалов от величины поглощенной дозы: 1 — относительные значения РНКП; 2 — относительная концентрация макрорадикалов.



**Рис. 3.** Аппроксимация кривой зависимости концентрации стабилизированных макрорадикалов от величины поглощенной дозы функцией  $R = \text{const} \times D^{0.8}$ . Точки — результаты измерения концентрации стабилизированных макрорадикалов методом ЭПР.

ределять величину  $\langle l \rangle$ . После предварительного измерения исходного световыхода оба образца подверглись облучению  $\gamma$ -квантами от источника  $^{60}\text{Co}$  до поглощения дозы 127 кГр. Падение световыхода составило для образца № 1:  $N(\lambda, D)/N(\lambda, 0) = 0.28$ , для образца № 2:  $N(\lambda, D)/N(\lambda, 0) = 0.11$ ,

$$k_{\text{пр}}(\lambda) = \frac{S_D(2) - S_D(1)}{\langle l \rangle_2 - \langle l \rangle_1} = 0.5072 \text{ см}^{-1};$$

$$k_{\text{пр}}(\tilde{\lambda}) = \frac{[S_D(2) - k_{\text{пр}}(\lambda)\langle l \rangle_2]k_{\text{см}}(\tilde{\lambda})}{[A_{\text{ин}}(\tilde{\lambda}) - (S_D(2) - k_{\text{пр}}(\lambda)\langle l \rangle_2)]} = 11.7355 \text{ см}^{-1},$$

$$k = k_{\text{пр}}(\lambda)/k_{\text{пр}}(\tilde{\lambda}) = 0.04319.$$

В табл. 2 приведены экспериментальные результаты измерения падения световыхода в зависимости от величины поглощенной дозы ( $\gamma$ -облучение) для стандартного ПСц размером  $15 \times 10$  мм. Соответствующие величины РНКП вычислены с учетом полученного значения  $k$  путем решения уравнения (3).

Поскольку  $k_{\text{пр}}(\lambda) = c(D)\epsilon_{\text{пр}}(\lambda)$  и  $k_{\text{пр}}(\tilde{\lambda}) = c(D)\epsilon_{\text{пр}}(\tilde{\lambda})$ , зависимость РНКП от величины поглощенной дозы должна соответствовать зависимости концентрации продуктов радиолитизации от величины дозы поглощенного сцинтиллятором ионизирующего излучения. На рис. 2 приведены (в относительных единицах) графики зависимости от величины поглощенной дозы: 1 — значений радиационно наведенных коэффициентов поглощения (РНКП); 2 — концентрации стабилизированных в вакууме при комнатной температуре макрорадикалов, измеренных методом ЭПР [11, 14]. Как видно из рис. 2, между ними наблюдается очень хорошее соответствие.

Если концентрация радиационно наведенных поглощающих центров соответствует концентрации стабильных макрорадикалов, то используя данные табл. 2 и результаты измерения концентрации макрорадикалов, можно определить значения коэффициентов экстинкции радиационно наведенных поглощающих центров для длин волн 350 и 420 нм (флуоресценция *n*-терфенила и 1,4-бис(5-фенилоксазолил-2)бензола соответственно). Для определения абсолютных значений концентрации продуктов радиолитизации мы использовали следующий прием. Оказалось, что относительная зависимость РНКП от дозы (рис. 2) весьма хорошо аппроксимируется выражением:  $R = \text{const} \times D^{0.8}$ . Величину постоянного коэффициента мы определили по трем значениям концентраций стабильных радикалов, полученных методом ЭПР [14] для поглощенных доз: 10, 20 и 30 кГр (см. рис. 3). Результаты расчета коэффициентов экстинкции радиационно наведенных поглощаю-

**Таблица 3.** Коэффициенты экстинкции радиационно наведенных поглощающих центров на длинах волн 350 и 420 нм

$R \times 10^{-17}$ , см <sup>-3</sup> (опыт + расчет)	$c \times 10^4$ , моль/л	$k_{пр}(420 \text{ нм})$ , см <sup>-1</sup> (опыт)	$\epsilon_{пр}(420 \text{ нм})$ , л/(моль см) (расчет)	$k_{пр}(350 \text{ нм})$ , см <sup>-1</sup> (опыт)	$\epsilon_{пр}(350 \text{ нм})$ , л/(моль см) (расчет)
1.300	2.158	0.0537	249	1.2425	5758
1.900	3.155	0.0769	244	1.7791	5640
4.150	6.890	0.1634	237	3.7798	5487
5.000	8.302	0.2062	248	4.7716	5747
12.510	20.761	0.5022	242	11.6194	5597
12.850 <sup>α</sup>	21.335	0.5072 <sup>α</sup>	238 <sup>α</sup>	11.7355 <sup>α</sup>	5500 <sup>α</sup>

щих центров для длин волн 350 и 420 нм представлены в табл. 3.

Полученные значения коэффициентов экстинкции имеют малый (менее 5%) разброс и близки по величине значениям коэффициентов экстинкции стабильных бензильных радикалов (димерная форма) [10, 11, 14]

$\epsilon_{пр}(420 \text{ нм}) = 243 \text{ л/(моль см)}$  и  $\epsilon_{пр}(470 \text{ нм}) = 250 \text{ л/(моль см)}$  [10, 14],

$\epsilon_{пр}(350 \text{ нм}) = 5622 \text{ л/(моль см)}$  и  $\epsilon_{пр}(344 \text{ нм}) = 5000 \text{ л/(моль см)}$  [10, 14].

Подтверждением правильности предлагаемой модели является то, что используя полученные коэффициенты экстинкции продуктов радиолиза и значения их концентраций для различных поглощенных доз, мы получили не только качественное (“выполаживание” функции падения световыхода с ростом дозы), но и количественное (для сцинтилляторов разных размеров) согласие с экспериментальными результатами (см. рис. 4).

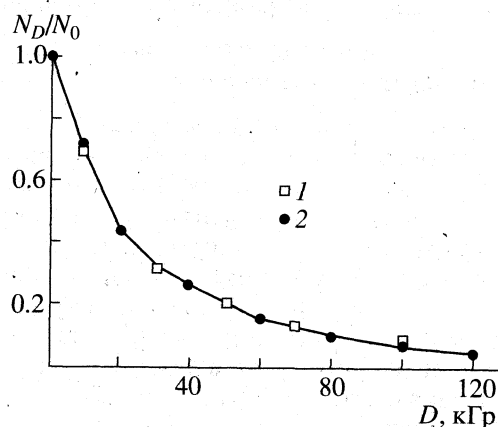
Другим весомым подтверждением справедливости предлагаемой модели служит количественное описание зависимости измеряемого падения световыхода от способа его измерения и геометрии эксперимента. Действительно, нами экспериментально установлено, что при одной и той же поглощенной дозе зондирование  $\alpha$ -частицами дает большее падение световыхода, чем зондирование  $\gamma$ -квантами. Так, для образца  $10 \times 10 \text{ мм}$ , поглотившего дозу  $\gamma$ -излучения 127 кГр, падение световыхода  $N_0/N_D$  составляет 0.11 при зондировании  $\alpha$ -частицами  $^{239}\text{Pu}$  и 0.20 при облучении  $\gamma$ -квантами  $^{137}\text{Cs}$ .

Расчет по формулам (1) и (2) с подстановкой при  $\alpha$ -зондировании  $\langle l \rangle = 1 \text{ см}$ , а при  $\gamma$ -зондировании  $\langle l \rangle = 0.5 \text{ см}$  находится в полном соответствии с экспериментом. Из приведенного примера следует также объяснение наблюдаемого разброса в измерениях падения световыхода при зондировании  $\gamma$ -квантами в тех случаях, когда оптическое излучение от облученного сцинтиллятора собирается на ФЭУ с помощью зеркал. В этом случае на результаты измерений влияют не только размеры, но и форма образца ПСц.

Учет эффекта внутреннего оптического фильтра позволяет дать количественное объяснение экспериментов по изучению радиационной устойчивости ПСц (образец  $15 \times 2 \text{ мм}$ ) в интенсивном поле  $\alpha$ -излучения. Действительно, при облучении образца ПСц  $\alpha$ -частицами, энергия ионизирующего излучения аккумулируется в тонком (приповерхностном слое образца). Для  $\alpha$ -частиц  $^{239}\text{Pu}$  с энергиями 5.15 МэВ глубина проникновения в полистирол составляет 38 мкм. Таким образом, при падении на  $1 \text{ см}^2$  поверхности сцинтиллятора  $N$  частиц с суммарной энергией 1 Дж тонкий слой полимера получает такую же дозу ионизирующего излучения, как и образец сцинтиллятора толщиной 38 мм, поглотивший  $\gamma$ -кванты с суммарной энергией 1000 Дж. Несложно показать (в приближении МВФ), что при облучении и зондировании образца ПСц короткопробежными частицами ( $\alpha$ -частицы, ионы, осколки деления) падение световыхода будет описываться выражением

$$N_D/N_0 = 10^{-[k_{пр}(\lambda)\langle R_\alpha \rangle + k_{пр}(\lambda)R_\alpha]} \quad (4)$$

где  $R_\alpha$  – пробег  $\alpha$ -частиц в ПСц.



**Рис. 4.** Зависимость световыхода стандартного ПСц размерами  $25 \times 12 \text{ мм}$  от величины поглощенной дозы: 1 – экспериментальное падение световыхода; 2 – падение световыхода, рассчитанное из полученных значений коэффициентов экстинкции и концентрации продуктов радиолиза. Зондирование  $\gamma$ -квантами.

Если предположить, что зависимость концентрации поглощающих оптическое излучение продуктов радиолиза от величины поглощенной дозы в области 1000–1300 кГр также описывается выражением  $R = \text{const} \times D^{0.8}$ , то для  $D_{0.5} = 1150$  кГр (доза половинного ослабления световыхода ПСц при облучении  $\alpha$ -частицами) получаем  $c = 1.24 \times 10^{-2}$  моль/л ( $7.48 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup>). Взяв полученные ранее значения коэффициентов экстинкции  $\epsilon_{\text{пр}}(420 \text{ нм}) = 243$  л/(моль см) и  $\epsilon_{\text{пр}}(350 \text{ нм}) = 5622$  л/(моль см) получаем для дозы 1150 кГр падение световыхода 0.54.

Из (4) следует, что при облучении ПСц  $\alpha$ -частицами не будет существенного различия в радиационной стойкости допированных и недопированных сцинтилляторов. Действительно, поскольку падение световыхода определяется целиком поглощением света продуктами радиолиза, а коэффициенты поглощения в коротковолновой области спектра примерно в 23 раза больше, чем длинноволновые (см. табл. 2 и 3), постольку для малых  $R_{\alpha}$  все определяется поглощением в области 300–350 нм (собственное свечение полистирола).

Предлагаемая модель внутреннего фильтра позволяет объяснить неудачные попытки повышения радиационной стойкости сцинтилляторов путем смещения флуоресценции активатора в длинноволновую (450–550 нм) область спектра [14, 15]. Как видно из вышеизложенного (см. табл. 2), для сцинтилляторов объемом порядка 1–2 см<sup>3</sup> главную роль в падении световыхода играет поглощение продуктов радиолиза в области 320–360 нм, поэтому смещение флуоресценции активатора молекулами сместителя в длинноволновую область не приведет к желаемому результату. Кроме того, для такого переизлучения часто применяют третий люминофор с малой (0.01%) концентрацией. Но, как следует из выражения (1), уменьшение  $k_{\text{см}}(\tilde{\lambda}) = c\epsilon_{\text{см}}(\tilde{\lambda})$  может привести лишь к еще более быстрому падению световыхода.

Авторами работы [10] было показано, что при радиолизе полистирола и пластмассового сцинтиллятора на его основе образуются бензильные, циклогексаденильные и фенильные макрорадикалы. Согласно этим данным, при комнатной температуре в вакууме циклогексаденильные и фенильные макрорадикалы рекомбинируют или трансформируются в термически стабильный бензильный макрорадикал в форме димера. Кислород воздуха, диффундируя в полимерную матрицу, приводит к образованию пероксидных макрорадикалов и их последующей рекомбинации. Как уже отмечалось ранее, значения коэффициентов экстинкции поглощающих оптическое излучение продуктов радиолиза, полученные нами из экспериментов с облученными ПСц, хорошо согласуются с коэффициентами экстинкции ста-

бильных бензильных макрорадикалов в форме димера [10]. Авторами работы [10] было также установлено, что:

– при облучении ПСц, находящегося в атмосфере кислорода, на графике зависимости падения световыхода от величины поглощенной дозы наблюдается индукционный период (индукционный период отсутствует, когда из образца удален растворенный кислород) [10, 14];

– в атмосфере кислорода (на воздухе) после прекращения облучения образца концентрация радикалов уменьшается, а световыход растет [10, 14].

С позиций модели внутреннего фильтра этот эффект можно объяснить следующим образом. Растворенный кислород, как и макрорадикалы, является эффективным тушителем радиолуминесценции. Однако оптическое поглощение кислорода в области люминесценции первичной основы, активатора и сместителя крайне мало, поэтому кислород может служить эффективным “тушителем” возбужденных состояний органических молекул только при непосредственном контакте (высокие концентрации). Наличие контактного механизма тушения люминесценции кислородом следует из экспериментов с образцами сцинтиллятора, насыщенными кислородом при давлении 5 МПа [14]. Значительное снижение световыхода за счет тушения кислородом наблюдается при его концентрации свыше  $3 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup> ( $5 \times 10^{-2}$  моль/л). Это примерно в 50 раз больше, чем обычное содержание растворенного кислорода в полимере и в 20 раз больше, чем концентрация радикалов, приводящая к снижению в 10 раз световыхода ПСц объемом порядка 1–3 см<sup>3</sup>. Растворенный кислород, как и кислород, проникающий в полимерный образец из окружающей атмосферы, вызывает уменьшение концентрации макрорадикалов, что приводит к уменьшению значений РНКП и, следовательно, к возрастанию внешнего световыхода сцинтиллятора.

### ПЕРСПЕКТИВЫ ПОВЫШЕНИЯ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПЛАСТМАССОВЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ

Таким образом, исходя из предложенного механизма радиационной деградации пластмассовых сцинтилляторов, можно определить три основных пути повышения их радиационной стойкости.

1) Поиск и применение антирадов, которые, с одной стороны, не поглощают излучение радиолуминесценции сцинтиллятора, а, с другой стороны, могут эффективно реагировать с образующимися макрорадикалами, переводя их в продукты, не способные поглощать собственное излучение сцинтиллятора. Примером такого антирада для полистирольного сцинтиллятора является кислород [10, 14].

2) Поиск и применение композиций, у которых спектры поглощения образующихся под действием ионизирующего излучения макрорадикалов, не перекрываются (или незначительно перекрываются) со спектрами излучения полимерной основы и активатора.

3) Поиск и применение активаторов, у которых между первым и вторым возбужденными синглетными состояниями имеется широкая щель. Если второй возбужденный уровень такого активатора расположен чуть ниже первого возбужденного уровня матрицы, а нижнее возбужденное состояние (с которого происходит испускание флуоресценции) расположено ниже уровня, ответственного за самое длинноволновое поглощение макрорадикалов, то (при правильно подобранных концентрациях) радиационная стойкость сцинтилирующей композиции будет весьма высокой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технологического центра (проект № 193).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984.
2. Clough R.L., Gillen K.T., Dole M. In Irradiation Effects on Polymers / Ed. by D.W. Clegg, A.A. Collyer. N.Y.: Elsevier, 1991.
3. Wallace J.S., Sinclair M.B., Gillen K.T., Clough R.L. // Rad. Phys. Chem. 1993. V. 41. P. 85.
4. Taraban V.B., Shelukhov I.P., Zhdanov G.S. et al. // Ibid. 1995. V. 46. P. 1321.
5. Gunder O.A., Voronkina N.I., Barashkov N.N. et al. // Ibid. 1995. V. 46. P. 115.
6. Barashkov N.N., Gunder O.A., Voronkina N.I. et al. // Appl. Rad. Isot. 1996. V. 47. P. 1557.
7. Biagtan E., Goldberg E., Stephens R. et al. // Nucl. Instr. Meth. 1994. V. 93B. P. 296.
8. Harmon J.P., Biagtan E., Schueneman G.T., Goldberg E.P. // Irradiation of Polymers. Fundamentals and Technological Applications. ACS Symposium Series / Ed. by R.L. Clough, S.W. Shalaby. Washington, 1996. V. 620. P. 302.
9. Biagtan E., Goldberg E., Stephens R. // J. Harmon. Nucl. Instr. Meth. 1996. V. 114B. P. 302.
10. Милинчук В.К. и др. // Тез. докл. V Всерос. конф. "Физика и химия элементарных химических процессов". Черногловка, 29 сент.–3 окт. 1997. С. 221.
11. Мельников М.Я., Смирнов В.А. Фотохимия органических радикалов. М.: Изд-во МГУ, 1994.
12. Сурин Н.М., Некрасов В.В., Дейнеко А.О. и др. // ПТЭ. В печати.
13. Сурин Н.М., Некрасов В.В., Дейнеко А.О. и др. // Там же. В печати.
14. Заключительный технический отчет по проекту МНТЦ № 193: Создание и изучение новых радиационностойких полимерных материалов для использования в сцинтилляторах, предназначенных для регистрации ионизирующих излучений. М.: МНТЦ, 1997.
15. Giokaris N.D., Contreras M., Pla-Dalmau A. et al. // Rad. Phys. Chem. 1993. V. 41. P. 315.

**СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР**

УДК (541.64+621.315.592):546.3

**НАНОКЛАСТЕРЫ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ  
В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА  
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

© 1999 г. Л. И. Трахтенберг, Г. Н. Герасимов, Е. И. Григорьев

*Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва*

Рассмотрены синтез, структура, электрические, магнитные и каталитические свойства полимерных композиционных материалов, содержащих металлические и полупроводниковые нанокластеры. Предпринята попытка проследить, как меняются физико-химические свойства многофункциональных композиционных материалов при изменении размера кластеров от отдельных атомов до макроскопических частиц.

Композиционные материалы с нанокластерами металлов и полупроводников, иммобилизованными в различных диэлектрических матрицах, являются сейчас предметом интенсивных исследований в связи с фундаментальными научными проблемами и перспективами использования таких материалов в различных областях техники и технологии. Особенности этих материалов определяются как индивидуальными свойствами нанокластеров, так и взаимодействием кластеров между собой и с матрицей. В отличие от макроскопических твердых тел (молекулярных кристаллов и аморфных веществ), в наноконпозиционных материалах появляется еще одна характеристика, оказывающая существенное влияние на их структуру и свойства – размер кластера. В зависимости от величины кластера при переходе от молекулярного размера к макроскопическому образцу меняются его физико-химические характеристики: излучательное время жизни, соответствующее разрешенному переходу с низшего возбужденного уровня (для CdS – от десятков до единиц наносекунд [1, 2]), температура плавления (для CdS – от 400 до 1600°C [1]) и др.

Благодаря своим свойствам нанокластеры являются как бы связующим звеном между атомами (молекулами) и кристаллом, или, другими словами, между атомным микроскопическим уровнем и макроскопическим состоянием. Это отражается на различных характеристиках наноконпозиционных материалов: спектральных, электрофизических и каталитических. Стабилизация малых металлических и полупроводниковых частиц с помощью полимеров позволяет создавать композиционные материалы, содержащие устойчивые дисперсии этих частиц в матрице. Такие материалы имеют эксплуатационные характеристики, существенно отличающиеся от присущих обычному твердому веществу. Это открывает широкие воз-

можности для применения композиционных материалов в технике, что и обуславливает их особую практическую ценность. В то же время изучение взаимодействий частиц металла или полупроводника с полимером, химическую и пространственную структуру которого можно варьировать в широких пределах, дает важную информацию об особенностях межфазных границ в композите и природе связей частиц с полимером. Следовательно, данные исследования представляют значительный интерес и для фундаментальной науки.

В органических полимерных матрицах можно стабилизировать металлические и полупроводниковые частицы самого различного размера – от десятков до тысяч ангстрем [3]. Здесь такие частицы будут обозначены более широко как нанокластеры (НК): это, с одной стороны, указывает на характерный размер частиц, а с другой – учитывает то, что частицы могут быть агрегатами кристаллов [4] и к тому же содержат, вероятнее всего, аморфные области на границе между частицами и полимерной матрицей.

Различные направления использования полимерных наноконпозиционных материалов обусловлены их высокими эксплуатационными свойствами, такими как: а) механические свойства (абразивные (полимер + минеральные НК), упорядоченность (полимер + НК другого полимера), возможность получения материалов с рекордно низким трением (полимер + НК фуллеренов), защитные покрытия электронных приборов), б) новые материалы для электроники (высокоэффективные и селективные химические сенсоры типа “ключ-замок” и “электронный нос”, фотоприемники, защитные покрытия от СВЧ-излучения, новые материалы в химико-фотографическом производстве, новые нелинейные оптические материалы, новые материалы для химических источников тока, фотопреобразователи солнечной энергии), в) материа-

лы со специфическими магнитными свойствами (запись и хранение информации с высокой плотностью, считывание информации, датчики магнитного поля), г) новые высокоактивные каталитические системы.

В обзоре рассматриваются электронная структура и основные методы синтеза полимерных композитов с металлическими и полупроводниковыми НК, причем основное внимание обращается на новые криохимические методы, разработанные в последнее время. Обсуждается также структура композитов, а именно, распределение НК по размерам и размещение их в неоднородной полимерной матрице. В заключительной части обзора рассмотрены физико-химические свойства композитов: электрические явления (темновая и фотопроводимость, механизм переноса заряда, изменения проводимости в связи с адсорбцией вещества на НК и соответствующие сенсорные эффекты), магнитные свойства, связанные с мономерным характером НК ферромагнитных материалов в композите, а также каталитические свойства иммобилизованных в полимерах НК. Последние обусловлены высокоразвитой поверхностью НК с большим числом структурных дефектов, существенно отличающейся, вероятно, от поверхности крупных блоков металла или полупроводника.

#### ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НК. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КЛАСТЕРОВ

В молекулярном твердом теле (молекулярные кристаллы и аморфные вещества) взаимодействие между структурными элементами – молекулами – оказывает лишь очень незначительное воздействие на электронное состояние молекул; поэтому, в частности, “ненасыщенность” межмолекулярных связей на поверхности кластера не играет, в данном случае, сколько-нибудь существенной роли. В решетке молекулярного твердого тела межмолекулярные связи локализованы между ближайшими соседями, в результате чего электронная структура частицы практически не зависит от ее размера.

В металлах и полупроводниках исходными структурными элементами являются атомы (ионы), так что все связи в твердом теле, по существу, химические, и взаимодействие атомов друг с другом довольно сильное. В таких наночастицах существенно, прежде всего, влияние поверхности, так как взаимодействие связей, разрыв и деформация квазихимических связей в поверхностных слоях приводят к тому, что электронная структура и свойства этих слоев значительно отличаются от структуры и свойств вещества в объеме. Специфика поверхности определяет, в частности, оптические и каталитические характеристики металлических и полупроводниковых НК.

С уменьшением размера кластера ( $r$ ) роль поверхностных состояний резко возрастает. Например, доля поверхностных атомов в общем числе атомов кластера CdS при  $r \approx 50 \text{ \AA}$  составляет  $\sim 15\%$  [5], что существенно отличается от поверхности крупных блоков металла или полупроводника. Это – переходный слой между кристаллическим ядром частицы и окружающей средой, который содержит большое число структурных дефектов. Свойства и структура переходного слоя могут меняться в зависимости от свойств среды. В то же время структура CdS в объеме кластера практически не отличается от обычной структуры массивных образцов. Частицы такого рода обозначают как “классические” частицы со специфическими поверхностными свойствами [4].

При дальнейшем уменьшении  $r$  начинает изменяться структура всей частицы: появляются квантовые эффекты [4]. Электронная структура такого твердого тела близка к структуре молекулы с сопряженными и делокализованными  $\pi$ -электронными связями и описывается волновыми функциями электронов с различной энергией, характеризующими распределение электронной плотности во всем твердом теле [5]. Электронные свойства металла или полупроводника определяются волновыми функциями, соответствующими энергетическому спектру вблизи уровня Ферми, разделяющего заполненную (электронами) и свободную части энергетического спектра [6]. Эти функции имеют большое число узлов (точки в пространстве, где значения волновых функций равны нулю), сравнимое с числом атомов в системе. Расстояние между узлами волновой функции совпадает по порядку величины с де-бройлевской длиной волны электрона  $\lambda_B$ , характеризуемого этой функцией [7].

В достаточно большом кластере, когда  $r$  превышает величину  $\lambda_B$ , соответствующую электронам на уровнях, близких к уровню Ферми, его структура и электронные свойства такие же, как у обычного металла или полупроводника. С уменьшением  $r$  до  $\sim \lambda_B$  появляются квантовые эффекты, влияющие на структуру частицы, сплошной спектр уровней энергии в зонах меняется на дискретный, в энергетическом спектре полупроводниковых частиц увеличивается щель между заполненной и свободной зонами (например, ширина запрещенной зоны в CdS при изменении размера кластера от отдельных молекул до макроскопического кристалла меняется от 4.5 до 2.5 эВ [2, 5]), происходят изменения в решетке [1, 4].

Такие частицы в литературе называются по-разному: кластеры, нанокристаллы, “квантовые точки” (quantum dots), Q-частицы (Q-particles) и др. В зависимости от природы и структуры вещества квантовые эффекты обнаруживаются в области  $r$  от 100 до 10  $\text{\AA}$  [1, 2, 4, 5]. Размерное квантование

электронных состояний частиц такого типа проявляется в лестничном характере спектров поглощения. Такая размерная зависимость наблюдалась для спектров электронного поглощения кластеров ZnSe [8] и Au [9]. Сдвиг фундаментальной полосы поглощения по сравнению с массивными образцами вследствие увеличения ширины запрещенной зоны при уменьшении размера НК PbS и CdS наблюдался в [2, 5]. Расчеты сдвига полосы фундаментального поглощения для этих НК удовлетворительно совпадают с экспериментом [10]. Значительный дипольный момент наблюдался для наночастиц CdS с размером 34 и 46 Å – 25 и 47 D соответственно [11]. Это также связано с особенностями электронного спектра наночастиц. В [12] было показано, что наночастицы Au (12 нм), разделенные органическим изолятором, электронно связаны. Фемтосекундная спектроскопия показала, что время жизни горячих электронов уменьшается с уменьшением расстояния между частицами. Таким образом, наночастицы “чувствуют” друг друга. Подробнее о электронных состояниях и статистике уровней в наночастицах см. в [1, 13–15].

Очень важно заметить, что при определении размера кластера, который соответствовал бы переходу к макроскопическому кристаллу, следует принимать во внимание и температуру. Ясно, что дискретность уровней, необходимая для возникновения квантовых эффектов в НК, имеет место только тогда, когда расстояние между уровнями превышает температуру. Так, в молекулярных твердых телах, как отмечалось выше, спектр частицы соответствует спектру составляющих ее молекул, и расстояние между не слишком высоко лежащими уровнями всегда превышает температуру, при которой данное твердое тело еще существует, т.е. в смысле электронной структуры молекулярные твердые тела всегда “квантовые точки”.

В металлических частицах уровень Ферми лежит в центре зоны проводимости, расстояние между уровнями  $\Delta E = n \times 10^{-4}$  эВ ( $n$  – несколько единиц). Следовательно, при  $T > \Delta E$  (на несколько градусов Кельвина) электронная структура соответствует микроскопическому кристаллу при размерах кластера  $\sim 10$ – $100$  атомов [16]. Что касается полупроводников, то в них уровень Ферми лежит в запрещенной зоне, между валентной зоной и зоной проводимости. Изменение ширины запрещенной зоны происходит при изменении числа атомов в кластере, даже если оно выше  $10^4$ . Следует иметь в виду, что в данном случае речь идет только об идентификации НК по электронной структуре. Для других свойств критерий может быть иным.

## СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ НК

Методы получения полимерных композитов с металлическими и полупроводниковыми НК можно разделить на химические и физические [3]. Химические методы представляют собой большей частью реакции солей металлов и металлоорганических соединений в присутствии полимера, с восстановлением их до металлов или с образованием полупроводниковых структур (обычно оксидов или сульфидов металлов) [3, 17]. В основном такие реакции проводятся в растворах полимеров, где высокая вязкость раствора и адсорбция макромолекул на поверхности этих частиц препятствуют их укрупнению на стадии формирования НК металла или полупроводника. В результате происходит стабилизация НК [3, 17]. Важным и перспективным направлением является получение НК путем химических реакций в растворах, заполняющих “крейзы” (микропоры) деформированных полимеров [18]. В этом случае можно варьировать структуру и свойства полимерного композита с НК, подбирая матрицы с различной концентрацией, формой и организацией пор. Интересные перспективы открывает использование сверхразветвленных полимеров дендритного типа и сверхразветвленных силикагелей как полифункциональных матриц для получения стабилизированных в матрицах гибридных НК [19–21]. Таким путем можно создать металло-дендримеры, представляющие собой сферические унимодальные частицы с размерами 2–10 нм, содержащие во внутренней сфере строго заданное количество атомов металла. Результаты предварительных исследований показывают, что процессы кластеризации металлов на развитой молекулярной поверхности сверхразветвленных полимерных матриц принципиально отличаются от подобных процессов в классических полимерных системах.

Для создания металлсодержащих композитов применяют также металлоорганические полимеры, полученные в результате реакций функциональных групп полимера с низкомолекулярными металлоорганическими соединениями. Реакции соединений, включающих в себя многоядерные металлические кластеры, позволяют химически связать такие кластеры с полимерными цепями [3, 17, 22]. Последующий пиролиз металлоорганических полимером дает уже нуль-валентные НК металла в матрице стеклообразного углерода [22].

Аналогичные полимеры и композиты на их основе могут быть получены полимеризацией металлоорганических мономеров [3]. В последнее время были предложены и реализованы новые подходы к этой реакции. В отличие от известных ранее реакций в органических растворителях новые процессы основаны на осаждении твердой



пленки металлоорганического мономера из газовой фазы с последующей термической или фотополимеризацией этой пленки [23, 24]. Такие процессы более перспективны в технологическом отношении, поскольку с их помощью можно формировать пленку металлоорганического полимера непосредственно на поверхности изделия и превращать ее в пленку соответствующего композита в результате термической или фотохимической деструкции металлоорганических связей.

В работах [23, 24] для этой цели были использованы *n*-циклофаны с Ge- и Sn-органическими заместителями. Пиролиз этих *n*-циклофанов, протекающий без разрыва металлоорганических связей, приводит к соответствующим *n*-ксилленовым мономерам с металлоорганическими заместителями. В результате осаждения и полимеризации образующихся мономеров получены поли-*n*-ксиллены (ПКС) с металлоорганическими звеньями. Ge-органический ПКС при термической обработке в инертной атмосфере вследствие распада германийорганических связей переходит в ПКС-композит с кристаллами Ge [23]. Аналогичная обработка Sn-органического ПКС на воздухе дает ПКС-композит с полупроводниковыми кристаллами SnO<sub>2</sub> [24]. Показано, что кристаллы Ge возникают только в кристаллической ПКС-матрице, где упорядоченное расположение Ge-органических групп способствует их взаимодействию и образованию первичных агрегатов Ge [24].

К физическим методам получения НК в полимерных матрицах можно отнести внедрение металла в готовый полимер из газовой фазы [25] или с помощью различных физических методов (электростатическое распыление, электронная бомбардировка и др.) [3]. Полупроводниковые НК в этом случае образуются в результате химических реакций металлических частиц [25]. Другим путем является формирование композиции металлических и полупроводниковых НК с мономером и полимеризация такой композиции, причем эти процессы могут происходить последовательно или одновременно.

В данном обзоре более подробно рассматриваются методы, основанные на реакциях полимеризации, поскольку эти реакции позволяют создавать композиты с высоким содержанием НК, более или менее равномерно распределенных по объему и к тому же открывают принципиально новые пути стабилизации НК в полимерных системах. В работах [26, 27] для синтеза большого числа металлополимерных композитов была использована обычная радикальная полимеризация: пары различных металлов (Pd, Ag, Zn, Cd, Ga, In, Sn, Sb, Bi) и виниловых мономеров осаждали совместно в вакууме на подложку при 77 К, после чего образовавшийся конденсат размораживали и полимеризовали под действием обычных

радикальных инициаторов. Таким путем, однако, можно стабилизировать НК только при малом содержании металла (несколько мас. %) [26, 27]. Интересный вариант предложенной методики осуществлен в [28]: после соконденсации паров золота и диацетиленового мономера при 77 К и разогрева соконденсата выделен полимер с сопряженными  $\pi$ -электронными связями, содержащий НК золота и обладающий необычными оптическими свойствами [28].

Металлополимерные композиты были получены также с помощью полимеризации в плазме, т.е. в тлеющем разряде, где реакция инициируется ионами высокой энергии [29–31]. Одновременно бомбардировка ионами металлической мишени приводит к распылению металла, так что на поверхности выбранного субстрата осаждается пленка полимера, содержащего металлические НК. Таким методом были сформированы очень тонкие (~100 нм) практически бездефектные пленки с объемной долей металла (*p*) от 0 до ~1, что дало возможность исследовать проводимость композитов в зависимости от *p*, включая область перколяционного перехода [29]. Проведенные исследования выявили важные особенности проводимости полимерных композитов с металлическими НК, которые обсуждаются далее.

В последнее время был разработан метод твердофазного криохимического синтеза полимерных композитов с НК металлов и полупроводников [32–36], основанный на результатах более ранних работ [37–39], в которых была обнаружена и исследована твердофазная полимеризация ряда мономеров при очень низких температурах. Наиболее подходящими для такого синтеза оказались *n*-ксилленовые мономеры, отличающиеся высокой реакционной способностью в твердом состоянии. Сококонденсаты этих мономеров с металлами или полупроводниками, полученные при 77 К, полимеризуются количественно под действием света при той же температуре. Термическая полимеризация сококонденсатов протекает в области температур 100–120 К, которые значительно ниже не только температуры стеклования ПКС (~290 К), но и температуры плавления мономера (согласно сделанным оценкам, в области 200–220 К). Таким образом, и фото- и термоинициированные процессы формирования полимерной матрицы в твердом сококонденсате происходят в условиях, когда тепловое движение мономерных молекул и образующихся полимерных цепей практически полностью “заморожено”.

Криохимический синтез с участием *n*-ксилленовых мономеров продуцирует различные системы в зависимости от природы реагентов и позволяет создавать композиты и полимерные металлоорганические структуры, которые нельзя получить другими известными методами. В результате со-

конденсации мономеров с Mg при 77 К возникают металлмономерные комплексы в среде твердого мономера, а фотополимеризация соконденсата при 77 К так же, как и термическая реакция, приводит к образованию ПКС с магнийорганическими фрагментами в полимерных цепях [32, 36]. Эти фрагменты легко окисляются на воздухе, и полимер превращается в ПКС-композит с НК MgO.

Аналогичным образом протекает криохимический синтез в системе *n*-ксилилен–Mn. Первичными продуктами криохимического синтеза с использованием других исследованных металлов, таких, как Ag, Pb, Pd, или полупроводников (PbS, CdS) являются малые атомные или молекулярные кластеры, которые в полученной полимерной системе при низких температурах стабилизируются без образования химических или существенных координационных связей с макромолекулами ПКС [34, 35]. При разогреве такого композита эти частицы соединяются в металлические или полупроводниковые НК, причем область температур, в которой происходит этот процесс, зависит от структуры полимерной матрицы. Показано, что, варьируя заместители полимерных цепей ПКС, можно настолько увеличить стабилизирующие свойства матрицы, что малые атомные и молекулярные кластеры сохраняются в ПКС-матрице длительное время даже при комнатной температуре.

Такие системы представляют большой интерес и с научной, и с практической точек зрения, поскольку исследование малых кластеров – это проникновение в суть и дальнейшее развитие гетерогенного катализа. Тот факт, что в данном случае иммобилизация малых кластеров, а также металлических и полупроводниковых НК, происходит в отсутствие каких-либо специфических квазихимических взаимодействий между этими частицами и окружающей полимерной средой, служит причиной высокой каталитической активности и необычных сенсорных свойств криохимически синтезированных ПКС-композитов. Эти свойства будут рассмотрены ниже.

## СТРУКТУРА КОМПОЗИТОВ

Наиболее важными структурными характеристиками полимерных композитов, содержащих НК, являются распределение НК по размерам ( $W(r)$ ) и параметры, описывающие размещение НК в неоднородной полимерной матрице. Функция  $W(r)$  во многом зависит от метода синтеза композитов. Химические методы большей частью дают композиты с широким распределением  $W(r)$  [3], которое, вероятно, определяется соотношением между скоростью химического процесса образования первичных атомов и молекул металла или полупроводника, с одной стороны, и скоростями реорганизации среды и агрегации частиц, с другой. Сравнительно медленные химичес-

кие процессы в такой подвижной среде как раствор полимера приводят, скорее всего, к образованию НК с широким распределением  $W(r)$ . Напротив, быстрые реакции распада металлоорганических комплексов или соединений в расплаве полимера в условиях, когда скорость реакции выше скорости изменения ближнего порядка расплава, дает композиты, содержащие НК с узким распределением  $W(r)$  (ширина  $\sim 10 \text{ \AA}$ ) [40].

При плазменной полимеризации формирование полимерного слоя происходит одновременно с зарождением и ростом НК, и распределение  $W(r)$ , судя по данным электронной микроскопии в [29], является широким. В то же время НК, образующиеся в результате твердофазного криохимического синтеза композитов, имеют узкое распределение  $W(r)$ . Рентгенографический анализ композита ППК–PbS, полученного таким синтезом, показал, что ширина  $W(r)$  для основной массы частиц PbS составляет 10–15  $\text{ \AA}$  [41]. Узкое распределение  $W(r)$  наблюдалось и при стабилизации безлигандных кластеров железа в полиэтилене и политетрафторэтилене [3], а также при получении НК путем ионного обмена в полимерной сетке [42]. Вероятно, это обусловлено особенностями формирования НК в твердой полимерной матрице. Вследствие диффузионных ограничений в твердой матрице в процессе роста кристалла на первичном зародыше участвуют только атомы или молекулы (а, возможно, и атомные или молекулярные малые кластеры), находящиеся в определенном эффективном объеме вокруг зародыша, причем этот объем для большинства зародышей, вероятнее всего, примерно одинаков.

Вторая структурная характеристика композита, характеризующая размещение НК в полимерной матрице, определяется надмолекулярной структурой полимера. В подавляющем большинстве случаев полимеры состоят из кристаллических и аморфных областей. Очевидно, что НК сосредоточены в аморфных областях, где имеется необходимый для этого свободный объем. Размещение НК в композите зависит от размера аморфных областей и расстояния между ними, которое, в первом приближении, соответствует среднему размеру кристаллитов, разделяющих эти области. Согласно рентгенографическим данным [41], в композите ППК–PbS, полученном в результате криохимического синтеза, аморфные области, где сконцентрированы НК PbS, образуют как бы сверхрешетку со средним расстоянием между областями  $\sim 300 \text{ \AA}$ . Эта величина согласуется со средним размером полимерных кристаллитов, определенным с помощью атомно-силовой микроскопии. Особенности твердофазного синтеза влияют и на размещение НК внутри аморфных областей полимера. Как было отмечено выше, в твердой фазе вследствие значительных диффузионных “барьеров” в процессе формирования НК участвуют

только частицы из определенного эффективного объема. Величина этого объема в среднем одинакова для всех НК. В результате образуется система НК с узким распределением  $W(r)$  и примерно одинаковым расстоянием между НК. Таким образом, в композите возникает не только сверхрешетка, составленная из аморфных областей, где формируются НК, но и подрешетка НК внутри таких областей.

Упорядоченное размещение НК в полимерной матрице можно организовать посредством предварительной обработки матрицы. Типичный пример – растяжение полимера в жидких адсорбционно-активных средах, создающее в полимере совокупность ориентированных заполненных жидкостью микропор и микротрещин [42]. Использование в качестве такой среды растворов солей металлов с последующим химическим превращением солей в НК металлов или полупроводников и удалением растворителей позволяет получить композит с анизотропной системой каналов и слоев, содержащих соответствующие НК [43].

В определенных случаях размещение НК в полимере задается уже химической структурой полимера. В этом смысле большой интерес представляют блок-сополимеры, в цепях которых чередуются гидрофильные и гидрофобные фрагменты. В полимерных матрицах этого типа происходит микрофазовое разделение на гидрофильные и гидрофобные области, составляющие сверхрешетку [44, 45]. При обработке сополимера водными или водно-органическими растворами солей металлов эти растворы внедряются в гидрофильные области, где в результате последующих реакций ионного обмена или восстановления и удаления растворителей стабилизируются НК металлов или полупроводников [44, 45].

Упорядоченное расположение НК в матрице может повлиять на нелинейно-оптические свойства композита, создать новые возможности для записи информации. В то же время такие композиты представляют интерес для исследования фундаментальных проблем, в частности, перколяционного перехода от проводимости диэлектрика к проводимости металла (или полупроводника). В системе пересекающихся НК-содержащих аморфных областей композита перколяционный переход зависит от размера областей. Если размер области много больше среднего размера расположенных в ней НК, то применима модель перехода для металлических частиц, статистически разбросанных в диэлектрической среде. В случае, когда эти размеры сравнимы, требуются иные подходы с использованием, по-видимому, модели протекания по системе связей [46].

## СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА И ФОТОПРОВОДИМОСТЬ

Важную роль в свойствах НК, наряду с размерными квантовыми эффектами, которые обсуждались выше, играют кулоновские эффекты, которые приводят к изменению работы выхода электрона из НК. Действительно, лишний электрон изменяет величину электростатической энергии наночастицы на величину  $e^2/R$ , где  $e$  – заряд электрона,  $R$  – радиус частицы. Эта величина в противоположность массивным образцам велика по сравнению с температурой. Наблюдалось как увеличение [47], так и уменьшение [48] работы выхода с уменьшением размера НК. Наблюдаемая зависимость работы выхода от  $1/R$  объяснена в [49].

Проводимость нанокompозитных материалов (проводящие наночастицы в матрице изолятора) зависит от целого ряда причин. Проводимость таких материалов со стохастически распределенными в матрице наночастицами зависит от их размера и расстояния между ними. Так, в [50] для наночастиц CdS (120 Å) в поливиниловом спирте порог перколяции наблюдался при ~10 об. %, что значительно ниже, чем для больших (~10 мкм) частиц CdS. Аналогичные результаты были получены для наночастиц Pb, PbS, Pd и Fe в матрице поли-*n*-кейлилена [51, 52]. Такое поведение (уменьшение порога перколяции при изменении размера и расстояния между наночастицами) объясняется влиянием туннелирования и образованием бесконечного проводящего кластера. В [53] этот эффект был использован для получения сенсора механического напряжения. При растяжении диэлектрической матрицы с наночастицами Mo, Cr, Ta, Au, Pt, Vi, Al размером 1–2 нм значительно изменяется проводимость системы. Максимальная чувствительность к напряжению наблюдалась при использовании наночастиц Au.

Форма и структурная упорядоченность наночастиц также сильно влияет на проводимость нанокompозитов. Было обнаружено, что НК Ag в блок-сополимерной матрице повторяют ламеллярную структуру матрицы [54]. Такая упорядоченность объясняет высокую степень анизотропии проводимости нанокompозита (4 порядка разницы между параллельными и перпендикулярными направлениями). Нанопровода Co/Cu диаметром 80 нм в поликарбонатной мембране [55] также обладают значительной анизотропией проводимости. Интересным примером является композит, состоящий из проводящего поли-*o*-фенилендиамин в поливиниловом спирте [56]. Порог перколяции в этом случае достигается при содержании поли-*o*-фенилендиамин 0.1 об. %.

Другим кулоновским размерным эффектом является кулоновская блокада. Так, в [57] для системы Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al, в которой внутри Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> находились НК олова, наблюдалось резкое уменьше-

ние тока при малых разностях потенциалов. Такое поведение связано с тем, что при переходе электрона на НК его энергия увеличивается на  $e^2/2R$ . Поэтому при переносе электрона на другую частицу разность потенциалов между ними должна превышать эту величину. Эффект кулоновской блокады наблюдался также при исследовании островковых пленок Au на графите с помощью туннельной микроскопии [58].

Металлполимерные системы оказались чрезвычайно чувствительными к воздействию света и адсорбции на поверхности НК молекул различных веществ. Проводимость в таких системах определяется переносом электронов между НК через изолирующий слой матрицы [51, 59, 60] по активационному и туннельному механизмам. Для туннельного механизма переноса заряда в нанокompозитах характерна малая эффективная энергия активации проводимости и логарифмическая зависимость тока от квадратного корня из приложенного напряжения, как это имеет место в островковых пленках [61].

Наблюдается как упругое туннелирование (без потери энергии) [62] в системе Au/пленки Ленгмюра–Блоджетт из полиимидида/Pb, так и неупругое туннелирование в системе Sn/оксид олова/Pb [63]. Туннелирующий электрон взаимодействует с фононами оксида, на поверхности которого адсорбированы пары воды. Были рассчитаны также потенциальные барьеры в металл-полимерных системах (поли-*n*-фениленвинилен/Ga, In, Sn) [64].

Сенсорные свойства (зависимость величины тока в системе от присутствия в окружающей среде различных видов молекул) нанокompозиционных соединений легко понять, если учесть, что полимерная матрица этих систем весьма проницаема, и молекулы из окружения (например, атмосферы) легко проникают в глубину образца и адсорбируются на поверхности НК. Это понижает работу выхода электронов из НК и увеличивает ток (туннельный или активационный).

Следует отметить, что изменение проводимости носит пороговый характер. Это можно объяснить с позиций теории протекания. Пусть концентрация проводящей фракции лежит существенно ниже порога протекания, который определяется работой выхода из НК в полимер и расстоянием между НК. При адсорбции на поверхности НК молекул изучаемого газа вследствие уменьшения работы выхода (эффективная работа выхода является функцией давления изучаемого газа) перколяционная кривая смещается в сторону меньших концентраций проводящей фракции. Если эта концентрация соответствует порогу перколяции, то ток в пленке возрастает.

Было показано [65], что проводимость поли-*n*-ксилиленовых пленок, содержащих НК Pb, в присутствии паров аммиака в зависимости от способа

приготовления пленки и концентрации аммиака обратимо менялась на 4–8 порядков. Проводимость пропорциональна квадрату концентрации аммиака в газовой фазе, а вольтамперная характеристика в этом случае была логарифмической (что характерно для туннельного механизма переноса). Время отклика при этом составляло несколько секунд.

Были также подобраны условия (объемное содержание свинца в матрице, которое связано с расстояниями между НК), приводящие к аналогичному изменению проводимости – адсорбция паров воды и этанола [51]. Адсорбция водорода при комнатной температуре в случае НК палладия в поли-*n*-ксилиленовой матрице также значительно меняет проводимость композита. Такие материалы весьма перспективны для создания химических сенсоров.

К аналогичным эффектам приводит и действие света. Нанокompозитные материалы обладают высокой фоточувствительностью. Фототок в таких материалах на три-четыре порядка превышает темновой ток. Спектральная зависимость фототока показывает, что генерация носителей тока происходит в области поглощения НК. Так, в [66] изучалась фотопроводимость нанокompозита (поливинилпиридиновая матрица, содержащая НК CdS размером 50 нм). Было показано, что нанокompозитные материалы перспективны для электрофотографии и как фототермопластичные регистрирующие среды.

Фотопроводимость поли-*n*-ксилиленовых пленок, содержащих наночастицы Pb, пропорциональна  $I^n$  ( $n = 0.8–0.9$ ), где  $I$  – интенсивность света [51]. Вольтамперная характеристика фототока нелинейна. Спектральная фоточувствительность зависит от размера НК. Особенно отчетливо это проявляется для поли-*n*-ксилиленовых пленок, содержащих НК PbS, ширина запрещенной зоны (как указывалось выше) которых значительно меняется с размером НК. Наблюдался как внешний (выход электронов в диэлектрическую матрицу), так и внутренний (фотогенерация носителей в НК) фотоэффект.

В работе [67] наночастицы CdS размером 2–10 нм в пленке Ленгмюра–Блоджетт из арахисовой кислоты обрабатывали  $H_2Se$ . Получались наночастицы  $CdS_x Se_{1-x}$ , в которых наблюдался красный сдвиг поглощения УФ-излучения и увеличивался ток короткого замыкания.

Полимерная люминесценция поли(2-метокси-5-(2'-этил)-гексилокси-*n*-фенилена) эффективно тушится наночастицами CdS вследствие разделения зарядов на границе наночастица–полимер [68]. Квантовая эффективность для фотовольтаического эффекта составляла 12%. Такие материалы перспективны в системах преобразования и аккумулирования солнечной энергии.

Нанокompозитные материалы обладают также нелинейными оптическими свойствами. Так, наночастицы Au размером 2 нм в полимерной матрице характеризуются значительным оптическим коэффициентом третьего порядка (генерация третьей гармоники) [69]. Такие же нелинейные свойства наблюдались в системе Ag-полиацетилен [70].

Эффект Фарадея (вращение плоскости поляризации в магнитном поле) был обнаружен для наночастиц Co (5–30 нм) в матрице полиметилметакрилата [71].

### МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НК. ГИГАНТСКОЕ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ

Магнитные свойства отдельных атомов и ферромагнитные свойства макроскопического твердого тела хорошо известны. Так, в результате кулоновского и обменного взаимодействий в ферромагнетиках образуются кластеры (домены), спины которых выстроены в одном направлении. Суммарные спины различных кластеров расположены хаотично, поэтому результирующий спин макроскопического твердого тела изначально равен нулю. И только под действием внешнего магнитного поля спины отдельных кластеров выстраиваются в одном направлении. Если температура не слишком велика и не превышает энергию, необходимую для хаотизации системы спинов, то в результате получается постоянный магнит [72]. Очень похоже обстоит дело и в НК. Только в этом случае кластеры разделены прожеутками из другого материала, а необходимый размер НК обусловлен тем, чтобы суммарная энергия упорядочивающего взаимодействия в НК превышала хаотическое воздействие температуры. Расчеты показали [73], что необходимый радиус сферического НК для железа равен 167 Å, а для никеля – 382 Å. Перемагничивание таких частиц требует больших полей, так как возможен лишь поворот вектора намагниченности всей частицы. Оценка коэрцитивной силы наночастиц железа составляет 500 Гс. Отметим также, что, как показано в работе [74], в полипиррольных пленках  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  НК однодоменны.

Существуют широкие возможности для использования магнитных НК (см., например, [75]). Так, материалы, содержащие магнитные наночастицы, очень перспективны для создания новых носителей с высокой плотностью информации. В настоящее время плотность записи на традиционных жестких дисках составляет  $\sim 1.5 \times 10^9$  бит/см<sup>2</sup>. При плотности записи  $3 \times 10^9$  бит/см<sup>2</sup> взаимное влияние магнитных доменов повышает вероятность утраты информации и характеризуется суперпарамагнитным пределом. Вместе с тем, применение нанокompозиционных материалов с НК  $\sim 100$  Å и расстоянием между ними  $\sim 100$  Å позволяет записать

$10^{11}$ – $10^{12}$  бит/см<sup>2</sup>. Кроме того, эффект гигантского магнитосопротивления (несколько десятков процентов), наблюдающийся в таких материалах, делает их привлекательными для использования в магнитных считывающих и записывающих головках. В материалах, используемых в настоящее время, величина магнитосопротивления  $\sim 2\%$ . В связи с этим изучение магнитных свойств НК проводится, в основном, по двум направлениям: измерение парамагнитной восприимчивости (намагниченности наночастиц) и кооперативные эффекты, связанные с взаимодействием наночастиц, а также с их взаимодействием со стабилизирующей матрицей.

Как правило, намагниченность ферромагнитных НК ниже, чем у массивных образцов Fe [76], Co [77], Gd, Tb и Mo [78]. В то же время были получены нанокристаллы  $\alpha\text{-Fe}$ , намагниченность которых составляла 95% от намагниченности массивного образца [79]. Было показано [80], что намагниченность частиц Fe, Co и Ni увеличивается с ростом их размера. Так, кластеры, состоящие из менее, чем 30 атомов, имеют намагниченность подобно атомам, а при размерах 700 и более атомов намагниченность становится такой же, как в массивном образце. Причиной такого поведения, по-видимому, является сильная дефектность наночастиц (большое количество атомов на поверхности). Более подробно с этим можно ознакомиться в [1, 81].

Кооперативные магнитные эффекты проявляются в эффектах гигантского магнитосопротивления, холловской проводимости, изменении температуры перехода из суперпарамагнитного состояния в суперферромагнитное. Остановимся на сравнительно недавно открытом [82] явлении, названном впоследствии гигантским магнитосопротивлением. Было показано, что в сверхрешетках Fe/Cr сопротивление весьма сильно зависит от ориентации магнитных моментов ферромагнитных слоев. Для параллельной ориентации оно оказалось значительно меньше, чем для антипараллельной. Ориентация магнитных моментов задается внешним сильным магнитным полем. В дальнейшем это явление было обнаружено и в других системах, в частности, в гранулированных кластерных материалах, где магнитные НК находятся в матрице немагнитного металла или диэлектрика (Co/Cu, Co/Ag, NiFe/Ag [83, 84], Co/Ag [85], Fe/MgF<sub>2</sub> [86], Co/Cu и CoNi/Cu [87]). В мембранах, содержащих нанопровода Cu, Co/Cu и слой FeNi/Cu [88], величина магнитосопротивления достигала нескольких десятков процентов.

Величины магнитосопротивления и эффекта Холла зависели от размера наночастиц и расстояния между ними. Так, перколяционный переход в магнитосопротивлении наблюдался в гранулярных пленках Fe/Cu при содержании кластеров 23 об. %



[89]. В образцах Co/Ag [90] при содержании Co между 15 и 40 об. % эффект гигантского магнитосопротивления составляет десятки процентов. При отжиге пленок Vi/Fe в SiO<sub>2</sub> наблюдалось значительное увеличение магнитосопротивления, что связано, по мнению авторов работы [91], с изменением размера НК. В гранулированных пленках Co<sub>0,4</sub>Ni<sub>0,6</sub>/Ag изучалась зависимость магнитосопротивления от размера и концентрации частиц [92]. Показано, что величина магнитосопротивления при малых размерах частиц пропорциональна отношению объемного наполнения к диаметру наночастицы. При диаметре наночастицы, превышающем 100 Å, эта зависимость переходит в квадратичную.

В работе [93] изучалось поведение кластеров Fe и Co размером ~300 атомов. Число кластеров в металлической или изолирующей матрице изменялось от 3 до 70. Оказалось, что для проводимости, намагниченности и магнитосопротивления порог перколяции достигался при 25 кластерах в образце. В гранулярных Co/Ag-пленках этот порог соответствует переходу из суперпарамагнитного состояния в суперферромагнитное. Зависимость эффекта гигантского магнитосопротивления от размера наночастицы и расстояния между ними изучена для гранулированных Co/Cu-пленок [94]. Перколяционный порог холловского сопротивления в гранулярных Ni/SiO<sub>2</sub>-пленках достигался при 53–61 об. % Ni [95, 96].

Наличие наночастиц необходимо для существования эффекта гигантского магнитосопротивления [97], причем, как утверждается в работе [98], наночастицы должны находиться в суперпарамагнитном состоянии. Однако, согласно теории суперпарамагнетизма [99, 100], температура перехода из суперпарамагнитного состояния в суперферромагнитное увеличивается с ростом диаметра наночастицы и уменьшается с увеличением расстояния между ними. Зависимости эффектов гигантского магнитосопротивления и холловской проводимости от структурных параметров, которые наблюдались в [92, 93, 95, 96], согласуются с выводами теории. Поэтому ответственными за эффект гигантского магнитосопротивления следует считать НК в суперферромагнитном состоянии.

Спин-зависимое туннелирование наблюдалось также в ферромагнитных тонкопленочных туннельных переходах металл/оксид/металл [100–103]. Было показано, что максимальная величина магнитосопротивления наблюдается при антипараллельной ориентации магнитных моментов пленок металлов [104]. Спин-зависимое туннелирование в условиях кулоновской блокады и ее отсутствия наблюдалось также в тонкопленочных переходах Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co, в которых в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> находились наночастицы Co (2–4 нм) [105].

Наконец, недавно нами<sup>1</sup> наблюдался сильный эффект отрицательного магнитосопротивления ( $H = 11$  кЭ,  $\Delta\rho/\rho \approx 34\%$ ) в поли-*n*-ксилиленовых пленках, содержащих наночастицы Fe (~12 нм). Эффект наблюдался только на воздухе, т.е. при наличии окисленной фазы в наночастице. Перколяционный порог проводимости и магнитосопротивления совпадал и составлял 10 об. %.

В чем же заключается механизм гигантского магнитосопротивления, в чем его физическая природа? Как известно, электрическое сопротивление материала определяется сечением рассеяния носителей заряда (электронов) на дефектах, в данном случае НК. Сечение рассеяния зависит от взаимного расположения спинов электрона и НК. С увеличением магнитного поля спины все большего числа кластеров будут выстроены в одном направлении (совпадающем с преимущественным направлением спина электрона), и сопротивление образца уменьшается.

Вместе с тем следует принимать во внимание, что этот эффект весьма сильно зависит от соотношения между концентрацией кластеров и длиной свободного пробега электронов. Так, если расстояние между кластерами, зависящее от доли магнитного материала и размеров кластеров, существенно превышает путь свободного пробега электрона, то спиновая информация теряется, сечение рассеяния не зависит от магнитного поля, и гигантского магнитосопротивления не существует. В случае, когда расстояние мало настолько, что развивается перколяционный кластер, нет зависящего от магнитного поля рассеяния электронов, и гигантское магнитосопротивление также пропадает. Отметим, что в непроводящих матрицах перенос электрона происходит по прыжковому механизму (спин-зависимый туннельный и надбарьерный переходы).

Таким образом, основным механизмом гигантского магнитосопротивления является спин-зависимое рассеяние электронов на ферромагнитных наночастицах (если наночастицы находятся в проводящей матрице, например, немагнитного металла) [106, 107], либо спин-зависимый перенос (туннелирование или активационный перенос) в гранулированных пленках, где наночастицы ферромагнетика помещены в матрицу изолятора [108, 109]. Другим механизмом для магнитосопротивления может быть рассеяние электронов на сверхрешетке НК [110].

Значительный интерес вызывает также влияние матрицы на магнитные свойства НК. Так, в [111] было показано, что в гранулярных пленках Fe/Mg, Fe/MgF<sub>2</sub>, Co/MgF<sub>2</sub>, Ni/MgF<sub>2</sub> коэрцитивная сила и намагниченность наночастиц в бескислородных условиях не достигают величин, харак-

<sup>1</sup> В этой работе принимал участие С.А. Завьялов.

терных для массивных образцов. Это было объяснено взаимодействием спинов атомов НК с окружающей немагнитной матрицей, в результате чего спины приповерхностного слоя не принимают участия в намагниченности наночастицы. Взаимодействие магнитных моментов наночастиц Fe, Co, Ni через полисопряженную систему полимерной матрицы наблюдалось в [112]. Такое взаимодействие наночастиц с матрицей также изменяло их магнитные свойства.

### КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Электронная структура НК определяет их каталитические свойства, которые могут значительно отличаться от свойств обычных (массивных) катализаторов и, что особенно важно, кардинально зависит от свойств среды, в которой фиксированы НК. Исследования атомарных кластеров в газовой фазе показали, что высокая специфическая каталитическая активность характерна для “квантовых” кластеров, содержащих менее 20–30 атомов металла, а кластеры большего размера проявляют себя в катализе как обычные металлические катализаторы [113]. Вероятно, в таких малых кластерах с дискретными электронными уровнями разорванные или деформированные квазихимические связи на поверхности кластеров существенно более локализованы и, следовательно, более реакционноспособны по сравнению со связями на поверхности массивного металла. В работе [114] обнаружено, что на кластерах Rh размером не более 18 атомов происходит хемосорбция бензола, тогда как на кластерах большего размера – только недиссоциированная адсорбция, т.е. поверхность этих кластеров в газовой фазе по химическим свойствам приближается к поверхности металла. Показано [115], что реакционная способность кластеров Fe, Co, Ni (5–26 атомов) в газовой фазе по отношению к  $H_2$  коррелирует с различием между потенциалом ионизации и средством к электрону кластера, увеличивающимся с уменьшением размера кластера.

Таким образом, размерные эффекты при каталитических реакциях кластеров атомов металла в газовой фазе проявляются только для очень малых, существенно “квантовых” кластеров, которые, по сути дела, не являются металлическими частицами. Каталитическая активность металлических НК в газовой фазе отличается от активности массивного металла лишь величиной удельной поверхности каталитической системы. Совершенно иная ситуация складывается в результате иммобилизации НК в различных матрицах, в качестве которых используются поверхность оксидов [116], поры цеолитов [117], полимерные матрицы [3], различные лиганды [118], пленки Ленгмюра–Блоджетт [119]. Оказывается, что в этом случае не только удельная активность

каталитической системы, но и структура образующихся продуктов, могут в значительной степени зависеть от размеров НК даже в диапазоне десятков нанометров, не говоря уже о нескольких нанометрах. При гидрировании тетрахлорэтилена с использованием в качестве катализатора НК Pd со средним размером 20–40 нм, иммобилизованных на оксидном носителе, основным продуктом является трихлорэтилен, тогда как палладиевая чернь на том же носителе дает, в основном, насыщенные соединения, обладая при этом заметно меньшей активностью [120].

Специфика каталитических реакций иммобилизованных НК обусловлена взаимодействием НК с матрицей, которое влияет на состояние и свойства поверхности НК. Химические свойства (хемосорбция и окисление CO) НК Pd, нанесенных на оксидную подложку, как показано в [121], зависят не только от их размера, но и от морфологии и структуры поверхности НК, связанных с подложкой.

Взаимодействие между НК и матрицей в ряде случаев является достаточно сильным и приводит к образованию комплексов. В частности, увеличение каталитической активности кластеров Co в поливинилметилкетоне по сравнению с активностью кластеров в полиакриловой кислоте и полистироле объясняется образованием комплексов Co с полимерной матрицей [122]. Однако даже в отсутствие каких-либо специфических взаимодействий между НК и матрицей, твердая или высоковязкая матрица, в которой формируются и стабилизируются НК, может влиять на их каталитические свойства. Такая матрица, вероятнее всего, создает стерические препятствия построению равновесной поверхности НК (такой, как поверхность НК в газовой фазе), в результате чего поверхность НК оказывается дефектной, образуя как бы переходный слой между ядром НК и окружающей средой [123].

Система НК Pd в поли-*n*-ксилиленовой матрице, полученная путем криохимического синтеза (см. ранее) была исследована в работе [52]. Хотя между НК Pd и поли-*n*-ксилиленом нет каких-либо специфических координационных взаимодействий, иммобилизованные в полимере НК размером 3–5 нм по каталитическим свойствам резко отличаются от обычного Pd-катализатора, что было показано на примере каталитической реакции изомеризации 3,4-дихлорбутена в *транс*- и *цис*-1,4-дихлорбутен. Исследование этой системы выявило эффекты, возникающие вследствие взаимодействия между НК в полимерной матрице. Показано, что по мере роста концентрации металла наблюдается уменьшение селективности реакции, что определяется уменьшением выхода *транс*-1,4-дихлорбутена, так как выход *цис*-1,4-дихлорбутена в пересчете на единицу массы пал-



ладия не зависит от концентрации металла. Заметим, что при малом содержании металла, когда расстояние между наночастицами велико, селективность композитного катализатора близка к селективности невзаимодействующих наночастиц палладия. Поэтому изменение каталитических свойств композита не связано с проявлением размерного эффекта, а определяется взаимодействием наночастиц. Известно, что в тех случаях, когда расстояния между НК составляют несколько нанометров, электроны способны туннелировать из одного НК в другой. В этом случае композит приближается к порогу перколяции. Тогда в силу специфического взаимодействия – взаимного заряжения НК – отдельные НК объединяются в скореллированный ансамбль НК. Зависимость каталитических свойств системы иммобилизованных НК от расстояния между НК была обнаружена при окислении СО кластерами Pd (2.8–13 нм) на поверхности MgO [124].

Показано, что изменение каталитических свойств наночастиц может быть достигнуто также их промотированием или созданием биметаллических кластеров. Так, наночастицы Pd в полимерной матрице с нанесением на них неодима увеличивают их каталитическую активность при гидрогенизации акриловой кислоты [125]. Биметаллические кластеры Pd/Cu, Pd/Co, стабилизированные в матрице полиамидимида, показали отличие каталитического поведения по сравнению с наночастицами Pd [126]. Высокая селективность при гидрировании коричневого альдегида была показана для наночастиц Pt/Co в полимерной матрице [127]. Большая каталитическая активность биметаллических кластеров по сравнению с металлическими кластерами наблюдалась также в [128]. Некоторые биметаллические кластеры имели структуру ядро–оболочка.

Следует отметить последние работы по гигантским палладиевым кластерам. Кластеры Pd-561 являются эффективными катализаторами окислительной карбонизации фенола в дифенилкарбонат [129], окисления этанола с образованием уксусного ангидрида [130]. Подробнее каталитические окислительные реакции на гигантских кластерах описаны в обзоре [131]. Палладиевые кластеры, стабилизированные в пропиленкарбонате, проявляют каталитическую активность при 140–155°C в реакции Хека арилирования стильбена с хлорбензолом [132]. Образование изомеров при этом высокоселективно ( $E : Z = 99 : 1$ ). Кластеры палладия (10 нм) в полипиррольных пленках обладают электрокаталитическими свойствами при окислении метанола [133]. С другими примерами электрокаталитических реакций на кластерах можно ознакомиться в [134]. Некоторые теоретические подходы к рассмотрению механизмов каталитических реакций представлены в [135, 136].

Таким образом, обсуждение свойств металл-полимерных НК показало, что имеются два типа взаимосвязанных задач: с одной стороны, необходимо научиться адекватно описывать нетривиальные свойства НК, а с другой – практически их использовать. К теоретическим задачам, которые будут решаться в ближайшее время, относятся, например, переход от спектра индивидуальных атомов к зонной структуре, переход от энергии ионизации к работе выхода, изменение энергетической структуры при адсорбции частиц на поверхности НК, свойства структур с дробной размерностью и проблемы протекания в металл-полимерных системах.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-33620а и 96-03-33541а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нагаев Э.Л.* // Успехи физ. наук. 1992. Т. 162. № 9. С. 49.
2. *Weller H.* // Adv. Matter. 1993. V. 5. № 2. P. 88.
3. *Помогайло А.Д.* // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 8. С. 750.
4. *Kreibig U.* // Z. Phys. D.—Atoms, Molecules and Clusters. 1986. B. 3. S. 239.
5. *Wang Y., Herron N.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 525.
6. *Wert Ch.A., Thomson R.M.* Physics of Solids. N.Y.; L.: McGraw – Hill Book Company, 1964.
7. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1963.
8. *Brus L.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 2555.
9. *Schaaff T.G., Shafiqullin M.N., Khoury J.T. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 40. P. 7885.
10. *Rossetti R., Ellison J.L., Gibson J.M., Brus L.E.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 4464.
11. *Blonton S.A., Leheny R.L., Hines M.A. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. № 5. P. 865.
12. *Feldstein M.J., Keating C.D., Leany Y.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1997. V. 119. № 28. P. 6638.
13. *Alivisatos A.P.* // Sci. 1996. V. 271. P. 933.
14. *Halperin W.* // Rev. Mod. Phys. 1986. V. 58. P. 533.
15. *Perenboom J., Wyder P., Meier F., Kita E.* // Phys. Rep. 1981. V. 78. P. 173.
16. *Schumacher E.* // Chimia. 1984. V. 88. P. 357.
17. *Wöhrle D.* // Macromolecule – Metal Complexes / Ed. by F. Ciardelli, E. Trushida, D. Wöhrle. Berlin; Heidelberg; N.Y.: Springer-Verlag, 1996. P. 100–114.
18. *Москвина М.А., Волков А.В., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27А. С. 2562.
19. *Vasilenko N.V., Rebrov E.A., Muzafarov A.M. et al.* // Polymer Preprints. 1998. V. 39. № 1. P. 479.
20. *Поляков Д.К., Игнатьева Г.М., Ребров Е.А. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. В печати.
21. *Kazakova V.V., Myakushev V.D., Muzafarov A.M.* // Polymer Preprints. 1998. V. 39. № 1. P. 483.

22. *Toshima N.* // *Macromolecular complexes* / Ed. by E. Tsushida. N.Y.: VCH Publishers, 1991. P. 321.
23. *Hopf H., Gerasimov G.N., Grigoriev E.I. et al.* // *Chem. Vapor Deposition*. 1997. V. 3. P. 197.
24. *Gerasimov G.N., Popova E.L., Nikolaeva E.V. et al.* // *Macromol. Chem. and Physics*. In press.
25. *Andrews M.P., Ozin G.A.* // *Chem. Mater.* 1989. V. 1. P. 174.
26. *Cardenas-Trivino G., Camillo R.C., Klabunde K.J.* // *Polymer. Bull.* 1991. V. 25. P. 315.
27. *Gardenas T.G., Munoz D.C.* // *Makromol. Chem.* 1993. V. 194. P. 3377.
28. *Olsen A.W., Kafafi Z.H.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1993. V. 113. P. 7758.
29. *Kay E.* // *Z. Phys. D. – Atoms, Molecules and Clusters*. 1986. B. 3. S. 251.
30. *Heilmann A., Kampfrath G., Hopfs V.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1988. V. 21. P. 986.
31. *Lamber R., Baalman A., Jaeges N.J. et al.* // *Adv. Mater.* 1994. V. 6. P. 223.
32. *Alexandrova L.N., Sochilin V.A., Gerasimov G.N., Kardash I.E.* // *Proc. Intern. Symp. "Polymex-93"*. Mexico, 1993. P. 150.
33. *Сочилин В.А., Кардаш И.Е., Герасимов Г.Н.* // *Высокомолекуляр. соединения*. 1995. Т. 37Б. С. 512.
34. *Gerasimov G.N., Sochilin V.A., Chvalun S.N. et al.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1996. V. 197. P. 1387.
35. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Grigoriev E.I. et al.* // *Proc. of the Second Intern. Conf. on Low Temperature Chemistry, 4–9 August 1996* / Ed. by J.R. Durig, K.J. Klabunde, Bk Mk Press, 1996. P. 211.
36. *Alexandrova L.N., Sochilin V.A., Gerasimov G.N., Kardash I.E.* // *Polymer*. 1997. V. 38. P. 721.
37. *Gerasimov G.N., Dolotov S.M., Abkin A.D.* // *Rad. Phys. Chem.* 1980. V. 15. P. 405.
38. *Герасимов Г.Н., Абкин А.Д.* // *Хим. физика*. 1984. Т. 3. № 2. С. 349.
39. *Александрова Л.М., Шундина Л.В., Герасимов Г.Н., Кардаш И.Е.* // *Высокомолекуляр. соединения*. 1993. Т. 35А. № 2. С. 361.
40. *Кособудский И.Д., Губин С.П., Пискорский В.П. и др.* // *Электроника органических материалов* / Под ред. А.А. Овчинникова. М.: Наука, 1985. С. 62.
41. *Nikolaeva E.V., Grigoriev A.E., Ozerin S.A. et al.* // *J. Supromol. Sci.* In press.
42. *Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* *Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров*. М.: Химия, 1984.
43. *Москвина М.А., Волков А.В., Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолекуляр. соединения*. 1984. Т. 26А. С. 1531.
44. *Clay R.T., Cohen R.E.* // *Suptamol. Sci.* 1997. V. 4. P. 113.
45. *Chen L., Yang W., Yang Ch.* // *Macromol. Symp.* 1996. V. 105. P. 235.
46. *Эфрос А.Л.* *Физика и геометрия беспорядка*. М.: Наука, 1982.
47. *Wood D.* // *Phys. Rev. Lett.* 1981. V. 37. P. 6175.
48. *Борзяк П.Г., Картич Г.Н., Самойлов В.С.* *Диспергированные металлические пленки*. Киев: Изд. ИФ АН УССР, 1976. С. 60.
49. *Perdew J.* // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 35. P. 7749.
50. *Годовский Д.Ю., Волков А.В., Бакеев Н.Ф. и др.* // *Высокомолекуляр. соединения*. 1993. Т. 35А. С. 1308.
51. *Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И., Григорьев А.Е. и др.* // *Хим. физика*. 1998. Т. 17. № 6. С. 180.
52. *Воронцов П.С., Герасимов Г.Н., Голубева Е.Н. и др.* // *Журн. физ. химии*. 1998. Т. 72. № 10. С. 1912.
53. *Konovalov I.K., Fedorovich R.D., Nepigko S.A., Niduta A.V.* // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1997. V. 459. P. 261.
54. *Sohn B.N., Cohen R.E.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1997. V. 65. № 4. P. 723.
55. *Duodin B., Blondel A., Ansermet J.P.* // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79. № 8. Pt. 2B. P. 6080.
56. *Ogura K., Kokura M., Nakayama M.* // *J. Electrochem. Soc.* 1995. V. 142. № 9. P. 152.
57. *Zeller H., Taylor M.E., Welland M.E.* // *Surf. Sci.* 1995. V. 322. № 1–2. P. 325.
58. *Wang Y., Herron N.* // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. P. 525.
59. *Adriaanse L.J., Reedijk J.A., Brovn H.B. et al.* // *Z. Phys. D. – Atoms, Molecules and Clusters*. 1997. B. 40. № 1–4. S. 123.
60. *Fujii M., Inoe Y., Hayashi S., Yamamoto K.* // *J. Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 68. № 26. P. 3017.
61. *Трусов Л.И., Холмянский В.А.* *Островковые металлические пленки*. М.: Металлургия, 1973.
62. *Iwamoto M., Kubota T.* // *Proc. of 4th Int. Conf. on Prop. and Applic. of Dielectric Materials*. Brisbane, Australia. 1994. V. 1. P. 197.
63. *Hatta E., Gohda T., Mikasa K.* // *Vacuum*. 1995. V. 46. № 12. P. 1377.
64. *Hummelgen I.A., Roman L.S., Nart F.C. et al.* // *J. Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 68. № 22. P. 3194.
65. *Sergeev G., Zagorsky V., Petrukhin M. et al.* // *Anal. Commun.* 1997. V. 34. P. 113.
66. *Акимов И.А., Денисюк И.Ю., Мешков А.М.* // *Оптика и спектроскопия*. 1972. Т. 72. С. 1026.
67. *Mansur H.S., Grieser F., Urguhart R.S., Furlong D.N.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995. V. 91. № 19. P. 3399.
68. *Greenham N.C., Peng X., Alivisatos A.P.* // *Synth. Met.* 1997. V. 84. № 1–3. P. 545.
69. *Olsen A.W., Kafafi Z.H.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1991. V. 113. P. 7758.
70. *Zhou M.S., Wada T.* // *Synth. Met.* 1996. V. 81. P. 129.
71. *Horikawa A., Yamaguchi K., Inoe M. et al.* // *Mater. Sci. Eng.* 1996. V. A217/218. P. 348.
72. *Куммель Ч.* *Введение в физику твердого тела*. М.: Наука, 1998. С. 586.
73. *Brown W.F. Jr.* // *Annals. N.Y. Acad. Sci.* 1969. V. 147. P. 461.
74. *Jarjays O., Fries P.H., Bidan G.* // *Synth. Met.* 1995. V. 69. № 1–3. P. 343.
75. *Awschalom D.D., DiVenchenzo D.P.* // *Phys. Today*. 1995. V. 48. P. 43.

76. *De Heer W., Milani P., Chatelain A.* // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 65. P. 488.
77. *Bucher J., Donglass D., Bloomfield L.* // Ibid. 1991. V. 66. P. 3052.
78. *Chirnov P.E., Postigov A.N., Petinav J.* // Sol. State commun. 1982. V. 42. P. 323.
79. *Sasaki Y., Hyakkai M., Kita E.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. № 8. Pt. 2A. P. 4736.
80. *Billas I.M.L., Chatelaine A., de Heer W.A.* // Surf. Rev. Lett. 1996. V. 3. № 1. P. 429.
81. *Shi J., Gider S., Badcock K., Awschalom D.D.* // Sci. 1996. V. 271. P. 937.
82. *Babich M.N., Broto I.M.* // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 2472.
83. *Bercowits A.E., Mitchell J.R.* // Ibid. 1992. V. 68. P. 3745.
84. *Xiao J.Q., Jiong J.S., Chien C.L.* // Ibid. 1992. V. 68. P. 3749.
85. *Sato H., Kobayaasshi Y., Aoki Y.* // J. Phys. Condensed Matter. 1995. V. 7. № 35. P. 7053.
86. *Furubayasci T., Nakatani I.* // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. № 8. Pt. 2B. P. 6250.
87. *Zhang S.Y.* // Ibid. 1996. V. 79. № 8. Pt. 2B. P. 6261.
88. *Blondel A., Meier J.P., Doudin B., Ansermet J.-Ph.* // J. Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. № 23. P. 3019.
89. *Wakoh K., Hikara T., Konn T.J. et al.* // Mater. Sci. Eng. A. 1997. 217/28. P. 326.
90. *Chien C.L.* // Ann. Rev. Mat. Sci. 1995. V. 25. P. 129.
91. *Pakhomov A.B., Fung K.K., Yan X.* // Phys. Rev. B. Condens. Matter. 1996. V. 53. № 21. P. 14035.
92. *Hangas J.J.* // Appl. Phys. 1995. V. 77. № 7. P. 3331.
93. *Dupuis V., Tuailon J., Prevel B. et al.* // J. Magn. Mater. 1997. V. 165. № 13. P. 42.
94. *Viegas A.D., Geshev J., Dorneles L.S. et al.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. № 6. P. 3047.
95. *Pakhomov A.B., Yan X., Zhao B.* // J. Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. № 23. P. 3497.
96. *Pakhomov A.B., Yan X., Xu Y.* // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. № 8. Pt. 2B. P. 6140.
97. *Sumiyama K., Makhlof S.A., Yamamura S. et al.* // J. Magn. Mater. 1995. V. 140–144. Pt. 1. P. 563.
98. *Maeda A., Kume M., Oikawa S., Kuruki K.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. № 40. Pt. 2. P. 3047.
99. *Morup S., Madsen M.B., Frank J. et al.* // J. Magn. Mater. 1983. V. 40. P. 113.
100. *Morup S.* // IEEE Trans. Magn. MAG-23. 1987. P. 3518.
101. *Plaskett T.S., Freitas P.P., Barradas N.P.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. № 10. Pt. 2. P. 6104.
102. *Miyazaki T., Tezuka N.* // J. Magn. Mater. 1995. V. 139. P. 231.
103. *Moodera J.S., Kinder L.R., Wong T.M., Meservey R.* // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. № 16. P. 3273.
104. *Moodera J.S., Kinder L.R.* // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. № 8. Pt. 2A. P. 4724.
105. *Scheep L.F., Fert A., Feltar F. et al.* // Phys. Rev. B. Condensed Matter. 1997. V. 56. № 10. P. 5747.
106. *Yue D.-F., Barnergee G., Miller A.E., Bandyopadhyay S.* // Superlattice Microstruct. 1996. V. 19. № 9. P. 191.
107. *Renard J.-P., Bruno P., Megy R. et al.* // Phys. Rev. B. Condensed Matter. 1995. V. 51. № 8. P. 12821.
108. *Fugimori H., Mitani S., Ohnuma S.* // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. № 8. Pt. 2A. P. 4733.
109. *Godovski D.Yu., Sakharev V.Ya., Volkov A.V. et al.* // Phys. Chem. Solids. 1993. V. 54. P. 1613.
110. *Camblong M.E.* // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. № 8. Pt. 2B. P. 6261.
111. *Zhang D., Klabunde K.J., Sorensen C.* // Proc. of the Second Intern. Conf. on Low Temperature Chemistry. 4–9 August 1996 / Ed. by J.R. Durig, K.J. Klabunde. Bk. Mk. Press. 1996. P. 85.
112. *Lyubchenko M.L., Lyubchenko L.S., Zapadinskii B.I. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. 1995. V. 274. P. 861.
113. *Boudart M.* // J. Mol. Catal. 1985. V. 30. № 4. P. 27.
114. *Berg C., Beyer M., Scindler T. et al.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. № 20. P. 7940.
115. *Conceicao J., Laaksonen R.T., Wang L.-S. et al.* // Phys. Rev. 1995. V. 51. № 7. P. 551.
116. *Gates B.C.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 551.
117. *Kawi S., Gates B.C.* // Weinheim. 1994. P. 299.
118. *Volkov V.V., Van Tendeloo G., Tsirkov G.H. et al.* // J. Cryst. Growth. 1996. V. 163. № 4. P. 377.
119. *Maassen E., Toeke B.* // Langmuir. 1996. V. 12. № 23. P. 5601.
120. *Martin G.A.* // Catal. Rev. Sci. 1998. V. 30. P. 519.
121. *Henry C.R., Charon C., Giorgio S., Goyhenex C.* // Nato ASI Ser. E. 1997. V. 331. P. 117.
122. *Alves M.C., Tourillon G.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 48. № 4. P. 463.
123. *Klabunde K.J.* Free Atoms, Clusters and Nanoscale Particles. N.Y. etc.: Acad. Press, 1994.
124. *Becker C., Henry C.R.* // Surf. Sci. 1996. V. 352–354. P. 457.
125. *Teranishi T.* // J. Chem. Soc. 1994. V. 20. P. 2967.
126. *Troeger L., Huenneford H., Nunes S. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 8. P. 1279.
127. *Wong W.Y., Wing W.T.* // J. Organomet. Chem. 1996. V. 513. № 4. P. 27.
128. *Tochima N.* // Macromol. Symp. 1996. V. 105. P. 111.
129. *Moiseev I.I., Vargaftik M.N., Chernysceva T.V. et al.* // J. Mol. Catal. 1996. V. 108. № 2. P. 77.
130. *Старчевский М.К., Гладий С.А., Ластовяк Я.В. и др.* // Кинетика и катализ. 1994. Т. 35. № 4. С. 559.
131. *Moiseev I.I.* // Catal. Oxid. 1995. P. 203.
132. *Reetz M.T., Lohmer G.* // Chem. Commun. 1996. № 16. P. 1921.
133. *Hepel M.* // Proc. Electrochem. Soc. 1996. V. 98. № 8. P. 456.
134. *Audebert P.* // Curr. Top. Electrochem. 1994. V. 3. № 2. P. 459.
135. *Kito T., Eberhart M.E.* // Surf. Sci. 1996. V. 357–358. P. 609.
136. *Mataev V.M., Gloriovov I.P., Simongan V.V. et al.* // Mendeleev. Commun. 1996. № 4. P. 146.

СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР

УДК 539.192

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА  $Ti(OBu)_4$   
МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

© 1999 г. А. Н. Озерин\*, Е. Ю. Шарипов\*, Л. А. Озерина\*\*,  
Н. В. Голубко\*\*, М. И. Яновская\*\*

\* Российская академия наук, Институт синтетических полимерных материалов, Москва

\*\* Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния изучены продукты гидролиза бутилата титана  $Ti(OBu)_4$ , полученные в интервале его концентраций 0.1–0.5 М и мольных соотношений компонентов  $h = [H_2O] : [Ti(OBu)_4] = 1–15$ . При  $h \leq 1$  рассеяния не обнаружено; во всех остальных случаях изучен характер изменения интенсивностей в диапазоне абсолютных значений вектора рассеяния  $s = 0.07–4.26 \text{ nm}^{-1}$ . Проведен анализ кривых малоуглового рентгеновского рассеяния, который свидетельствует о многоуровневом характере образующейся твердой фазы, структурным элементом которой является ультрадисперсная частица (УДЧ) – олигомерная молекула оксобутилата титана. Методом молекулярного моделирования, по аналогии с имеющимися структурными данными, сделано предположение о строении УДЧ. Морфологическое многообразие продуктов гидролиза при различных условиях его осуществления объяснено изменениями характера дальнейшей конденсации УДЧ.

Использованию гидролиза алкоголятов титана для получения разнообразных оксидных материалов в настоящее время посвящено множество работ [1–3]. Физико-химические аспекты этого процесса интенсивно исследуются лишь в последние несколько лет, причем наиболее изученным объектом является  $Ti(OEt)_4$  [4–6]. Структуры первых кристаллических продуктов гидролиза  $Ti(OR)_4$  ( $R = Et, i-Pr$ ) были расшифрованы методом прямого рентгеноструктурного анализа их монокристаллов [7, 8], а формирование твердой фазы достаточно подробно изучалось с помощью лазерного рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии [9–12].

Аналогичных исследований продуктов гидролиза  $Ti(OBu)_4$  практически не проводили, хотя именно бутилат титана наиболее широко используется в золь-гель-технологии.

Еще в пятидесятых годах Бойд и Винтер показали, что взаимодействие  $Ti(OBu)_4$  с водой при мольных соотношениях компонентов  $h = [H_2O] : [Ti(OBu)_4] < 1$  приводит к растворимым линейным полимерам, а при большем значении  $h$  происходит образование полимеров с поперечными связями. Установлено, что часть воды при этом не вступает в реакцию, и последние алкоксильные группы оказываются устойчивыми к замещению [13, 14].

Недавние исследования гидролиза  $Ti(OBu)_4$  в присутствии HCl методом малоуглового рентгеновского рассеяния [15] свидетельствуют о том, что с течением времени в процессе реакции имеет

место постепенное разветвление и уплотнение структуры оксоалкоксополимера. По предположению авторов, сначала растут большие макромолекулы, которые затем захватывают неиспользованные мономерные фрагменты, что и приводит к уплотнению продукта реакции.

При измерении тепловых эффектов гидролиза  $Ti(OR)_4$  ( $R = Et, i-Pr, Bu$ ) нами было показано, что основное выделение тепла наблюдается в интервале значений  $h$  от 0 до 1, а при дальнейшем увеличении  $h$  тепловые эффекты реакций практически не изменяются [16, 17]. Формирование осадка в процессе гидролиза растворов  $Ti(OEt)_4$  и  $Ti(OBu)_4$  было изучено препаративно: определяли состав продуктов гидролиза, выход реакций по уменьшению концентрации титана в растворе и удельную поверхность осадков; морфологические характеристики образующихся частиц исследовали методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии [18].

Для получения дополнительной информации о характерных особенностях гидролиза  $Ti(OBu)_4$  и пространственном строении продуктов реакции на разных стадиях этого процесса весьма информативным представляется метод малоуглового рентгеновского рассеяния, который позволяет определять количественные структурные характеристики рассеивающих объектов, содержащих микрогетерогенности коллоидных размеров.

Цель данной работы – исследование пространственного строения продуктов гидролиза  $Ti(OBu)_4$  методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

Таблица 1. Условия приготовления и характеристика образцов

Серия	ТБТ	Условия синтеза				Образец
		[Ti(OBu) <sub>4</sub> ], М	[H <sub>2</sub> O], М	$h = [H_2O] : [Ti(OBu)_4]$	$\tau$ , ч	
1	ТБТ1	0.1	0.1	1	48	раствор
2	ТБТ2	0.2	0.8	4	0	раствор
	ТБТ3				24	раствор
	ТБТ4				48	суспензия
	ТБТ5				120	маточный раствор
	ТБТ6				1	осадки, редиспергированные в BuOH
3	ТБТ7	0.1	1.5	15	24	
	ТБТ8				1	суспензия
4	ТБТ9	0.5	—*	10	1	сухой осадок

\* Гидролиз осуществляли неразбавленной в BuOH водой.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление образцов.** Для приготовления образцов смешивали равные объемы растворов воды и свежеперегнанного Ti(OBu)<sub>4</sub> (с концентрацией 0.1–0.2 М) в абсолютном BuOH. При использовании концентрированных (0.5 М) растворов Ti(OBu)<sub>4</sub> гидролиз осуществляли водой, не разбавленной BuOH. В работе применяли Ti(OBu)<sub>4</sub>, полученный электрохимическим способом в АО НИПИМ [19].

При взаимодействии 0.1 М раствора Ti(OBu)<sub>4</sub> с водой ( $h = 1$ , серия 1) конечный раствор оставался прозрачным в течение всего времени проведения эксперимента (образец ТБТ1). Во всех остальных случаях наблюдали образование микрогетерогенных систем и формирование осадка.

При гидролизе 0.2 М раствора Ti(OBu)<sub>4</sub> ( $h = 4$ , серия 2) заметное количество осадка появлялось лишь через два дня после смешения компонентов, что позволило исследовать как визуально прозрачный раствор (образцы ТБТ2, ТБТ3), так и суспензию (ТБТ4). Помимо этого, анализировали также маточный раствор (образец ТБТ5), полученный при отделении осадка центрифугированием через пять дней после смешения компонентов.

При повышении концентрации Ti(OBu)<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O скорость образования твердой фазы резко возрастает. Осадки, полученные при гидролизе 0.1 М Ti(OBu)<sub>4</sub> ( $h = 15$ ), в определенные моменты времени отделяли от маточных растворов и редиспергировали в абсолютном BuOH (серия 3, образцы ТБТ6 и ТБТ7).

При гидролизе концентрированных 0.5 М растворов Ti(OBu)<sub>4</sub> ( $h = 10$ ) осаждение происходило мгновенно (серия 4). В этом случае анализировали полученную суспензию (ТБТ8) и осадок, высушенный на воздухе (ТБТ9).

Условия приготовления и характеристики образцов приведены в табл. 1.

**Методика измерений.** Измерение кривых малоуглового рентгеновского рассеяния исследуемых систем проводили на дифрактометре КРМ-1 со щелевой схемой коллимации первичного пучка (CuK<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр, сцинтилляционный детектор). В качестве координаты рассеяния использовали величину модуля вектора рассеяния  $s = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$ , где  $\theta$  – угол рассеяния,  $\lambda = 0.1542$  нм – длина волны излучения. Регистрацию интенсивности рассеяния проводили в диапазоне значений  $s$  от 0.07 до 4.26 нм<sup>-1</sup>. Предварительную обработку исходных кривых рассеяния (сглаживание, нормировка), учет паразитного рассеяния и рассеяния буфером, а также внесение коллимационных поправок проводили с помощью комплекса программ SYRENA [20]. Для дальнейшего анализа использовали только кривые малоуглового рассеяния, исправленные на коллимационное искажение.

Для проведения измерений интенсивности рассеяния исследуемые образцы заправляли в специальную жидкостную кювету в атмосфере сухого инертного газа. Высушенный образец ТБТ9 анализировали в тех же условиях.

Величину максимального радиуса инерции частиц  $R_g$  находили из начального участка кривой рассеяния при малых значениях  $s$  в приближении Гинье [21] для частиц глобулярной формы

$$\ln(I(s)) = \ln(I(0)) - s^2 R_g^2 / 3 \quad (sR_g < 1),$$

где  $I(0)$  – интенсивность рассеяния, экстраполированная на нулевое значение угла рассеяния. Фрактальную размерность рассеивающих частиц  $d$  определяли известным способом [22] из наклона соответствующего линейного участка кривой рассеяния, представленной в координа-

тах  $\lg I(s) - \lg s$ . Для оценки объемного содержания частиц в растворе использовали соотношение Порода между мощностью  $Q$  и интенсивностью рассеяния  $I(s)$  [23]

$$Q = \int_0^{\infty} I(s) s^2 ds.$$

Известно [23], что для трехфазной системы (частицы первого типа, частицы второго типа, растворитель) со средними значениями электронных плотностей  $\rho_1, \rho_2, \rho_3$  и объемными долями  $w_1, w_2$  и  $w_3 = 1 - w_1 - w_2$  соответственно, величина  $Q$  определяется как

$$Q = (\rho_1 - \rho_2)^2 w_1 w_2 + (\rho_1 - \rho_3)^2 w_1 w_3 + (\rho_2 - \rho_3)^2 w_2 w_3. \quad (1)$$

Если принять, что  $\rho_1 \approx \rho_2$ , а  $w_3 \gg w_1 + w_2$ , то соотношение (1) при  $(\rho_{1,2} - \rho_3) = \Delta\rho$  имеет вид

$$Q = Q_1 + Q_2 \approx (\Delta\rho)^2 w_1 + (\Delta\rho)^2 w_2.$$

Таким образом, площадь под кривой  $I s^2$  в указанных приближениях есть мера объемного содержания рассеивающих микрофаз (частиц).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В случае 0.1 М раствора  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  при  $h = 1$  образец (ТБТ1) не рассеивал рентгеновское излучение под малыми углами в течение продолжительного времени.

Для всех остальных исследуемых образцов было зарегистрировано достаточно интенсивное малоугловое рассеяние рентгеновских лучей с широким динамическим диапазоном его изменения, что свидетельствовало о микрогетерогенном строении исследуемых объектов. Очевидно, что возникновение микрогетерогенности связано в этих случаях с образованием продуктов взаимодействия  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  с  $\text{H}_2\text{O}$  в среде  $\text{BuOH}$ , поскольку сами растворы исходных компонентов сохраняют свою гомогенность в течение неограниченного времени.

Проиллюстрируем более подробно некоторые общие характерные особенности кривых рассеяния, обнаруженные для образцов второй, третьей и четвертой серий, на примере образца ТБТ3 (рис. 1). На кривой в координатах  $\lg I(s) - \lg s$  выделяются два участка, различающиеся характером угловой зависимости интенсивности излучения: начальный, отвечающий диапазону значений координаты рассеяния  $s$  от 0.07 до 0.3  $\text{nm}^{-1}$ , и конечный — с изменением  $s$  от 0.3 до 4.26  $\text{nm}^{-1}$ . Первый участок характеризуется монотонным спадом интенсивности при увеличении  $s$ , второй — содержит плато или слабый интерференционный максимум.

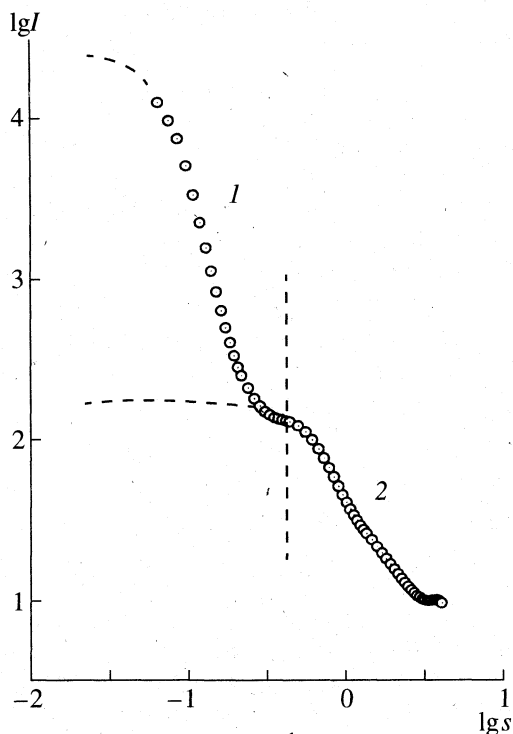


Рис. 1. Зависимость интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния от угла рассеяния в координатах  $\lg I - \lg s$  для образца ТБТ3. Вертикальная линия определяет условные границы первого и второго участков. Пунктирные линии отвечают экстраполированной в приближении Гинье на нулевой угол интенсивности рассеяния для первого и второго участков кривой. Тангенс угла наклона линейных зависимостей составляет  $-3.75$  и  $-1.6$  для первого и второго участков соответственно.

Характер изменения интенсивности первого участка кривой отвечает рассеянию на разбавленной системе частиц, представляющих собой поверхностные фракталы с размерностью  $d_s = 2.25$  (тангенс угла наклона  $D$  линейного участка зависимости  $\lg I(s) - \lg s$  равен  $-3.75$ ;  $d_s = 6 - |D| = 6 - 3.75 = 2.25$  [22]) и значением  $R_g = 21$  нм (интерференция отсутствует) [20]. Значение  $d_s = 2.25$  соответствует довольно компактной частице с небольшой "изрезанностью" поверхности, рассеяние от которой близко к "обычной" трехмерной частице с резкими фазовыми границами и величиной  $d_s = 2.0$  [22]. Вычисленные аналогичным образом из первых участков соответствующих кривых рассеяния значения параметров  $R_g$  и  $d_s$  для всех исследованных образцов приведены в табл. 2.

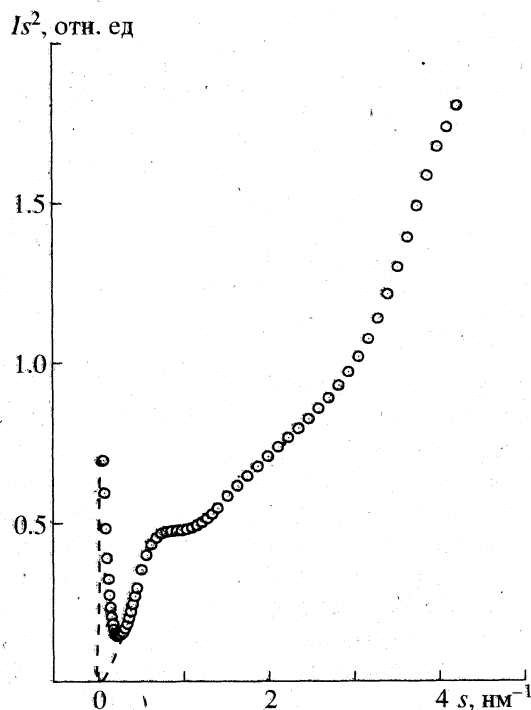
Второй участок кривой отвечает рассеянию на еще одной разбавленной системе частиц с существенно меньшими, по сравнению с первым участком, характерными размерами (субчастицы). Значения  $R_g$  и  $d_s$  для субчастиц образца ТБТ3 составляют 1.9 и 1.6 нм соответственно. Эта вели-

**Таблица 2.** Структурные характеристики рассеивающих частиц

Образец	Участок кривой рассеяния			
	первый $s = 0.07-0.3 \text{ нм}^{-1}$		второй $s = 0.3-4.26 \text{ нм}^{-1}$	
	$R_g, \text{ нм}$	$d_s$	$R_g, \text{ нм}$	$d_f$
ТБТ2	19.5	2.5	1.8	1.5
ТБТ3	21.0	2.25	1.9	1.6
ТБТ4	19.5	2.0	2.1	1.75
ТБТ5	19.0	2.5	2.1	1.5
ТБТ6	21.0	2.25	2.1	2.25
ТБТ7	23.0	2.25	1.8	2.1
ТБТ8	22.0	2.0	—	—
ТБТ9	23.0	2.5	4.0	3.0

чина размерности  $d_f$  отвечает случаю массового фрактала. Соответствующие значения параметров  $R_g$  и  $d_f$ , рассчитанные из вторых участков кривых рассеяния для всех исследованных образцов, также представлены в табл. 2.

Анализ кривой рассеяния образца ТБТ3 в координатах  $I s^2-s$  (рис. 2) свидетельствует о том,



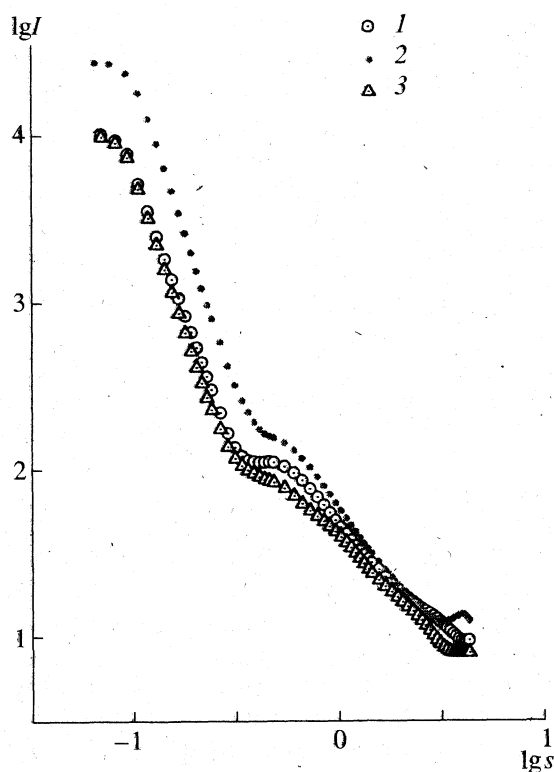
**Рис. 2.** Зависимость интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния от угла рассеяния в координатах  $I s^2-s$  для образца ТБТ3. Пунктирные линии соответствуют экстраполированным зависимостям из рис. 1 и разделяют области рассеяния частицами больших и малых размеров.

что объемное содержание (мощность рассеяния) частиц большого размера составляет лишь несколько процентов от частиц малых размеров.

Характер рассеяния других исследованных образцов (рис. 3-6), аналогичен закономерностям, описанным выше. Вместе с тем, кривые малоуглового рентгеновского рассеяния каждой серии демонстрируют некоторые специфические особенности.

Для образцов ТБТ4 (рис. 3, 4, кривые 2), ТБТ6 и ТБТ7 (рис. 5, 6, кривые 1, 2) наблюдают появление дополнительного интерференционного максимума в области  $s_m = 4 \text{ нм}^{-1}$ , что отвечает значению величины так называемого большого периода  $L = 1.6 \text{ нм}$ , при этом лишь намечающийся максимум в случаях ТБТ4 и ТБТ6 четко выражен для образца ТБТ7.

Структуру осадков, образующихся при гидролизе концентрированных растворов  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ , исследовали на примере четвертой серии (образцы ТБТ8 и ТБТ9). Основным отличием кривых в этом случае (рис. 5, 6, кривые 3, 4) является изменение поведения интенсивности рассеяния на втором участке, что свидетельствует о появлении новых структурных элементов, не характерных для образцов предыдущих серий.



**Рис. 3.** Зависимость интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния от угла рассеяния в координатах  $\lg I(s)-\lg s$  для образцов второй серии: 1 - ТБТ2, 2 - ТБТ4, 3 - ТБТ5.



## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

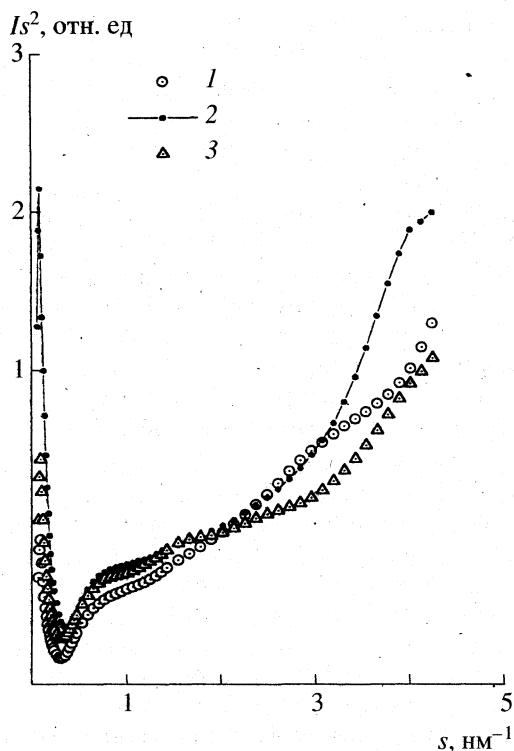


Рис. 4. То же, что на рис. 3, в координатах  $Is^2-s$ .

Приведенные на рис. 1–4 кривые рассеяния, соответствующие образцам второй серии, оказались качественно подобными друг другу, что свидетельствует о малой скорости и квазистационарном характере процесса гидролиза в этих условиях. Наличие двух участков (рис. 1, 3) можно объяснить присутствием в системе индивидуальных частиц разных размеров или тем, что частицы больших размеров состоят из мелких, регулярно расположенных и связанных между собой субчастиц, т.е. образованием так называемых “двухуровневых” систем [24, 25]. Выполненный рентгенографический эксперимент не позволяет сделать однозначный выбор между вышеуказанными представлениями рассеивающей системы. Можно лишь сделать вывод о том, что в образцах второй серии одновременно присутствуют структурные элементы (рассеивающие частицы), характерные размеры которых различаются, по крайней мере, на один десятичный порядок.

К количественным изменениям для образцов второй серии можно отнести следующие.

а) Небольшое увеличение объемного содержания (мощности рассеяния) частиц большого и малого размеров по мере увеличения времени эксперимента (рис. 2, 4).

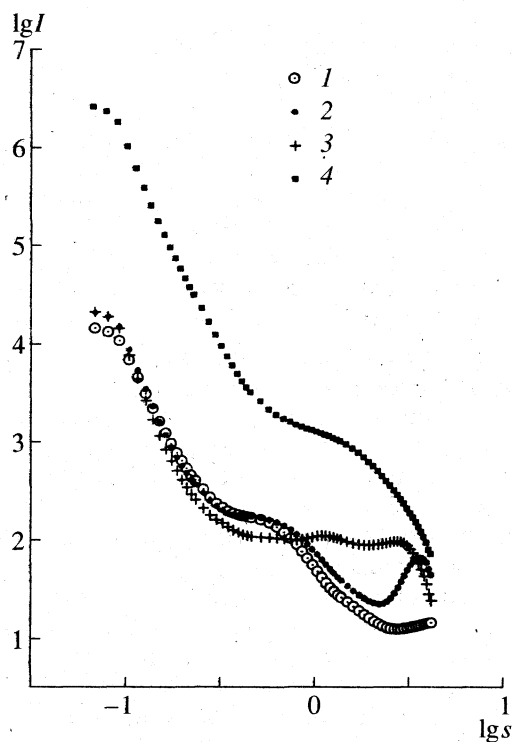


Рис. 5. Зависимость интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния от угла рассеяния в координатах  $lg I(s) - lg s$  для образцов третьей и четвертой серий: 1 – ТБТ6, 2 – ТБТ7, 3 – ТБТ8, 4 – ТБТ9.

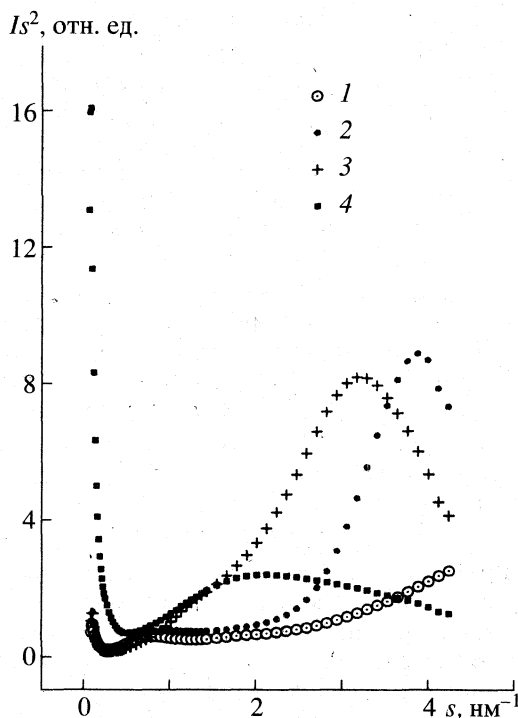


Рис. 6. То же, что на рис. 5, в координатах  $Is^2-s$ . Для удобства представления экспериментальная интенсивность рассеяния для образца ТБТ9 уменьшена в десять раз.

б) Мощность рассеяния отделенного от твердой фазы маточного раствора (ТБТ5) составляет приблизительно 90% от исходной (ТБТ2), что хорошо согласуется с нашими препаративными данными: выход реакции в этом случае не превышает нескольких процентов [18].

в) Радиусы инерций частиц  $R_g$  больших и малых размеров практически постоянны при увеличении времени эксперимента; в то же время систематическое изменение их фрактальных размерностей свидетельствует об уплотнении структурных элементов (табл. 2). Этот результат объясняет полученный нами ранее весьма удивительный факт сохранения среднего размера частиц при увеличении выхода осадка во времени при проведении гидролиза разбавленных растворов  $Ti(OBu)_4$  [18].

На рис. 5, 6 приведены кривые рассеяния суспензий, образующихся с достаточно высокими выходами при гидролизе 0.1 М раствора  $Ti(OBu)_4$  большим избытком воды ( $h = 15$ , третья серия образцов). В этом случае фрактальная размерность малых частиц  $d_f = 2.1 - 2.25$  превосходит соответствующие значения для образцов второй серии (табл. 2) и отвечает рассеянию на более плотных объектах. Найденные величины близки к значению  $d_f = 2.1$ , предсказанному теоретически [22] для роста частиц по механизму кластер-кластерной агрегации, ограниченной кинетикой присоединения кластеров к поверхности (реакционно ограниченный рост).

Возникновение большого периода порядка 1.6 нм ( $s_m = 4 \text{ нм}^{-1}$ ) для образца ТБТ7 означает, что рассеивающие излучение структурные элементы объединены в некоторую периодическую систему, состоящую из нескольких десятков или более таких единиц. Интенсивный узкий максимум ( $\Delta s/s_m = 0.2$ , где  $\Delta s$  – полуширина максимума) свидетельствует о малой дисперсии величины большого периода  $L$  и размеров составляющих его структурных элементов. Их объемное содержание (мощность рассеяния) в образце ТБТ7 увеличивается приблизительно в 5 раз, по сравнению с начальной стадией процесса (образец ТБТ6, рис. 6, кривые 1, 2). Этот результат очень хорошо коррелирует с препаративными данными: выход реакции возрастает от 10.3 до 53.7% при переходе от ТБТ6 к ТБТ7 [18].

Необходимо подчеркнуть, что увеличение объемного содержания новых структурных элементов по мере протекания реакции не сопровождается одновременным возрастанием объемного содержания частиц больших и малых размеров с эффективными радиусами инерции  $R_g = 21-23$  и 1.8–2.1 нм соответственно. Следовательно, новые структурные элементы формируются независимо.

Таким образом, возникновение интерференционного максимума, по-видимому, обусловлено формированием еще одной, третьей по счету, си-

стемы рассеивающих ультрадисперсных частиц (УДЧ). Их относительное объемное содержание в образце ТБТ7 (рис. 6, кривая 2) составляет приблизительно 90%, остальные 10% приходятся на частицы больших и малых размеров.

Для суспензии, полученной при гидролизе концентрированного раствора  $Ti(OBu)_4$  (четвертая серия, ТБТ8), кривая малоуглового рентгеновского рассеяния при малых и средних значениях  $s$  подобна кривой для образца ТБТ7 третьей серии (кривые 2, 3, рис. 5, 6). Основным различием между указанными кривыми является существенно более широкое распределение (полидисперсность) УДЧ по размерам в образце ТБТ8.

Высушивание исходной суспензии (образец ТБТ9) приводит к своеобразному “коллапсу” тонкой структуры рассеивающих частиц (кривая 4, рис. 5, 6). При этом система полидисперсных УДЧ трансформируется в систему частиц с эффективным  $R_g \approx 4$  нм и фрактальной размерностью  $d_s = 3.0$ , отвечающей случаю поверхностного фрактала [22] с максимально развитой (“изрезанной”) поверхностью. Этот результат хорошо согласуется с очень высокой удельной поверхностью высушенной суспензии ( $S_{уд} \approx 400 \text{ м}^2/\text{г}$ ), определенной методом БЭТ [18]. Одновременно наблюдали увеличение относительного объемного содержания частиц большого размера до 30–40%, при неизменном значении эффективного радиуса инерции 22–24 нм.

Отсутствие увеличения интенсивности рассеяния в области самых малых углов (соответствующей объектам максимальных размеров) свидетельствует о том, что формирование частиц оптического уровня ( $\geq 100$  нм) происходит скачкообразно. Действительно, минимальный размер частиц, регистрируемых при гидролизе  $Ti(OR)_4$  ( $R = Et, Bu$ ) методами лазерного рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии составляет приблизительно 200 нм [9–10, 18].

Таким образом, продукты гидролиза  $Ti(OBu)_4$  представляют собой сложные многоуровневые системы, содержащие структурные элементы различного пространственного строения с широкой вариацией характерных линейных размеров. Образование подобных элементов обусловлено одновременным протеканием замещения алкоксильной группы на гидроксильную и конденсации продукта замещения [26]. Эдельсон и Глейзер [27] с помощью электронной микроскопии высокого разрешения также показали, что внешне однородные сферические частицы размером 200 нм, образующиеся при гидролизе разбавленных растворов  $Ti(OEt)_4$ , на самом деле состоят из структурных единиц с размерами всего лишь 6–10 нм.

Изменение условий проведения гидролиза позволяет регулировать скорость формирования твердой фазы и обуславливает наблюдаемое

многообразии морфологии продуктов. При невысоких скоростях (малые концентрации реагентов) характерно образование небольшого количества достаточно крупных и плотных частиц коллоидных размеров и начало формирования УДЧ. В условиях быстрого гидролиза (высокие концентрации реагентов) образование УДЧ становится доминирующим процессом.

В качестве УДЧ могут выступать, например, циклические или координационно упорядоченные (кристаллоподобные) наночастицы, в частности ассоциаты оксобутилата титана, обеспечивающие однородность размеров огромного числа сверхмалых структурных элементов. По аналогии с известными олигомерными молекулами первого продукта гидролиза изопропилата титана [7, 8] и принимая во внимание определенный препаративно состав продукта гидролиза  $TiO_{1.5}(OBu)$  [18], мы предполагаем следующее строение УДЧ (рис. 7).

Молекула состоит из шести 6-координационных и шести 5-координационных атомов титана, связанных между собой 12  $\mu_3-O^{2-}$  и 6  $\mu_2-O^{2-}$  лигандами; все 12  $OBu$ -групп являются концевыми.

Уточнение структуры ассоциата было проведено методом молекулярного моделирования в рамках программного комплекса HyperChem® (версия 5.01) фирмы Hypercube, Inc. Средний диаметр рассчитанной модельной структуры ассоциата составляет 1.6 нм.

Взаимодействие УДЧ между собой (конденсация) может легко приводить к образованию достаточно регулярных периодических структур с периодом, близким к размеру исходной УДЧ, т.е. порядка 1.6 нм, как это наблюдается в эксперименте.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

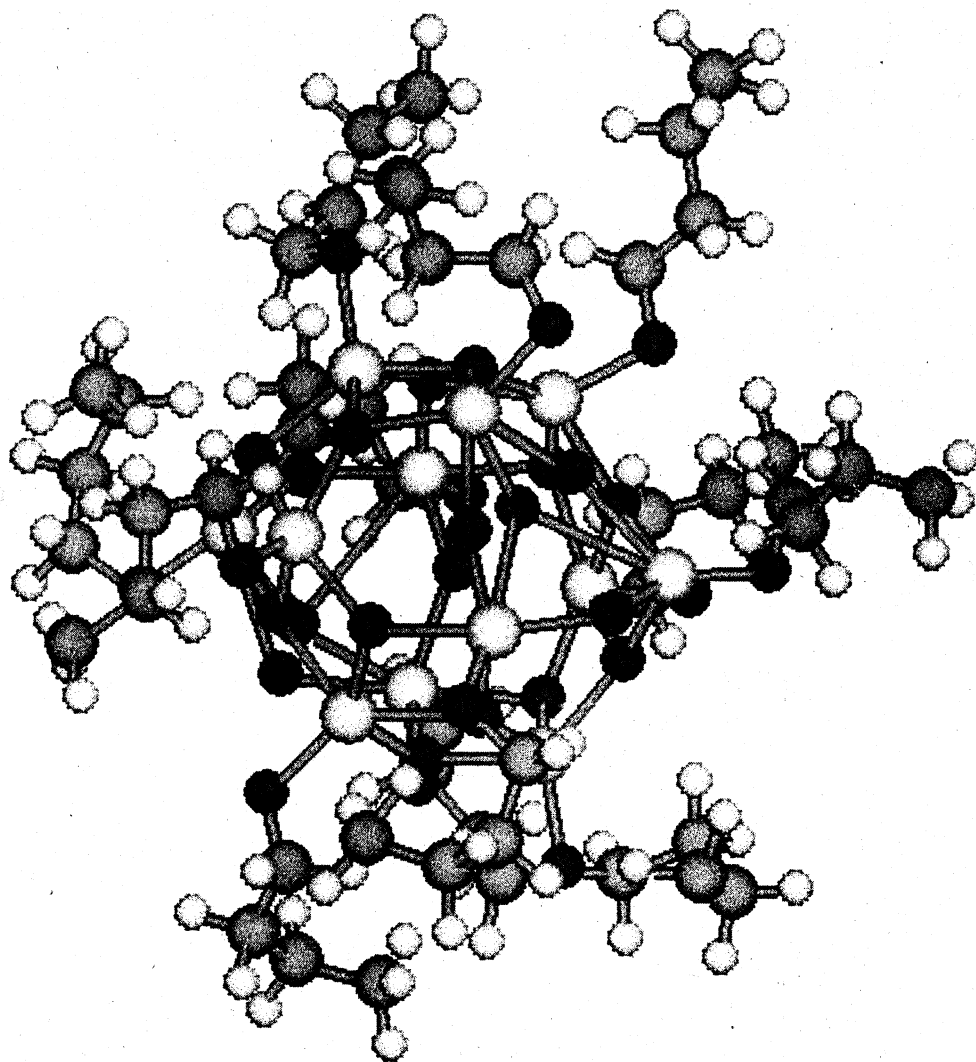


Рис. 7. Структурная пространственная модель гипотетической УДЧ, являющейся продуктом гидролиза  $Ti(OBu)_4$ . Диаметр УДЧ равен 1.6 нм.

1) Продукты гидролиза  $Ti(OBu)_4$  представляют собой многоуровневые системы, структурным элементом которых является сложная олигомерная молекула оксобутилата титана – ультрадисперсная частица (УДЧ).

2) Условия проведения гидролиза  $Ti(OBu)_4$ , в частности концентрация и соотношение реагентов, определяют характер дальнейшей конденсации УДЧ, что объясняет многообразие морфологических форм твердой фазы: а) гидролиз разбавленных растворов приводит к формированию монодисперсных частиц с низкой удельной поверхностью; б) при гидролизе концентрированных растворов и больших значениях  $h$  образуются “ажурные” полидисперсные осадки с высокоразвитой поверхностью.

3) Во времени в процессе формирования твердой фазы происходит постепенное ее уплотнение за счет заполнения объема продуктами конденсации УДЧ.

Авторы благодарят М.А. Фадеева за проведение расчетов по уточнению структуры ассоциата. Авторы также выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку настоящей работы (коды проектов 96-03-33528 и 96-03-33553).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brinker J.C., Scherer G.W.* Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego: Acad. Press, 1990.
2. *Livage J., Henry M., Sanchez C.* // *Progr. Solid State Chem.* 1988. V. 18. № 4. P. 259.
3. *Livage J., Henry M., Jolivet J.P. et al.* // *J. Mater. Educ.* 1991. V. 13. № 3. P. 233.
4. *Barringer E.A., Bowen H.K.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1982. V. 65. P. C-199.
5. *Barringer E.A., Bowen H.K.* // *Langmuir.* 1985. № 1. P. 414.
6. *Jean J.H., Ring T.A.* // *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 1986. V. 65. № 12. P. 1574.
7. *Day V.W., Eberspacher T.A., Klemperer W.G. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1993. V. 115. № 18. P. 8469.
8. *Day V.W., Eberspacher T.A., Chen Y. et al.* // *Inorganica Chimica Acta.* 1995. V. 229. P. 391.
9. *Jean J.H., Ring T.A.* // *Langmuir.* 1986. № 2. P. 251.
10. *Diaz-Guemes M.I., Gonzalez Carreno T., Serna C.J.* // *J. Mater. Sci. Letters.* 1988. V. 7. № 6. P. 671.
11. *Hartel R.W., Berglund K.A.* // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1986. V. 73. P. 633.
12. *Berglund K.A., Przybocki C.L., Giannelis E.P.* Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics. N.Y.: Wiley, 1988. P. 807–818.
13. *Boyd T.* // *J. Polymer Sci.* 1951. V. 7. № 6. P. 591.
14. *Winter G.* // *J. Oil and Colour Chemists.* 1953. V. 36. № 402. P. 689.
15. *Kallala M., Sanchez C., Cabane B.* // *Phys. Rev. E.* 1993. V. 48. № 5. P. 3692.
16. *Голубко Н.В., Яновская М.И., Ромм И.П.* // *Журн. физ. химии.* 1997. Т. 71. № 10. С. 1747.
17. *Голубко Н.В., Яновская М.И., Ромм И.П.* // *Там же.* 1998. Т. 72. № 6. С. 1023.
18. *Голубко Н.В., Яновская М.И., Прутченко С.Г., Оболонкова Е.С.* // *Неорган. материалы.* 1998. Т. 34. № 9. С. 1115.
19. *Kovsman E.P., Andruseva S.I., Solovjeva L.I. et al.* // *J. Sol-Gel Sci. and Techn.* 1994. V. 2. № 1–3. P. 61.
20. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. С. 280.
21. *Guinier A.* // *Ann. Phys.* 1939. V. 12. P. 161.
22. *Martin J.E., Hurd A.J.* // *J. Appl. Cryst.* 1987. V. 20. P. 61.
23. *Porod G.* // *Kolloid Z.* 1952. B. 125. S. 51, 109.
24. *Beaucage G.* // *J. Appl. Cryst.* 1995. V. 28. P. 717.
25. *Beaucage G.* // *Ibid.* 1996. V. 29. P. 134.
26. *Harris M.T., Singhal A., Look J.L. et al.* // *J. Sol-Gel Sci. and Techn.* 1996. V. 8. № 1–3. P. 41.
27. *Edelson L.H., Glaeser A.M.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1988. V. 71. № 4. P. 225.

## СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР

УДК 541.87

### О ВОЗМОЖНОСТЯХ ИССЛЕДОВАНИЯ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ ЯМР С ИМПУЛЬСНЫМ ГРАДИЕНТОМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

© 1999 г. Е. Н. Васина\*, В. Д. Скирда\*, В. И. Волков\*\*,  
А. Н. Нечаев\*\*\*, Б. В. Мчедlishvili\*\*\*

\*Казанский государственный университет

\*\*Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

\*\*\*Российская академия наук, Институт кристаллографии, Москва

Трансляционная диффузия молекул воды в системе вода–полиэтилентерефталатная трековая мембрана исследована методом ядерного магнитного резонанса с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР ИГМП) при различных ориентациях вектора магнитного поля к поверхности мембраны. В длинновременном режиме диффузии экспериментально обнаружен эффект “диффузионной дифракции”. Зависимость формы диффузионных затуханий от времени диффузии в режиме промежуточных времен обсужден с позиции существования молекулярного обмена для жидкости, находящейся в каналах пор и в пространстве между соседними мембранными пленками. Получены функции распределения времен жизни молекул воды внутри пор и в пространствах между соседними мембранными пленками и оценены соответствующие средние времена жизни. Продемонстрированы возможности метода в определении геометрических характеристик структуры пор.

Метод ядерного магнитного резонанса с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР ИГМП) широко используется в исследованиях трансляционной диффузии молекул жидкостей в пористых средах со случайной [1, 2] и с контролируемой [3, 4] структурой. Достаточно информативными оказываются исследования при варьировании времени диффузии. В результате удается получить информацию о связности пор и их линейных размеров [1, 2]. В связи со сложностью структуры природных объектов актуальны теоретические [5, 6] и экспериментальные работы [4, 7] по исследованию диффузии жидкостей в модельных пористых средах.

В качестве одного из вариантов модельных объектов с заданной пористой структурой могут быть использованы трековые мембраны [8–10], представляющие собой тонкие полимерные пленки с заданной структурой пор. Получают трековые мембраны путем облучения полимерных пленок ускоренными ионами с последующим протравливанием треков. Диаметр пор может изменяться от нескольких нанометров до десятков микрометров. Исследования самодиффузии жидкости методом ЯМР в трековых мембранах уже были проведены в работах [9, 10]. В [10] исследуемый образец представлял собой пачку параллельно сложенных пленок трековой мембраны, насыщеных глицерином. Регистрировались диффузионные затухания для двух направлений наблюдения: параллельно и перпендикулярно каналам

пор. В первом случае наблюдалась свободная диффузия, а результаты для второго случая трактовались с позиции ограниченной диффузии внутри канала поры.

В данной работе представлены результаты исследований методом ЯМР ИГМП трансляционной диффузии молекул воды в системе из пленок полиэтилентерефталатной (лавсановой) трековой мембраны.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Материал и приготовление образца.* Материалом для приготовления образца служила мембранная пленка толщиной 10 мкм с порами диаметром ~0.9 мкм (данные электронной микроскопии). Пористость пленки 3–6%, угловое распределение каналов пор от нормали к поверхности пленки в пределах  $\pm 30^\circ$ . По данным [8], форма пор трековых мембран с диаметрами более, чем 0.1 мкм, цилиндрическая.

Образец готовился следующим образом. Пачку примерно из 200 прямоугольных параллельно сложенных мембранных пленок размером  $4 \times 8$  мм насыщали в объеме дистиллированной воды периодической дегазацией и заполнением порового пространства водой. После насыщения пачка спрессовывалась под давлением ~1 атм для минимизации и фиксации расстояния между пленками и в таком состоянии помещалась в стеклянную ампулу с внутренним диаметром 5 мм, которая за-

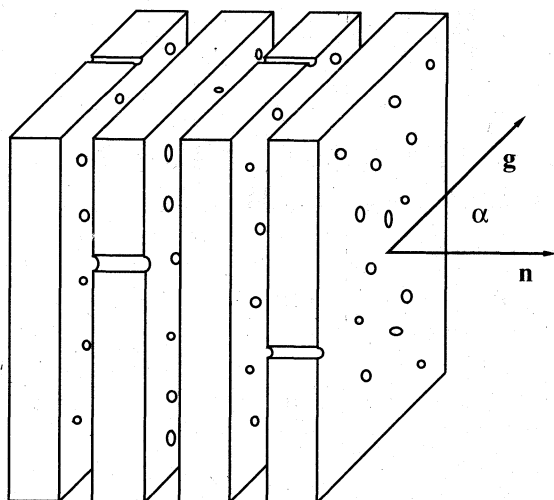


Рис. 1. Схематическое изображение объекта исследования:  $g$  – вектор градиента магнитного поля,  $n$  – нормаль к поверхности пленки.

тем запаивалась. Конечная степень насыщения составляла 11.0 мас. %.

Строгая фиксация системы в ампуле позволила путем вращения ампулы в датчике ЯМР изменять угол  $\alpha$  (рис. 1) между направлением градиента магнитного поля  $g$  и нормалью к поверхностям пленок.

**Методические аспекты эксперимента.** Исследования трансляционной диффузии молекул воды в системе проводились на частоте резонанса  $^1\text{H}$ , равной 64 МГц, с использованием последовательности стимулированного спинового эха [11, 12]. Максимальная величина импульсного градиента магнитного поля составляла 200 Тл/м. Диффузионные затухания (ДЗ) измерялись как функция квадрата амплитуды импульсного градиента магнитного поля в интервале времен диффузии от 3 до 60 мс. Температура образца поддерживалась при  $+30^\circ\text{C}$ . Погрешность измерений не превышала 5–10%.

Первичную информацию о диффузионном процессе в методе ЯМР с градиентом магнитного поля получали из анализа диффузионного затухания  $A(\bar{q}, t)$  – зависимости амплитуды сигнала спигового эха от параметров градиента магнитного поля и времени  $t$ . Величина  $\bar{q} = (2\pi)^{-1}\gamma\delta\bar{g}$ , где  $\gamma$  – гиромагнитное отношение резонирующих ядер, непосредственно связана с амплитудой  $g$  и длительностью  $\delta$  импульсов градиента и является аналогом волнового вектора в методах нейтронного рассеяния [11]. Диффузионное затухание  $A(\bar{q}, t)$  может быть представлено динамической корреляционной функцией Ван-Хова

$$A(q, t) = \iint \rho(r) P_s(r; r', t) \times \exp(i2\pi q(r' - r)) dr dr', \quad (1)$$

где  $\rho(r)$  – начальная плотность спинов,  $P_s(r; r', t)$  – плотность условной вероятности или “пропагатор” обнаружения спина при радиус-векторе  $r'$  в момент времени  $t$ , если в начальный момент времени спин находился в точке с радиус-вектором  $r$ . Для свободной диффузии  $P_s(r; r', t)$  имеет вид функции Гаусса

$$P_s(\bar{r}, \bar{r}', t) = \frac{1}{(4\pi D_s t)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{|\bar{r}' - \bar{r}|^2}{4D_s t}\right\}, \quad (1a)$$

со среднеквадратичным смещением  $\langle [|\bar{r}'(t) - \bar{r}(0)|^2] = 6D_s t$  и параметром  $D_s$  – коэффициентом самодиффузии молекул.

Для системы, характеризующейся одним коэффициентом самодиффузии, или однофазной с точки зрения ЯМР-диффузии, диффузионное затухание для последовательности стимулированного спигового эха при  $\delta g \gg \tau g_0$  ( $g_0$  – величина постоянного градиента магнитного поля) записывается в виде

$$A(2\tau, \tau_1, g^2) = A(2\tau, \tau_1, 0) \langle \exp(i\gamma g \delta (r' - r)) \rangle, \quad (2)$$

где  $\tau$  и  $\tau_1$  – временные интервалы между первым и вторым и вторым и третьим  $90^\circ$  радиочастотными (р/ч)-импульсами соответственно; скобки  $\langle \dots \rangle$  обозначают усреднение по спиновому ансамблю. Для случая экспоненциальной релаксации  $A(2\tau, \tau_1, 0) = (A(0)/2) \exp(-2\tau/T_2 - \tau_1/T_1)$ , где  $A(0)$  – начальная амплитуда сигнала после первого  $90^\circ$  р/ч-импульса;  $T_2$  – время спин-спиновой релаксации;  $T_1$  – время спин-решеточной релаксации. Время  $t$  в (1) называется временем диффузии и с временными параметрами эксперимента связано соотношением  $t = (\Delta - \delta/3)$ , где  $\Delta$  – интервал между импульсами градиента. Для систем, характеризующихся набором коэффициентов самодиффузии (многофазных с точки зрения ЯМР-диффузии), при условии выполнения (1a) для каждой из фаз ДЗ может быть представлено суммой экспоненциальных составляющих

$$A(g^2) = \sum_i^N p_i' \exp(-\gamma^2 \delta^2 g^2 D_{si} t), \quad (3)$$

причем для кажущихся населенностей  $p_i'$  справедливо выражение  $p_i' = p_i \exp(-2\tau/T_{2i} - \tau_1/T_{1i}) / \sum_i p_i \exp(-2\tau/T_{2i} - \tau_1/T_{1i})$ , где  $p_i$  – истинная населенность (доля) резонирующих ядер, характеризующихся параметрами  $T_{2i}$ ,  $T_{1i}$  и коэффициентами самодиффузии  $D_{si}$ .

Достоверная информация о зависимости характеристик трансляционной динамики молекул от времени диффузии может быть получена при использовании специальной пятиимпульсной по-

следовательности [12], позволяющей варьировать время диффузии при постоянных временных параметрах  $\tau$  и  $\tau_1$  для ЯМР-релаксации.

В пористых системах вследствие ограничений со стороны поверхности пор на диффузию жидкости "пропагатор" отличается от (1а). Тем не менее, как показано в [11], начальный участок диффузионного затухания ( $g \rightarrow 0$ ) достаточно легко интерпретируется и определяется величиной среднеквадратичного смещения молекул при любом виде  $P_s(r; r', t)$ . Это дает возможность ввести эффективный коэффициент самодиффузии  $D^* = \langle [\bar{r}(t) - \bar{r}(0)]^2 \rangle / 6t$ , который в эксперименте определяется из наклона касательной к начальному участку ( $g \rightarrow 0$ ) диффузионного затухания [11, 12].

Рассмотрим более подробно ситуацию со связанными и несвязанными (изолированными) периодическими порами. Впервые строго задача с системой изолированных пор была рассмотрена Стейскалом и Таннером [13]. Для модели равноудаленных на расстояние  $a$  параллельных плоскостей при направлении вектора градиента магнитного поля вдоль нормали к ним выражение для диффузионного затухания имеет следующий вид:

$$A(q, t) = \frac{2(1 - \cos(2\pi qa))}{(2\pi qa)^2} + 4(2\pi qa)^2 \times \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-Dt\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2\right) \frac{1 - (-1)^n \cos(2\pi qa)}{((2\pi qa)^2 - (n\pi)^2)^2}. \quad (4)$$

Выражение (4) справедливо для любых времен диффузии. Подобные же выражения получены для пор в виде цилиндров и сфер [13]. Вид ДЗ, рассчитанных по соотношению (4) для разных  $t$ , показан на рис. 2.

Поведение диффузионного затухания жидкости в проницаемой периодической пористой системе хорошо исследовано [4] только для длинновременного режима. Для модельной системы, представленной цепочкой прямоугольных пор и соединяющих их каналов одинакового размера, форма ДЗ записывается в виде

$$A(q, t) = |S_0(q)|^2 F(q, t), \quad (5)$$

где  $S_0(q) = \int \rho(\bar{r}) \exp(i2\pi \bar{q}\bar{r}) d\bar{r}$  – структурный фактор пор;  $F(q, t) = \exp(-(4D_e t/b^2) \sin^2(qb))$  – фактор, описывающий самодиффузию между порами;  $D_e$  – коэффициент связности пор, который в данном случае зависит от размера соединительных каналов;  $b$  – период пористой системы. Величина  $b$  определяется суммой линейного размера одной поры и одного соединения в направлении приложенного градиента магнитного поля. Выражение (5) предсказывает появление биений на ДЗ с периодом  $qb$  – эффект "диффузионной дифракции".

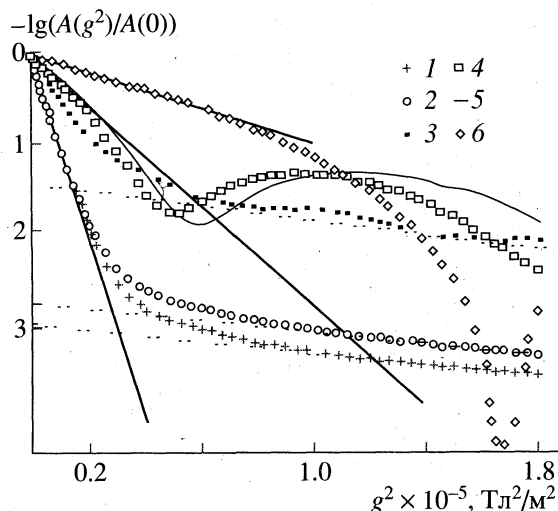


Рис. 2. Диффузионные затухания, рассчитанные по выражению (4):  $i\delta^2 = 12 \times 10^{-13} \text{ с}^3$ ,  $a = 9 \times 10^{-5} \text{ м}$ ,  $D = 2.7 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $t = 0.3 \text{ мс}$  (1),  $0.9 \text{ мс}$  (2),  $0.3 \text{ с}$  (3),  $0.9 \text{ с}$  (4),  $1 \text{ с}$  (5),  $3 \text{ с}$  (6).

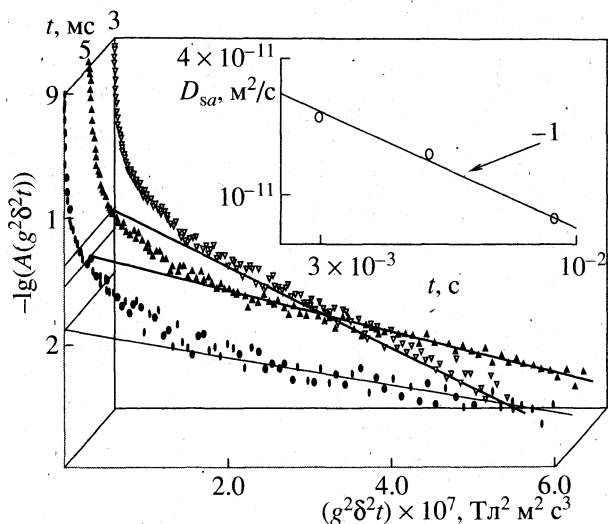
Пунктирные линии – наклоны конечных участков ДЗ, сплошные прямые – наклоны начальных участков ДЗ.

Таким образом, форма ДЗ может оказаться существенно неэкспоненциальной, как в случае многофазных систем, так и в системах с ограниченной геометрией. В связи с этим, при исследованиях самодиффузии в сложных молекулярных объектах одной из главных является проблема корректного анализа экспериментальных данных.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Ориентация образца  $\alpha = 90^\circ$ .** На рис. 3 представлены ДЗ, полученные для системы мембранных пленок при ориентации, соответствующей  $\alpha = 90^\circ$  (см. рис. 1). Они существенно неэкспоненциальны, причем видна зависимость от времени диффузии. Применение пятиимпульсной [12] последовательности стимулированного эха дает такие же результаты. Следовательно, полученные зависимости ДЗ от времени диффузии являются отражением особенностей процесса самодиффузии. Сравним экспериментальные данные с расчетными кривыми рис. 2. На первый взгляд, вполне удовлетворительное сходство эксперимента наблюдается с кривыми 1, 2 (рис. 2), рассчитанными по соотношению (4) для коротковременного режима: среднеквадратичные смещения меньше размера пор. Однако мы должны обратить внимание на одну важную деталь: в расчетных ДЗ наклон конечных участков (пунктирные линии) не зависит от времени диффузии, а относительная доля сигнала, характеризующаяся таким наклоном, растет с увеличением времени диффузии. Это не соответствует экспериментальным





**Рис. 3.** Экспериментальные ДЗ, полученные при временах диффузии 3, 5 и 9 мс, в координатах  $A(g^2 \delta^2 t)$  при условии  $t \delta^2 = \text{const}$ . Сплошными линиями показаны наклоны конечных участков ДЗ. На вставке показана зависимость коэффициентов самодиффузии, вычисленных из наклонов конечных компонент ДЗ, от времени диффузии.

ДЗ, имеющим более сложный характер зависимости от времени: наклон конечных участков экспериментальных ДЗ (сплошные линии) и их относительная доля уменьшаются с ростом  $t$ . Расчетные кривые ДЗ для больших времен диффузии (рис. 2, кривые 4–6) показывают увеличивающуюся с ростом  $t$  тенденцию к проявлению биений. При этом начальный наклон ДЗ явно зависит от времени диффузии: уменьшается с ростом  $t$ . Если определить из начального участка ( $g \rightarrow 0$ ) значение эффективного коэффициента самодиффузии, то для него при больших  $t$  выполняется условие  $D^* \propto t^{-1}$ . В то же время, экспериментальные данные (рис. 3) зависимости начального наклона от времени диффузии не проявляют, хотя такая зависимость наблюдается для конечных участков ДЗ.

Таким образом, возможность трактовать неэкспоненциальные экспериментальные кривые ДЗ с позиции однофазной системы с негауссовым видом “пропагатора”, как это делалось в [10], не представляется очевидной. В связи с этим обратим внимание еще на одно обстоятельство. В пределах изменения нормированной амплитуды сигнала от 1 до примерно 0.1 (динамический диапазон – один десятичный порядок) форму расчетных кривых, представленных на рис. 2, трудно отличить от экспоненциальной (сплошные прямые линии). Этот факт позволяет сделать следующее заключение: ДЗ многофазной системы в экспериментальных исследованиях может быть описано простым выражением типа (3), в котором компонен-

ты сигнала, характеризующиеся негауссовым “пропагатором”, представляются приближенно в виде экспонент со значениями  $D_{si} = D_{si}^*(t)$ . Естественно, такое представление будет оправдано только в том случае, когда в исследуемом ДЗ динамический диапазон изменения сигнала от компонент, характеризующихся сложным видом пропагатора, не превышает, с учетом вышесказанного, одного десятичного порядка.

Попытаемся проанализировать экспериментальные данные с этих позиций. Формальное использование для анализа формы экспериментальных ДЗ выражения типа (3) показывает, что в этом случае требуется введение не менее пяти экспоненциальных составляющих с сильно различающимися значениями коэффициентов самодиффузии  $D_{si}$  и населенностей  $p_i$ . В силу большой неоднозначности в определении промежуточных значений  $D_{si}$  и соответствующих им населенностей имеет смысл [12] анализировать поведение компонент только с крайними (минимальным и максимальным) значениями  $D_{si}$ . Для определенности обозначим их как  $D_{sa}$  и  $D_{sb}$  соответственно. Результаты такого анализа показывают: примерно 60% ( $p_b \approx 0.6$ ) сигнала описывается значением  $D_{sb} \approx 2.7 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ , независящим в пределах точности эксперимента от времени диффузии и равным коэффициенту самодиффузии молекул воды в объеме при температуре  $+30^\circ\text{C}$ . В то же время значение  $D_{sa}$  и его количественная доля ( $p_a$ ) зависят от времени диффузии и при  $t = 3 \times 10^{-3} \text{ с}$  составляют  $D_{sa} = 2.3 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $p_a \approx 0.04$ , а уже при  $t = 9 \times 10^{-3} \text{ с}$  уменьшаются примерно до величин  $D_{sa} = 0.8 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $p_a \approx 0.013$ . Зависимость  $D_{sa}$  от времени диффузии показана на вставке рис. 3. Видно, что хорошо выполняется условие  $D_{sa} \propto t^{-1}$ , что соответствует режиму полностью ограниченной диффузии.

Наличие компоненты, соответствующей фактически свободной диффузии молекул воды, представляется вполне понятным результатом. Она может относиться к молекулам, находящимся в зазоре между соприкасающимися поверхностями мембранных пленок. В качестве другой, очевидной, компоненты жидкости могут выступать молекулы воды внутри каналов пор. Для них должны проявляться эффекты ограничений со стороны поверхности каналов, поскольку последние ориентированы преимущественно перпендикулярно к направлению градиента магнитного поля.

Описанные выше результаты позволяют сделать следующее предположение. По всей видимости, в качестве найденных из экспериментальных ДЗ значений  $D_{sa}$  следует понимать эффективный коэффициент самодиффузии ( $D^*$ ) молекул в поре. Тот факт, что значения  $D_{sa} \propto t^{-1}$  (см. вставку на рис. 3), означает выполнение режима полностью

ограниченной диффузии. Это нетрудно подтвердить расчетами. Действительно, при временах диффузии  $\sim 10^{-3}$  с и выше среднеквадратичные смещения молекул воды при комнатной температуре составляют более 4 мкм, что значительно больше диаметра пор (0.9 мкм). Как видно из рис. 3, динамический диапазон изменения сигнала для компоненты, описываемой значением  $D_{sa}$ , невелик и, в любом случае, не превышает одного десятичного порядка. Это оправдывает применение соотношения (3) для приближенного описания экспериментальных форм ДЗ.

Таким образом, ДЗ молекул воды при  $\alpha = 90^\circ$  следует рассматривать, прежде всего, как сумму двух основных компонент ("фаз"): одна характеризуется неограниченной самодиффузией вдоль пленки для молекул, находящихся в зазорах между поверхностями мембранных пленок, а другая – ограниченной самодиффузией молекул внутри каналов пленки. Последнее подтверждается и тем, что величина диаметра каналов пор, рассчитанная из данных  $D_{sa}(t)$  (рис. 3) по соотношению  $\langle r^2 \rangle = 10D_{sa}t$  [11, 14], оказалась порядка  $0.9 \pm 0.1$  мкм и совпадает с исходными данными о размере пор в трековой мембране.

Неясным остается происхождение компонент с промежуточными между  $D_{sa}$  и  $D_{sb}$  значениями коэффициентов самодиффузии. Несмотря на то, что сами значения промежуточных коэффициентов (так же, как и их количество) определить сложно, общая относительная доля этих компонент достаточно велика:  $1 - (p_a + p_b) \approx 0.35$ . Существуют две независимые причины, объясняющие наличие промежуточных компонент в ДЗ. Первая обусловлена разбросом угла между направлением оси цилиндрических каналов и нормалью к поверхности пленки, составляющим по данным электронной микроскопии  $\sim 30^\circ$ . Нетрудно показать, что при больших временах диффузии зависимость типа  $D_{sa} \propto t^{-1}$  будет выполняться только для тех каналов, которые ориентированы строго перпендикулярно к направлению градиента магнитного поля. Если отклонение от этого условия характеризовать углом  $\beta$ , то для остальных каналов значение коэффициентов самодиффузии приближенно запишется в виде:  $D_{si}(\beta) \approx D_{sa}(t)\cos^2(\beta) + D_{sb}\sin^2(\beta)$ . Другая причина регистрируемых промежуточных  $D_{si}$  связана с очевидной возможностью молекулярного обмена между каналами пор и областью свободной диффузии вдоль поверхности пленок. Именно этот механизм способен объяснить наблюдаемую в эксперименте зависимость  $p_b$  от времени диффузии.

Предложенная в [12] методика позволяет из экспериментальной зависимости населенности фазы с наименьшим коэффициентом самодиффузии извлекать функцию распределения времен жизни молекул в этой фазе, и оценивать среднее время

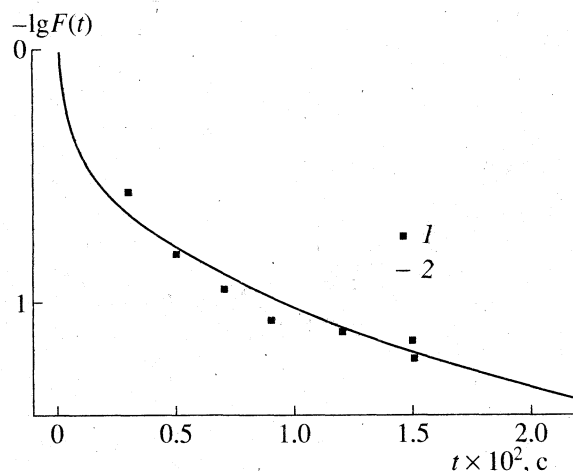


Рис. 4. Функции распределения  $F(t)$  времен жизни молекул в поре: 1 – полученная из анализа экспериментальных данных  $p_a(t)$  по выражению (6) при  $p_a(0) = 0.12$ , 2 – рассчитанная по (7) при значениях  $D = 2.7 \times 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с и  $A = 10^{-5}$  м.

жизни в ней. В [2] этот подход был распространен на случай, когда коэффициенты самодиффузии в фазах являются функциями времени диффузии. Общее выражение для вероятности пребывания молекулы в рассматриваемой фазе в течение времени  $t$  записывается в виде  $p_a(0)(1 - \int_0^t F(t') dt') = p_a(t)$ , где  $F(t')$  – искомая функция распределения времен жизни в фазе, или плотность вероятности для молекулы покинуть данную фазу хотя бы один раз в течение времени  $t$ , а  $p_a(0) = \lim_{t \rightarrow 0} p_a(t)$ .

Таким образом, из экспериментальной зависимости  $p_a(t)$  можно получить вид функции

$$F(t) = -\frac{1}{p_a(0)} \frac{dp_a(t)}{dt} \quad (6)$$

Результат такого анализа зависимости  $p_a(t)$  для наших экспериментальных данных показан на рис. 4. Для сравнения на этом же рисунке (сплошная кривая) представлена функция распределения времен жизни  $F(t)$  молекулы воды в поре, рассчитанная по соотношению

$$F(t) = \frac{1}{(2\pi Dt^3)^{1/2}} \times \left( 2DtA^{-1} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{A^2}{2Dt}\right) \right] - A \exp\left(-\frac{A^2}{2Dt}\right) \right) \quad (7)$$

Это выражение получено в [15] при решении одномерной задачи о первом достижении границ для случая, когда достижение границ осуществляется диффузионным способом. Расчет проведен при  $D = 2.7 \times 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с и  $A = 10^{-5}$  м. Эти значения соответствуют коэффициенту самодиффузии мо-

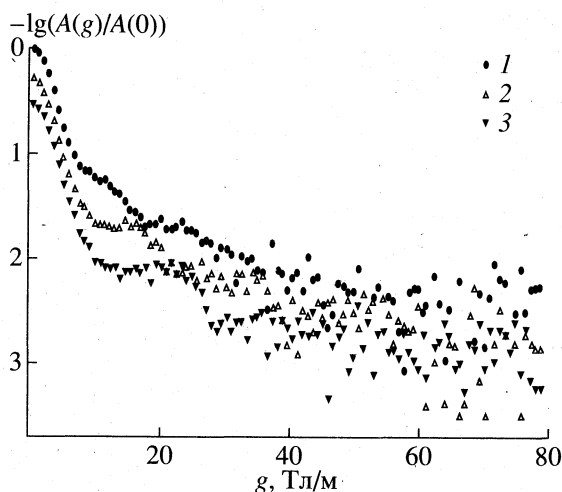


Рис. 5. Диффузионные затухания в координатах  $A(g)/A(0)$  при  $\alpha = 0^\circ$ , (1)  $t = 15$  мс,  $\delta = 0.22$  мс, (2)  $t = 30$  мс,  $\delta = 0.15$  мс, (3)  $t = 60$  мс,  $\delta = 0.11$  мс. Для удобства сравнения кривые смещены по оси ординат.

лекул объемной воды при температуре экспериментов и толщине исследованной мембранной пленки (длине канала поры). Рисунок 4 демонстрирует прекрасное совпадение экспериментальных данных с функцией распределения времен жизни молекул в канале поры  $F(t)$ , рассчитанной теоретически. Среднее время  $\bar{t}_p$  нахождения молекул воды в каналах пор, стандартно определяемое как  $\bar{t}_p = \int_0^\infty tF(t)dt$ , оказалось при этом равным  $5 \pm 0.5$  мс.

**Ориентация образца  $\alpha = 0^\circ$ .** В условиях, когда градиент магнитного поля направлен перпендикулярно к поверхности мембранных пленок ( $\alpha = 0^\circ$ ), формы ДЗ, измеренные в диапазоне времен диффузии от 3 до 10 мс, имели вид, подобный представленным на рис. 3 для  $\alpha = 90^\circ$ . Так же, как и в рассмотренном выше случае, конечные участки кривых характеризовались коэффициентом самодиффузии, зависящим от времени диффузии по типу  $D_{sa} \propto t^{-1}$ . Соответствующая населенность  $p_a$  также характеризовалась зависимостью от времени диффузии (уменьшалась с ростом  $t$ ), хотя абсолютные значения оказались примерно в два раза меньшими по сравнению с данными для  $\alpha = 90^\circ$ . Используя логику рассуждений, аналогичную вышеприведенной, из анализа зависимостей  $D_{sa}(t)$  и  $p_a(t)$  были получены следующие выводы. В указанном диапазоне времен диффузии (до 10 мс) форма ДЗ удовлетворяет признакам двухфазной системы. Одна из фаз характеризуется свободной диффузией и соответствует молекулам воды, находящимся внутри каналов пор. Другая удовлетворяет признакам полностью ограниченной самодиффузии и связана с молекулами, находящимися между поверхностями соседних пленок, т.е.

по сравнению с выше рассмотренным случаем произошла "инверсия" качественного состояния фаз.

Оценка по данным  $D_{sa}(t)$  толщины слоя жидкости, заключенной между поверхностями пленок, составила величину  $0.5 \pm 0.1$  мкм. Наблюдаемая зависимость  $p_a(t)$  свидетельствует о наличии молекулярного (диффузионного) обмена между названными фазами, что находится в полном соответствии с аналогичным выводом по исследованиям при  $\alpha = 90^\circ$ . Среднее время жизни  $\bar{t}_b$  молекул воды между мембранными пленками, оцененное из анализа зависимости  $p_a(t)$ , составило 3–4 мс. Заметим, что для объекта, представляющего собой стопку из одинаковых мембранных пленок, сумма времен  $\bar{t}_b$  и  $\bar{t}_p$  по смыслу может трактоваться как среднее время нахождения молекул жидкости в пределах одного слоя пленки. Другими словами, при временах  $t > (\bar{t}_p + \bar{t}_b)$  для ориентации  $\alpha = 0^\circ$  можно ожидать качественного изменения ситуации.

Для периодических пористых систем, как было сказано выше, характерно явление диффузионной дифракции. Когерентные пики на ДЗ появляются и наиболее отчетливы при временах  $t$ , за которые молекулы проходят расстояние, сравнимое с периодом пространства  $b$ . В нашем случае проникаемая периодическая структура ограниченной образована параллельно сложенными мембранными пленками. Следовательно, при  $t$  больше 10 мс на ДЗ следует ожидать появления характерных когерентных пиков.

На рис. 5 представлены ДЗ, полученные при временах диффузии от 15 до 60 мс, на которых, действительно, достаточно отчетливо видны характерные биения. Вычисленное из формы ДЗ значение  $b$ , как обратная величина волнового вектора в точке максимума (см. выражение (5)), оказалось равным  $10.6 \pm 0.2$  мкм и соответствует сумме толщины одной пленки и среднего расстояния между соседними пленками.

Таким образом, все полученные экспериментальные данные непротиворечиво описываются в рамках представлений о многофазности (с точки зрения ЯМР) исследованной системы. Особенностью выделенных двух фаз является различие не в трансляционной подвижности молекул диффузанта, а в геометрических характеристиках ограничений, обусловленных структурой пористого пространства. Трудности, связанные с негауссовой формой "пропагатора" для диффузии внутри пор могут быть сведены к минимуму, если динамический диапазон изменения амплитуды сигнала для соответствующих компонент ДЗ не превышает одного десятичного порядка. В пределе больших времен диффузии в условиях  $\alpha = 0^\circ$  эксперимен-

тальные ДЗ описываются в рамках монофазной системы пор с периодической структурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32668а) и INTAS (грант 96-1177).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов А.В., Хозина Е.В., Хозин В.Г. // Хим. физика. 1993. Т. 12. № 11. С. 1591.
2. Valiullin R.R., Skirda V.D., Stapf S., Kimmich R. // Phys. Rev. E. 1997. V. 55. № 3. P. 2664.
3. Sen P.N., Schwartz L.M., Mitra P.P. // Magn. Reson. Imaging. 1994. V. 12. № 2. P. 227.
4. Callaghan P.T., Coy A., Halpin T.P. et al. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 1. P. 651.
5. Baliniv B., Jonson B., Linse P. et al. // J. Magn. Reson. A. 1993. V. 104. P. 17.
6. Sen P.N., Hurlimann M.D. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 7. P. 5423.
7. Callaghan P.T. // Magn. Reson. Imaging. 1996. V. 14. № s.7/8. P. 701.
8. Мчедlishvili Б.В., Флеров Г.Н. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. 32. № 6. С. 641.
9. Волков В.И., Нечаев А.Н., Мчедlishvili Б.В., Васина Е.Н. // Тез. докл. Всерос. конф. "Структура и динамика молекулярных систем". Йошкар-Ола, 1996. Т. 1. С. 190.
10. Fujara F., Ilyina E., Nienstaedt H. et al. // Magn. Res. Imaging. 1994. V. 12. № 2. P. 245.
11. Maklakov A.I., Skirda V.D., Fatkullin N.F. Encyclopedia of Fluid Mechanics. Houston: Gulf-Publishing Co., 1990. Chap. 22. P. 705.
12. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд. КГУ, 1987. С. 224.
13. Tanner J.E., Stejskal E.O. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 1768.
14. Fleischer G., Skirda V.D., Werner A. // Eur. Biophys. J. 1990. V. 19. P. 1.
15. Darling D.A., Siegert A.J. // Ann. Math. Statist. 1953. V. 24. № 4. P. 624.

## СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР

УДК 539.194

### ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК SnO<sub>2</sub> И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С Pd ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 1999 г. Ф. Х. Чибирова, Э. Е. Гутман

Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

Проведены мессбауэровские исследования фазового строения тонких (порядка 500 Å) пленок оксида олова, которые были получены в процессе термоокисления исходных тонких пленок металлического β-олова. Показано, что на поверхности микрокристаллитов фазы SnO<sub>2</sub> формируется устойчивая на воздухе фаза оксида двухвалентного олова, близкая по своим мессбауэровским параметрам к тетрагональной модификации фазы SnO. Установлено, что в приповерхностных слоях микрокристаллитов тонкой пленки SnO<sub>2</sub> присутствуют разнозарядные ионы олова Sn<sup>2+</sup> и Sn<sup>4+</sup>, а также структурные катионные вакансии. Показано, что именно эти особенности структуры микрокристаллитов SnO<sub>2</sub> являются необходимыми и достаточными для объяснения хорошо известных сенсорных свойств как самих тонких пленок SnO<sub>2</sub>, так и различных сенсорных систем на их основе, в частности, системы SnO<sub>2</sub>-Pd. Для этой системы доказано существование в ней нового сложного оксида олова и палладия, сформировавшегося в результате взаимодействия палладия с поверхностной фазой SnO, который ответственен за сенсорные свойства всей системы.

Мессбауэровские исследования чистых и легированных палладием тонких (порядка 500 Å) пленок диоксида олова SnO<sub>2</sub> и сопоставление полученных результатов с проведенными нами ранее исследованиями сенсорного отклика чистых и легированных систем SnO<sub>2</sub> в отношении детектирования монооксида углерода CO [1] позволили выявить связь между особенностями структуры поверхности исследуемых тонких оксидных пленок и их сенсорными свойствами.

Оксид олова SnO<sub>2</sub> является базовым материалом для большинства коммерческих газовых сенсоров [2, 3]. Несмотря на огромные усилия, предпринимаемые при разработке SnO<sub>2</sub>-сенсоров [3–6], все еще до конца нет ясности в отношении оптимальной технологии их производства и механизмов их действия. В настоящее время наибольшее распространение для производства сенсоров получили три различные технологии, связанные с использованием керамики, толстых и тонких пленок SnO<sub>2</sub>. Каждая из указанных технологий имеет свои достоинства и недостатки. Наиболее перспективными сейчас признаны тонкопленочные сенсоры с толщиной менее 1 мкм, получаемые обычно путем напыления и формирования необходимых структур в хорошо определенных вакуумных условиях на подложки, выполненные из оксидов алюминия или кремния. Следует отметить также усилившийся в последнее время интерес к использованию толстопленочных нанокристаллических пленок SnO<sub>2</sub> в качестве газовых сенсоров.

Наиболее известным путем улучшения качества SnO<sub>2</sub>-сенсоров является введение добавок различных металлов или оксидов металлов, повышающих в ряде случаев их селективность и чувствительность к тем или иным газам и снижающих их рабочую температуру. Методы введения легирующих добавок также различны при различных технологиях получения SnO<sub>2</sub>-образцов. Например, при введении добавок в тонкие пленки SnO<sub>2</sub> обычным методом является метод вакуумного испарения добавки на поверхность или в объем пленки. Такой прием используется, в частности, для получения сенсоров для детектирования CO и CH<sub>4</sub> (Pd, Pt), H<sub>2</sub>S (Ag, Cu) и др.

В указанных условиях получения сенсоров ряд вопросов, связанных с механизмом их действия, остается невыясненным. Например, согласно сложившимся представлениям, при введении тех или иных добавок процесс активации (сенсibilизации) имеет различную природу, условно называемую “химической” сенсibilизацией (роль добавок сводится к активации и спilloверу реактантов) и “электронной” сенсibilизацией (роль добавок сводится к тому, что в зависимости от условий в газовой фазе они становятся либо акцепторами, либо донорами электронов) [7]. В обоих случаях имеет место изменение проводимости SnO<sub>2</sub>, первоисточником которого является изменение окислительного состояния SnO<sub>2</sub> (химическая сенсibilизация) или введенной добавки (электронная сенсibilизация).

Рассмотренный механизм не отвечает на ряд вопросов, прежде всего, как в структурном плане

Значения изомерных сдвигов ( $\delta$ , мм/с) и квадрупольных расщеплений ( $\Delta$ , мм/с) мессбауэровских спектров исследуемых образцов ( $f'$  – вероятность эффекта)

Соединение	Настоящая работа		Литературные данные		
	$\delta$	$\Delta$	$\delta$	$\Delta$	$f'$
$\beta$ -Sn (металл)	$2.75 \pm 0.05$	–	$2.58 \pm 0.05$ [3]	–	0.45 (300 K) [4]
$\alpha$ -Sn (металл)	–	–	$2.20 \pm 0.05$ [3]	–	–
SnO черная (тетрагон.)	$2.80 \pm 0.05$	$1.65 \pm 0.05$	$2.88 \pm 0.05$ [7]	$1.47 \pm 0.05$ [7]	0.37 (300 K) [4]
SnO красная (орторомб.)	–	–	$2.77 \pm 0.05$ [7]	$2.20 \pm 0.05$ [7]	–
SnO <sub>2</sub>	$0.14 \pm 0.05$	$0.65 \pm 0.05$	$0.10 \pm 0.05$ [4]	$0.45 \pm 0.05$ [4]	0.44 (300K) [4]
(O–Sn–Pd–O)	$0.41 \pm 0.05$	–	–	–	–
Pd <sub>2</sub> Sn	–	–	$1.59 \pm 0.05$ [4]	–	–
Pd–Sn(3%)	–	–	$1.74 \pm 0.05$ [4]	–	–

устроена поверхность кристаллитов пленки SnO<sub>2</sub>, как металлические частицы (например, Pd, Pt) в зависимости от их размера и количества взаимодействуют с поверхностью, как в целом указанные факторы влияют на формирование сенсорного отклика.

В данной работе мы попытались получить ответы на эти вопросы, применив мессбауэровскую спектроскопию на конверсионных электронах на ядре <sup>119</sup>Sn [8] для исследования структуры микрокристаллитов тонких (порядка 500 Å) пленок SnO<sub>2</sub>, полученных магнетронным и термическим напылением.

Порошковый и толстопленочный оксид олова SnO<sub>2</sub> являются классическими объектами для мессбауэровских исследований (см., например, [9]). Однако мы не встретили публикаций, в которых бы методом мессбауэровской спектроскопии исследовались тонкопленочные SnO<sub>2</sub>-сенсоры. Станным это может показаться только на первый взгляд, если не учитывать все те экспериментальные сложности (а порой и неоднозначности), которые обычно связаны с мессбауэровскими исследованиями тонких пленок. И все же, если, при определенном везении, как в нашем случае, удастся выделить из интегрального спектра пленки ту его часть, которая сформирована именно поверхностью, т.е. двумя–тремя монослоями, то, в силу особой информативности мессбауэровского спектра, можно получить действительно уникальные данные, такие, в частности, как результаты, полученные в настоящей работе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы оксидных пленок SnO<sub>2</sub> для исследований были приготовлены двумя способами: магнетронным и термическим напылением металлического (обогащенного мессбауэровским изотопом <sup>119</sup>Sn) олова в форме  $\beta$ -Sn на кварцевую подложку, которое затем окислялось на воздухе при температуре 800°C в течение 6–10 ч. На поверхность обра-

зованшего тонкопленочного оксида SnO<sub>2</sub> (средняя толщина оксидной пленки составляла 500 Å) магнетронным напылением наносились различные микроколичества металлического палладия ( $10^{13}$ – $10^{15}$  ат/см<sup>2</sup>).

Для регистрации мессбауэровских спектров использовался резонансный счетчик электронов конверсии, анодом которого был исследуемый образец. Съемка производилась на спектрометре электродинамического типа при комнатной температуре. Источник  $\gamma$ -квантов был в форме Са<sup>199m</sup>SnO<sub>3</sub>. Полученные мессбауэровские спектры раскладывались на лоренцовские компоненты с учетом особенностей, вносимых в форму линии резонансным счетчиком. В таблице приведены значения изомерных сдвигов ( $\delta$ ) и квадрупольных расщеплений ( $\Delta$ ), полученные в результате такой обработки экспериментальных спектров исследуемых образцов. Кроме этого, в таблице даны для сравнения опубликованные мессбауэровские данные других авторов [9–11] для предполагаемых форм олова, а также приведены значения величины вероятности эффекта Мессбауэра  $f'$  для исследуемых соединений олова [9]. Типичные мессбауэровские спектры образцов, приготовленных по вышеописанной методике, показаны на рис. 1.

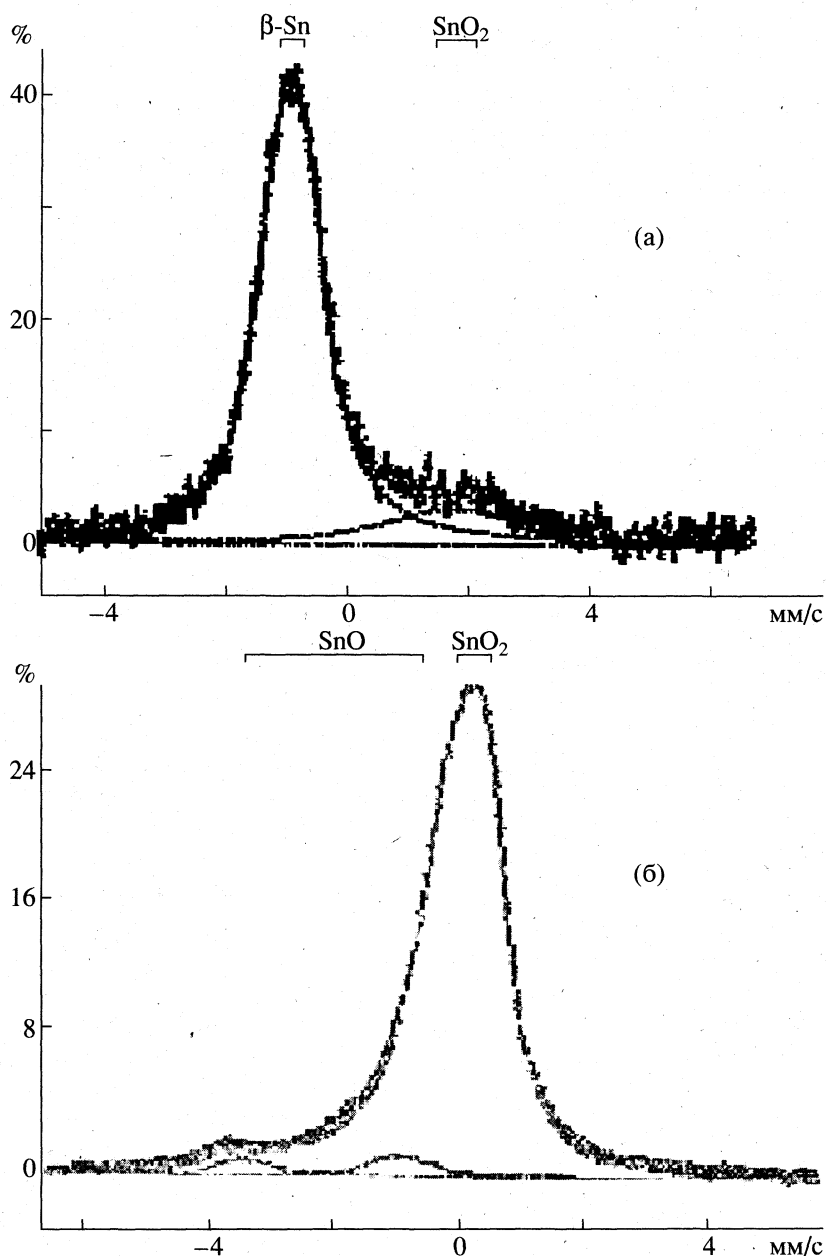
В спектре напыленного на кварцевую подложку металлического  $\beta$ -Sn (рис. 1а) кроме линии самого  $\beta$ -Sn ( $\delta = 2.75$  мм/с) наблюдается линия с изомерным сдвигом  $\delta = 0.14$  мм/с и величиной  $\Delta = 0.61$  мм/с, которая соответствует нестехиометрическому оксиду олова SnO<sub>2</sub> [10, 12]. В спектре этого образца после окисления в процессе отжига (рис. 1б) линия SnO<sub>2</sub> становится основной, но вместе с ней в спектре появляется новая линия с  $\delta = 2.88$  мм/с и  $\Delta = 1.65$  мм/с. Эта линия по своим мессбауэровским параметрам может быть отнесена только к тетрагональной форме фазы SnO [11], к так называемой черной модификации закиси олова. От красной (орторомбической) модификации SnO наблюдаемая форма отличается го-

раздо меньшим квадрупольным расщеплением (см. таблицу).

Важно отметить, что независимо от способа напыления и режима обработки образцов линия SnO всегда присутствовала в спектре отожженной пленки.

На рис. 1в показаны спектры оксидной пленки (рис. 1б) после напыления на ее поверхность металлического палладия в количестве  $0.5 \times 10^{15}$  ат. Pd/cm<sup>2</sup>. При напылении палладия в количествах  $1 \times 10^{14}$  ат. Pd/cm<sup>2</sup> и  $1 \times 10^{15}$  ат. Pd/cm<sup>2</sup> ис-

ходный спектр оксидной пленки не меняет свою форму, но интегральная интенсивность спектра падает, причем при напылении  $1 \times 10^{15}$  ат. Pd/cm<sup>2</sup> почти на 40%. При напылении палладия в количестве  $0.5 \times 10^{15}$  ат. Pd/cm<sup>2</sup> исходный спектр существенно изменяется. В этом случае в спектре наблюдаются две особенности: во-первых, явная асимметрия широкой центральной линии, и, во-вторых, отсутствие дублета фазы SnO. Разложение этого спектра на лоренцовские компоненты показывает присутствие в нем, кроме линии фазы



**Рис. 1.** Типичные мессбауэровские спектры исследованных образцов: а – спектр напыленного на кварцевую подложку металлического  $\beta$ -олова до процесса термоокисления; б – спектр образца (а) после процесса термоокисления; в – спектр образца (б) после напыления на него металлического палладия в количестве  $0.5 \times 10^{15}$  ат. Pd/cm<sup>2</sup>.



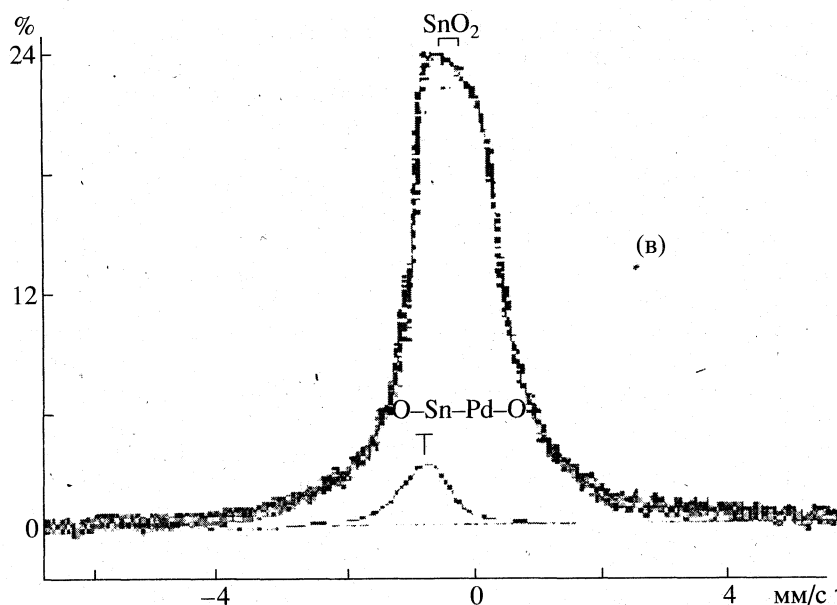


Рис. 1. Окончание.

$\text{SnO}_2$ , новой линии с  $\delta = 0.41$  мм/с. Единственной причиной, вызвавшей появление новой линии в спектре оксидной пленки, может быть только новое соединение, образовавшееся в результате взаимодействия металлического палладия с поверхностными кристаллитами оксидной пленки. Следовательно, в его состав могут входить  $\text{Sn}^0$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ , Pd и O. Если судить по величине изомерного сдвига, то, согласно классификации изомерных сдвигов для оловосодержащих соединений (см., например, [13]), новое соединение ближе всего к оксидным соединениям  $\text{Sn}^{4+}$ . Однако одновременное появление в спектре линии нового сложного палладий-оловянного оксида и исчезновение из него линии фазы SnO недвусмысленно указывает на непосредственное участие фазы SnO во взаимодействии с металлическим палладием, в результате которого ион олова  $\text{Sn}^{2+}$  меняет свое окисное состояние.

Вообще говоря, сам факт наблюдения в мессбауэровском спектре тонкой пленки образца  $\text{SnO}_2$ -Pd линии новой (и, по всей видимости, рентгено-аморфной) формы O-Pd-Sn-O можно считать большой удачей. Прежде всего потому, что получение самого спектра тонкой (в несколько сот ангстрем) оксидной пленки, связано с рядом определенных экспериментальных трудностей. Объективным же основанием для регистрации в спектре тонкой пленки линии нового оксидного соединения (O-Pd-Sn-O) стало, с одной стороны, увеличение вероятности эффекта  $f'$  для олова в решетке с такими тяжелыми атомами, как Pd [9], а, с другой стороны, — известное уменьшение  $f'$  для нестехиометрического оксида олова по сравнению с вероятностью эффекта для стехиометри-

ческого  $\text{SnO}_2$ . Стечение этих обстоятельств позволило нам наблюдать линию нового соединения O-Pd-Sn-O на фоне дублетной линии  $\text{SnO}_2$  (рис. 1в).

Таким образом, из анализа экспериментальных мессбауэровских спектров было установлено: 1) в спектре напыленной пленки после отжига всегда присутствует линия квадрупольного дублета с изомерным сдвигом  $\delta = 2.88$  мм/с и квадрупольным расщеплением  $\Delta = 1.65$  мм/с, которая по своим мессбауэровским параметрам соответствует тетрагональной форме фазы закиси олова SnO; 2) сложный палладий-оловянный оксид формируется в результате взаимодействия (хемосорбции) металлического палладия с фазой SnO, причем это взаимодействие происходит только при определенном количестве напыленного палладия  $0.5 \times 10^{15}$  ат. Pd/см<sup>2</sup>. При больших концентрациях имеет место физическая сорбция металлического палладия на поверхность оксидной пленки, на что мессбауэровский спектр реагирует уменьшением интегральной интенсивности спектра из-за частичного поглощения излучения металлическим палладием.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Фаза SnO.** Из выводов предыдущего раздела следует, что напыленный металлический палладий взаимодействует на поверхности пленки  $\text{SnO}_2$  с фазой SnO. Этот вывод нельзя назвать тривиальным, так как из него вытекает не только то, что ионы  $\text{Sn}^{2+}$  сосредоточены на поверхности кристаллитов оксидной пленки  $\text{SnO}_2$  (а не в объеме, где их присутствие было бы более естественным, например, как результат не полностью про-

шедшего процесса окисления металлического олова при отжиге), но и то, что при этом не просто изменяется поверхностная структура кристаллитов  $\text{SnO}_2$  (т.е. изменяются параметры линии  $\text{SnO}_2$  в мессбауэровском спектре), а формируется самостоятельная (в смысле наличия у нее своего собственного мессбауэровского спектра) поверхностная фаза закиси олова  $\text{SnO}$ . Между тем, есть сведения [5], подтверждающие существование самостоятельной фазы  $\text{SnO}$  на внешней поверхности пленки оксида олова  $\text{SnO}_2$  в вакууме, где были получены фотоэлектронные спектры этого материала. Мессбауэровские исследования в вакууме других оксидных систем с добавками 1–2%  $\text{SnO}$  (например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [14] и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [15]) показывают, что фаза  $\text{SnO}$  локализуется именно на поверхности кристаллитов исследуемых оксидов. Это явление объясняется авторами работ [14, 15] аномально большим ионным радиусом  $\text{Sn}^{2+}$ , который более, чем в два раза превышает ионный радиус  $\text{Sn}^{4+}$ . По этой причине ион  $\text{Sn}^{2+}$  не находит себе кристаллографического положения в решетках указанных оксидов и выталкивается на поверхность кристаллитов, где и формирует поверхностную фазу  $\text{SnO}$ . Однако до сих пор во всех работах отмечалась устойчивость поверхностной фазы  $\text{SnO}$  только в вакууме. Впервые в настоящей работе мы говорим об устойчивости на воздухе поверхностной фазы  $\text{SnO}$  на кристаллитах пленки  $\text{SnO}_2$ .

Стабилизацию фазы  $\text{SnO}$  на поверхности кристаллитов тонкопленочного оксида  $\text{SnO}_2$ , приготовленного вышеописанным способом, можно считать экспериментально установленным фактом. Но зависит ли это явление от способа приготовления материала, от его дисперсности или толщины пленки? В поисках ответа на этот вопрос мы проанализировали всю доступную нам научную литературу по исследованию процесса окисления металлического олова  $\beta\text{-Sn}$  методом мессбауэровской спектроскопии. Мы выбрали этот метод как единственный, способный зафиксировать на воздухе рентгеноаморфные формы  $\text{SnO}$ . В результате наших поисков было установлено: 1) мессбауэровские спектры массивных образцов  $\text{SnO}_2$ , полученных окислением из  $\beta\text{-Sn}$ , не содержат квадрупольный дублет  $\text{SnO}$ , интенсивность которого превышала бы фон; 2) в мессбауэровских спектрах дисперсных порошков и тонких пленок  $\text{SnO}_2$  присутствуют линии с изомерными сдвигами и квадрупольными расщеплениями, соответствующими  $\text{SnO}$ , которые ошибочно интерпретируются авторами как сильно уширенный спектр металлического олова  $\beta\text{-Sn}$ , имеющий со спектром  $\text{SnO}$  близкий по величине изомерный сдвиг, но не имеющий, в отличие от  $\text{SnO}$ , квадрупольного расщепления (см. таблицу).

Так, в работе [16] приведены сведения о результатах окисления ультрадисперсных (300 Å) частиц  $\beta\text{-Sn}$ . Размер оксидных частиц регулировался тем-

пературой и временем окисления. На приведенных в этой работе мессбауэровских спектрах ультрадисперсных частиц  $\beta\text{-Sn}$  после трехчасового отжига на воздухе при температурах 20, 300, 400°C – общим для всех спектров является линия  $\text{SnO}_2$ , интенсивность которой растет по мере увеличения температуры отжига. Что касается линии  $\beta\text{-Sn}$ , которая отчетливо видна в спектре образца, выдержанного при 20°C, то, по мере увеличения температуры отжига, она не столько уменьшается по интенсивности, сколько увеличивается по ширине и принимает форму, не характерную для одиночной линии спектра  $\beta\text{-Sn}$ . Эта особенность предполагаемой линии  $\beta\text{-Sn}$  в [16] не обсуждается. Если оставаться на позиции авторов этой работы в интерпретации исследуемых спектров, то для объяснения столь существенно уширения линии  $\beta\text{-Sn}$  следовало бы предположить существование релаксационных процессов с участием ядра  $^{119}\text{Sn}$ . Но для этого немагнитного ядра в немагнитном окружении оксидной решетки релаксационные процессы спинового или спин-решеточного характера исключены. Поэтому единственным разумным объяснением наблюдаемого с ростом температуры отжига уширения линии с изомерным сдвигом  $\sim 2.8$  мм/с остается предположение о существовании суперпозиции линий  $\beta\text{-Sn}$  и  $\text{SnO}$ , имеющих, как уже отмечалось выше, близкие значения изомерных сдвигов. Судя по экспериментальным спектрам, приведенным в работе [16], увеличение температуры окисления ультрадисперсной частицы  $\beta\text{-Sn}$  способствует увеличению диффузии (“проталкивания”) к ее поверхности крупных ионов  $\text{Sn}^{2+}$  через кристаллическую решетку оксида  $\text{SnO}_2$  и формированию поверхностной фазы  $\text{SnO}$ .

Отсутствие в мессбауэровских спектрах массивных окисленных образцов  $\text{SnO}_2$  квадрупольного дублета  $\text{SnO}$  нельзя считать доказательством отсутствия самой фазы закиси олова на поверхности кристаллитов  $\text{SnO}_2$ , так как это может быть связано с недостаточной чувствительностью интегральной методики измерений при очень большом соотношении между объемом кристаллита ( $\text{SnO}_2$ ) и его поверхностью ( $\text{SnO}$ ).

Устойчивость на воздухе поверхностной фазы закиси олова  $\text{SnO}$  на оксиде олова  $\text{SnO}_2$  и, напротив, неустойчивость этой фазы на поверхности других оксидных систем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  [14] и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [15]), требует объяснения. Как следует из настоящих исследований, формирование фазы  $\text{SnO}$  происходит в процессе отжига на воздухе тонкой пленки или дисперсных частиц  $\beta\text{-Sn}$  при достаточно высоких температурах (300–800°C). Такие температуры способствуют диффузии крупных ионов  $\text{Sn}^{2+}$  к поверхности кристаллитов. Если бы поверхностный слой кристаллитов  $\text{SnO}_2$  имел совершенную кристаллическую структуру и стехиометрический состав, то судьба ионов двухва-

лентного олова  $\text{Sn}^{2+}$  была бы такой же, как на поверхности, например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [14] и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [15], т.е. на воздухе они окислились бы до  $\text{Sn}^{4+}$ . Но приповерхностные слои кристаллитов тонких пленок и дисперсных частиц  $\text{SnO}_2$ , в силу несовершенства кристаллической структуры (о чем свидетельствуют полученные нами мессбауэровские параметры тонкопленочной фазы  $\text{SnO}_2$ , которые значительно отличаются от известных данных для массивных образцов  $\text{SnO}_2$  (см. таблицу)) и переокисленности из-за контакта с воздухом, имеют различные структурные дефекты, главным образом, катионные вакансии. Последние являются не только центрами локализации кристаллических напряжений, но еще несут определенный отрицательный заряд. Для соблюдения принципа зарядовой нейтральности в структуре обязательно должны возникнуть дополнительные положительные заряды.

В оксидах металлов, ионы которых обладают лабильностью зарядовых состояний, например, в оксидах железа, зарядовая нейтральность в этих случаях достигается через изменение окисного состояния части ионов металла, расположенных вблизи катионной вакансии. Вследствие существенных различий в размерах ионов в двухвалентном и четырехвалентном состояниях, ионы олова не обладают зарядовой лабильностью. Однако если речь идет не об объеме, а о поверхности, где больше степеней свободы и ионам  $\text{Sn}^{2+}$  легче найти позиции для локализации, тогда, на наш взгляд, разумным объяснением стабилизации поверхностной фазы  $\text{SnO}$  может быть сильная дефектность структуры и соответственно зарядовая неравновесность в приповерхностных слоях тонкопленочного или дисперсного  $\text{SnO}_2$ . Последняя приводит к необходимости появления новых положительных зарядов ( $\text{Sn}^{2+}$ ) в противовес отрицательно заряженным катионным вакансиям для соблюдения принципа электронейтральности. Таким образом, мы полагаем, что тонкая пленка  $\text{SnO}$  (возможно, это монослой) формируется на поверхности дисперсных частиц  $\text{SnO}_2$  именно для стабилизации и электронейтрализации неравновесной структуры этого нестехиометрического оксида. Следовательно, это явление может носить общий характер для всех нестехиометрических соединений  $\text{SnO}_2$ .

Кроме того, как уже отмечалось выше, наблюдаемая фаза  $\text{SnO}$  относится к тетрагональной модификации закиси олова, которая, кроме перечисленных особенностей, имеет еще и слоистую твердотельную структуру. Это означает, что в случае близости структурных мотивов основной и поверхностной фаз, с точки зрения строения твердого тела, кристаллит  $\text{SnO}_2$  может включать в свой состав поверхностный слой  $\text{SnO}$ .

Итак, мы располагаем достаточным количеством результатов для того, чтобы с уверенностью

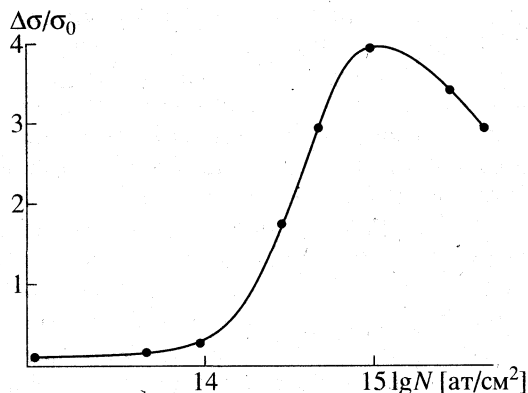


Рис. 2. Зависимость сенсорной чувствительности ( $\Delta\sigma/\sigma_0$ ) по CO датчика " $\text{SnO}_2$ -Pd" от количества напыленного палладия ( $N$ ).

говорить о выявлении новых структурных особенностей строения поверхности тонких пленок  $\text{SnO}_2$ , и для того, чтобы учитывать эти особенности при интерпретации различных физико-химических свойств материала  $\text{SnO}_2$ , в том числе и сенсорных. Этот результат представляется нам очень важным.

Что касается сенсорных свойств тонкопленочного  $\text{SnO}_2$ , то, на наш взгляд, они объясняются присутствием в приповерхностном слое кристаллитов  $\text{SnO}_2$  структурных катионных вакансий и разнозарядных ионов олова, один из которых ( $\text{Sn}^{2+}$ ) к тому же имеет координированную неподеленную пару электронов и, возможно, как в случае легированного оловом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [14], совершает колебания с амплитудой, превышающей 0.1 Å, в направлении, перпендикулярном поверхности.

#### Сенсорные свойства системы " $\text{SnO}_2$ -Pd"

В данной работе изучалась связь между структурой легированных палладием пленок  $\text{SnO}_2$  и их сенсорными свойствами в отношении детектирования монооксида углерода CO по результатам исследования мессбауэровских спектров и сопоставлению полученных результатов с нашими данными по проводимости в рассматриваемой системе, опубликованными в [1].

Из приведенной на рис. 2 зависимости сенсорной чувствительности по CO датчика " $\text{SnO}_2$ -Pd" видно, что сенсорная чувствительность датчика зависит от количества напыленного металлического палладия. Максимальная чувствительность приходится приблизительно на величину  $0.5 \times 10^{15}$  ат. Pd/см<sup>2</sup>, т.е. на количество, близкое к монослойному покрытию поверхности.

Как следует из выше приведенных результатов мессбауэровских исследований системы " $\text{SnO}_2$ -Pd" (рис. 1в), именно при таком количестве напыленного палладия в системе формируется новая оксидная фаза O-Sn-Pd-O как результат

взаимодействия палладия Pd с поверхностной фазой SnO. Трудно с уверенностью утверждать, что при больших и меньших количествах палладия его взаимодействие с поверхностью пленки SnO<sub>2</sub> полностью отсутствует. Для такого утверждения нашим измерениям не хватает чувствительности. Но одно очевидно – при концентрациях, отличных от  $0.5 \times 10^{15}$  ат. Pd/cm<sup>2</sup>, в мессбауэровских спектрах системы “SnO<sub>2</sub>-Pd” не исчезает линия фазы SnO и не появляется линия новой фазы O-Sn-Pd-O, интенсивность которой была бы больше фона.

Эти результаты дают нам основания полагать, что механизм сенсорной чувствительности исследуемой системы “SnO<sub>2</sub>-Pd” связан с особенностями химических связей в новой фазе O-Sn-Pd-O.

Как известно, изомерный сдвиг отражает окисное состояние атома олова в данном соединении. Сравнение изомерного сдвига нового сложного оксида O-Sn-Pd-O с изомерными сдвигами известных соединений олова (см. таблицу) показывает, что новое соединение по изомерному сдвигу находится между SnO и SnO<sub>2</sub>. Таким образом, зарядовое состояние иона олова Sn<sup>3+</sup> в новой сложной оксидной фазе находится между зарядовым состоянием иона олова в SnO (которое близко к Sn<sup>2+</sup>) и зарядовым состоянием иона олова в SnO<sub>2</sub> (которое близко к Sn<sup>4+</sup>), т.е. Sn<sup>2+</sup> < Sn<sup>3+</sup> < Sn<sup>4+</sup>. Это означает, что в новой фазе произошло распаривание неподеленной электронной пары иона Sn<sup>2+</sup>. Поскольку это произошло только после напыления палладия, а не было результатом контакта с кислородом воздуха, то остается предположить, что ион Sn<sup>2+</sup> непосредственно взаимодействует с металлическим палладием, и только потом (через Pd) система реагирует с кислородом. Вообще говоря, столь нетипичная для оксидов металлов связь между двумя катионами в данном случае может быть объяснена, во-первых, исключительным поверхностным характером нового образования. Во-вторых, следует учесть два обстоятельства: существенно ковалентный характер связей в SnO (~63% [8]) и способность Sn и Pd образовывать друг с другом интерметаллические соединения, в которых валентные электроны олова переходят на незаполненную 4d-оболочку Pd.

Таким образом, на первом этапе может сформироваться оксидное соединение с интерметаллической связью между катионами олова и палладия. Затем новое образование реагирует с кислородом воздуха. В конце концов оба связанных между собой катиона оказываются в кислородном окружении: с одной стороны, ион олова Sn<sup>2+</sup> связан со структурным кислородом фазы SnO, а с другой стороны, атом палладия Pd взаимодействует с поверхностным кислородом. Незаполненная 4d-оболочка Pd может принять только часть (0.6) электрона неподеленной пары Sn<sup>2+</sup>, а всего шестикоординированное олово может соединиться лишь с двумя атомами Pd, так как четыре

другие связи заняты кислородом фазы SnO. Следовательно, на незаполненные 4d-оболочки двух атомов Pd переходит не вся неподеленная пара, а лишь ее часть, что согласуется с полученными данными для величины изомерного сдвига этого соединения (см. таблицу). Электроны неподеленной пары Sn<sup>2+</sup>, перешедшие на Pd, затем оттягиваются от него присоединенным кислородом воздуха. Следовательно, оказывается, что атом палладия становится мостиком между оловом и кислородом воздуха.

Авторы выражают глубокую благодарность С.Ф. Тимашеву за поддержку настоящей работы и полезные обсуждения ее результатов, а также С.И. Рейману за помощь и сотрудничество.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32839а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gutman E.E., Belisheva T.V., Chibirova F.Kh. // Proc. XI<sup>th</sup> Europe Conf. on Solid State Transducers. Warsaw. 1997. V. 1. P. 341–344.
2. Chemical Sensors Technology / Ed. by N. Yamozoe. Tokyo: Kadansha ltd., 1991.
3. Sensors / Ed. by W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel. Weinheim: VCH, 1991. V. 2. Part I и II.
4. Göpel W., Schierbaum K.D. // Sensors and Actuators. 1995. V. 26B. P. 1.
5. Technique and mechanisms in gas sensing / Ed. by P.T. Moseley, D.E. Williams. Bristol: Adam Hilger, 1991. P. 245.
6. Gas sensors / Ed. by Sberveglier. Kluwer: Dordrecht, 1992.
7. Myasnicov I.A., Sukharev V.Ya., Kupriyanov L.Yu., Zavyalov S.A. // Semiconductor sensors in physico-chemical studies / Ed. by L.Yu. Kupriyanov. N.Y.: Elsevier, 1996. V. 4. P. 400.
8. Mitrofanov K.P., Gor'kov V.P., Plotnikova M.V., Reiman S.I. // Nucl. Instrum. Methods. 1978. V. 155. P. 539.
9. Химическое применение мессбауэровской спектроскопии / Пер. с англ. Под ред. В.И. Гольданского, Л.И. Крижанского, В.В. Храпова. М.: Мир, 1970.
10. Rusanov V., Mandjucov I., Bonchev Ts., Kantchev K. // J. Phys. F. 1988. V. 18. P. 1311.
11. Gerber R.H. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 4013.
12. Суздальев И.П., Плачинда Ф.С., Макаров Е.Ф. // ЖЭТФ. 1967. Т. 53. С. 1556.
13. Silver D., Makkei S.A., Donaldson D. // J. Mater. Sci. 1976. V. 11. P. 836.
14. Чибирова Ф.Х., Рогинская Ю.Е., Погорелов В.В. и др. // Поверхность. 1986. № 12. С. 1115.
15. Fabrichnij P.B., Sudacova N.S., Gor'kov V.P. // Mater. Res. Bull. 1992. V. 27. P. 1021.
16. Суздальев И.П. Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. М.: Атомиздат, 1979. С. 56.

## СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР

УДК 553.983:(543.42+543.51+543.54)

### ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ШУНГИТА И ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ

© 1999 г. А. Б. Соловьева\*, Н. Н. Рожкова\*\*, Н. Н. Глаголев\*,  
Н. Л. Зайченко\*, С. Ф. Тимашев\*\*\*

*Российская академия наук*

\* *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва*

\*\* *Карельский научный центр, Институт геологии, Петрозаводск*

\*\*\* *Государственный научный центр Российской Федерации*

*“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва*

Проведен сравнительный анализ веществ, экстрагируемых органическими растворителями из шунгитовых пород разных типов с содержанием углерода от 3.5 до 98 мас. %. Показано, что в состав органического вещества (ОВ) шунгитовых пород входят преимущественно алифатические углеводороды, прежде всего алифатические насыщенные кетоны и сложные эфиры, имеющие разветвленное строение, с незначительной примесью ароматических соединений. На основании полученных результатов сделан однозначный вывод о близости состава ОВ, содержащегося в шунгитовых породах с различным содержанием углерода. Предположено, что ОВ – эффективные поверхностно-активные вещества, сопрягающие в единую систему фрагменты фазы аморфного углерода и неорганической фазы, способствующие тем самым совмещению шунгитового наполнителя (ШН) с полимерной матрицей. Обсуждена возможная роль ОВ в реализации функциональной активности ШН в полипропилене (ПП) – его высокая совместимость с полимерной матрицей и адгезионная прочность смесей ПП–ШН к поверхности стальной проволоки.

Основными компонентами шунгитовых пород (шунгитов) Карелии являются тонкодисперсные фазы некристаллического углерода и диоксида кремния, формирующие единую композиционную систему [1–3]. Шунгиты, формирование которых происходило 2 млрд. лет назад, существуют в нескольких разновидностях, различающихся по доле фазы аморфного углерода: от 98% для шунгита разновидности I до 3.5% для шунгита разновидности V (лидита). Минеральная составляющая шунгитовых пород, представленная помимо диоксида кремния, алюмосиликатами и хлоритами, образует в породах с относительно малым содержанием углерода (в лидите и шунгите разновидности III с 30% углерода) матрицы, содержащие связанные или обособленные углеродные области.

Проведенные ранее исследования высокоуглеродистых шунгитов позволили сделать заключения о глобулярной, “луковичной” макроструктуре аморфного углерода фуллереноподобного типа (с характерными размерами ~0.1 мкм) [3]. В предельно малых количествах были обнаружены фуллерены (C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>) [2–4]. Шунгитовые породы содержат также ряд оксидов металлов (до 5%) и экстрагируемое растворителями органическое вещество (ОВ) [5, 6]. Хотя минеральную часть и углерод в шунгитах невозможно разделить механическими способами вследствие формирования единой “переплетенной” системы на различных

пространственных масштабах, совокупность химических обработок позволяет удалять из природного материала значительную часть каждой из фаз-подсистем – как углеродистую, так и минеральную [7]. Это указывает на отсутствие ковалентного связывания (по крайней мере, в значительной степени) между обеими подсистемами.

В настоящее время ведется активный поиск возможного прикладного использования шунгитов (в водоподготовке, катализе, резиновой промышленности), что делает задачу выявления природы той или иной функциональной активности шунгитов в высшей степени актуальной, поскольку “отопление ассигнациями” (известные слова Д.И. Менделеева) часто становится нормой нашей практики. В данной работе предпринята попытка выявить причину появления ряда эффектов при использовании шунгитов в качестве наполнителя в полимерных композитах. В частности, был установлен факт эффективного совмещения шунгитового порошка (размеры частиц 2–10 мкм, получен при измельчении пород разновидностей I, III и V) как наполнителя с полипропиленовой (ПП) матрицей. При этом оказалось, что шунгитонаполненные ПП-композиты обладают большей адгезией с металлами (стальной проволоке) по сравнению с исходным ПП [8]. Ниже будет показано, что указанные функциональные свойства ПП-композитов в значительной степени могут опреде-

**Таблица 1.** Результаты экстрагирования ОВ из шунгитов органическими растворителями

Шунгит	Опыт	Экстрагент	$\tau$ , ч	$\eta$	$t_{пл}$ , °С	$R_f$
I	1	Г	8	0.002	—	0.61(A)
I	2	Г	8	0.002	—	0.59(A)
	3	Бз	8	0.003	—	0.62(A)
	4	Х	8	0.002	—	0.61(A)
I	5	Г	38	0.009	масло	0.61(A)
I	6	Х	72	0.043	масло	—
II	7	Г	20	0.061	112–114	—
II	8	Х	72	0.140	115–120	0.61(A)
III	9	Г	8	0.031	117	0.59(A) 0.86(Б) 0.98(В)
III	10	Г	8	0.027	118	0.58(A) 0.86(Б) 0.98(В)
	11	Бз	8	0.008	117	0.57(A)
	12	Х	8	0.018	118	0.60(A)
III	13	Г	20	0.073	107	—
III	14	Х	72	0.420	160–170	—
V	15	Г	10	0.126	112	—
V	16	Х	72	0.720	—	—

Примечание. Образцы 1, 3–9, 11–16 предварительно обрабатывали 10%-ным раствором соляной кислоты. В опытах 2 и 10 экстракция одной навески шунгита проводилась кипячением в органических растворителях в колбе с обратным холодильником без предварительной обработки 10%-ной соляной кислотой; в опытах 5, 7, 13 и 15 экстракция проводилась в колбе с обратным холодильником до прекращения выделения ОВ из навески шунгита; в опытах 6, 8, 14 и 16 – в аппарате Сокслета до прекращения выделения ОВ из навески шунгита. Обозначения:  $\tau$  – время экстракции,  $\eta$  – выход ОВ в % к углероду,  $t_{пл}$  – температура плавления; Г – гептан, Бз – бензол, Х – хлороформ.

ляться ОВ, содержащимися в шунгитах разных разновидностей. Это заключение сделано на основе результатов исследования состава экстрактов, извлекаемых из шунгитов различных разновидностей с использованием принятых в углехимии методов [9, 10].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выделения ОВ из шунгитов применяли известную методику экстрагирования ОВ из углей

и сланцев [9, 10], включающую предварительную обработку исходного материала серной или соляной кислотой.

Навеску порошка шунгитовой породы (размер частиц менее 50 мкм) обрабатывали 10%-ным водным раствором соляной кислоты. После промывки, фильтрации и осушки навеску шунгита кипятили в органических растворителях (гептан, хлороформ) в колбе с обратным холодильником, а также в аппарате Сокслета в течение 8–72 ч. Удаление растворителя осуществляли по стандартной методике (при пониженном давлении). Экстракцию проводили отдельными порциями растворителя до прекращения выделения ОВ из шунгита. Массу ОВ определяли после высушивания взвешиванием на электронных весах ЛЭВ-200. Параллельно с указанной обработкой проводили экстракцию ОВ при кипячении такой же навески шунгитового порошка в органических растворителях с постепенным увеличением полярности (гептан, бензол, хлороформ) без предварительной обработки соляной кислотой. ОВ, выделенное после выпаривания экстрагента в виде твердого остатка, анализировали методами электронной, ПМР-, ИК-спектроскопии. Масс-спектр снимали на приборе “Kratos-MS-890”, электронные спектры – на спектрофотометре “Specord UV VIS” в гексане, ИК-спектры – на спектрометре “Specord UR 75” в четыреххлористом углероде, в кюветах из бромистого калия. Спектры ПМР снимали на спектрометре ЯМР “Bruker-WM-400” в  $CDCl_3$ , внутренний стандарт – гексаметилендисилан (ГМДС). Индивидуальность выделенных соединений контролировали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках Silufol UV-254 в системах гексан (А), четыреххлористый углерод (Б), хлористый метилен (В). Для обнаружения возможных макроциклических комплексов (в частности порфиринов) применяли методику, разработанную для идентификации порфиринов в бурых углях, согласно которой, шунгиты (всех трех разновидностей) обрабатывали 7%-ным раствором серной кислоты в этаноле при комнатной температуре в течение 24 ч [11]. Однако ни в одном из экстрактов порфирины или их металлокомплексы обнаружены не были.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

После проведения экстракции гептаном, хлороформом, бензолом и удаления растворителей остаются маслянистые и воскоподобные вещества. Количество ОВ в экстрактах зависит от типа шунгита. Выход ОВ, отнесенный к количеству углерода в шунгитовой породе, увеличивается от шунгита I к шунгиту V (табл. 1). Поскольку выход ОВ, извлеченного из образцов, предварительно обработанных водным раствором кислоты (опыты № 1, 9), не выше, чем из необработанных



**Таблица 2.** Параметры ИК-спектров экстрактов ОВ шунгитов

Опыт	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$I_{1700}/I_{2900}$
5	2930, 2900, 2850, 2830, 1430, 1350	—
6	2927, 2900, 2827, 1700, 1447, 1360, 1260	0.47
7	2933, 2900, 2947, 2833, 1446, 1360	—
8	2925, 2900, 1710, 1440, 1350	0.35
13	2940, 2906, 2840, 1460, 1373	—
14	2940, 2907, 2827, 1710, 1446, 1380, 1360	0.18
15	2930, 2913, 2830, 1430, 1353	—

Примечание. Номера опытов см. табл. 1.

(опыты № 2, 10), можно заключить, что в представленных породах ОВ присутствует в форме, химически не связанной с минеральной или углеродной составляющей.

На химический состав извлеченного ОВ кислотная обработка, как следует из данных ТСХ (опыты № 1, 2 и 9, 10), также не влияет. По данным ТСХ (системы А, Б, В) в экстрактах содержится смесь близких по молекулярной массе и полярности ОВ (табл. 1). Образец № 13 был исследован методом гель-проникающей хроматографии. На хроматограмме имеются два пика, соответствующие веществам с молекулярной массой 275 и 355. В образце № 14 методом масс-спектрологии была обнаружена элементная сера.

Для всех выделенных веществ были сняты электронные и ИК-спектры поглощения. В электронных спектрах имеются три полосы с  $\lambda = 223\text{--}226$ ,  $258\text{--}264$  и  $278\text{--}283$  нм, которые могут быть связаны с  $n \rightarrow \sigma^*$ -переходами в алифатических углеводородах, содержащих гетероатом [12]. ИК-спектры гептановых экстрактов шунгитов I–V практически совпадают (табл. 2, № 5, 7, 13, 15). В них содержатся полосы, характерные для предельных углеводородов: валентные колебания связи С–Н:  $2940\text{--}2930$ ,  $2910\text{--}2900$ ,  $2850\text{--}2830$   $\text{см}^{-1}$  и деформационные колебания связи С–Н:  $1450\text{--}1430$ ,

$1370\text{--}1350$   $\text{см}^{-1}$ . ИК-спектры хлороформных экстрактов шунгитов пород I–III (табл. 2, № 6, 8, 14) также идентичны. Они содержат полосы, характерные для предельных углеводородов: валентные колебания связи С–Н  $2940\text{--}2925$ ,  $2900$ ,  $2830$   $\text{см}^{-1}$  и деформационные колебания связи С–Н  $1450\text{--}1440$ ,  $1360\text{--}1350$ ,  $1280\text{--}1260$   $\text{см}^{-1}$ , а также полосу  $1710\text{--}1700$   $\text{см}^{-1}$ , отвечающую валентным колебаниям карбонильной группы, имеющей в  $\alpha$ -положении алифатические заместители.

Данные ИК-спектроскопии позволяют сделать следующие выводы: ОВ, содержащиеся в гептановых экстрактах шунгитов I–III и V, – предельные углеводороды; ОВ из хлороформных экстрактов шунгитов I–III – алифатические насыщенные соединения, имеющие карбонильные группы.

Спектры ПМР ОВ гептановых и хлороформных экстрактов шунгитов II–III подтверждают и уточняют данные ИК-спектроскопии (табл. 3 и 4). Из вида спектров ПМР следует, что ОВ гептановых экстрактов шунгитов II и III являются смесью разветвленных алифатических углеводородов. В спектрах ПМР имеются сигналы протонов метильной ( $\delta = 0.83\text{--}0.86$  м. д.) и метиленовой групп ( $\delta = 1.23\text{--}1.28$  м. д.). На разветвления в углеводороде указывает наличие метиновых групп ( $\delta = 1.58\text{--}1.71$  м. д.). Кроме того, в ОВ гептанового экстракта шунгита II имеется примесь алифатических кетонов и сложных эфиров. В спектре ПМР отмечены очень слабые сигналы протонов метильной группы, находящейся при карбонильной группе (кетона, альдегида, сложного эфира и кислоты) с  $\delta = 2.31$  м. д. и метильной и метиленовой групп при сложноэфирной группе ( $\text{CH}_3\text{--O--CO--}$  и  $\text{--CH}_2\text{--O--CO--}$ ) с химическими сдвигами 3.55 и 4.29 м. д. соответственно. Отсутствуют сигналы протонов альдегидной группы ( $\delta = 9.6\text{--}9.8$  м. д.) и карбоновой кислоты ( $\delta = 10.0\text{--}13.0$  м. д.). Относительное содержание карбонильных групп достаточно невелико: одна карбонильная группа приходится на 66 метильных групп (табл. 4), поэтому отсутствие полосы поглощения карбонильной группы в ИК-спектрах гептановых экстрактов

**Таблица 3.** Химические сдвиги  $^1\text{H}$  (м. д.) и отношения интегральных интенсивностей протонов (в скобках) в спектрах ПМР ОВ шунгитов II и III ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)

Опыт	$\text{CH}_3\text{--}$ (I)	$\text{--CH}_2\text{--}$ (II)	$\text{>C--H}$ (III)	$\text{--CH}_2\text{--CO--}$ $\text{CH}_2\text{--}$ (IV)	$\text{CH}_3\text{--O--}$ $\text{CO--}$ (V)	$\text{--CH}_2\text{--O--CO--CH}_2\text{--}$ (VI)	$\text{H}_{\text{аром}}$	$\frac{\text{H}_{\text{аром}}}{\text{H}_{\text{алиф}}}$
7	0.83(357)	1.28(863)	1.58; 1.93(26)	2.31(20)	3.55(8)	4.29(1)	—	—
8	0.87(14)	1.26(55)	1.67(10)	2.34(6)	3.60(1)	4.06; 4.12; 4.30 (2)	7.52 7.70	1/358
13	0.86(13)	1.26(24)	1.71(1)	—	—	—	—	—
14	0.87(41)	1.25(115)	1.71(18)	2.30; 2.57(7)	3.65(1)	4.06; 4.13; 4.30 (2)	7.54 7.72	1/335

Примечание. Номера опытов см. табл. 1.



**Таблица 4.** Содержание (отн. ед.) групп I–VI (см. табл. 3) в ОВ шунгитов по данным спектроскопии ПМР

Опыт	I	II	III	IV	V	VI
7	238	863	52	7	5	1
8	14	83	30	3	1	3
13	4	12	1	–	–	–
14	41	172	55	7	1	3

можно связать с более низкой чувствительностью метода ИК-спектроскопии по сравнению с методом ПМР.

Согласно данным ПМР, ОВ хлороформных экстрактов шунгитов II и III является смесью алифатических углеводородов, алифатических кетонов и алифатических сложных эфиров, имеющих разветвленное строение, с очень небольшой примесью ароматических соединений. В спектрах ПМР имеются сигналы протонов метильной ( $\delta = 0.87\text{--}0.88$  м. д.) и метиленовой групп ( $\delta = 1.26\text{--}1.28$  м. д.). На наличие разветвлений углеродной цепи указывает присутствие сигнала протона метиновой группы  $\text{>C-H}$  ( $\delta = 1.67\text{--}1.71$  м. д.). В ПМР-спектрах выделяются также сигналы протонов метильной группы ( $\delta = 2.30\text{--}2.34$  и  $2.57$  м. д.), находящейся в  $\alpha$ -положении к карбонильной группировке. Такие сигналы характерны для кетонов, альдегидов, сложных эфиров и карбоновых кислот. Однако в спектре отсутствуют сигналы протонов альдегидной группы ( $\delta = 9.6\text{--}9.8$  м. д.) и карбоновой кислоты ( $\delta = 10.0\text{--}13.0$  м. д.) и присутствуют сигналы метильной ( $\delta = 3.60\text{--}3.65$  м. д.) и метиленовой групп ( $\delta = 4.06, 4.12\text{--}4.13, 4.30$  м. д.) при сложноэфирных группах  $\text{CH}_3\text{-O-CO-}$  и  $\text{-CH}_2\text{-O-CO-}$ . Кроме того, возможно присутствие группы  $\text{CH}_3\text{-S-S-Alk}$ , также характеризующейся поглощением в области  $2.3$  м. д. [13] (в шунгитовом углероде содержится  $0.3\%$  серы [7]). Исходя из этих данных, можно сделать вывод о присутствии в ОВ кетонов и сложных эфиров. Соотношение кислородсодержащих и углеводородных фрагментов приведено в табл. 4.

В спектрах ПМР ОВ хлороформных экстрактов шунгитов II и III обнаружены также два очень слабых сигнала ароматических протонов в области  $7.52\text{--}7.54$  и  $7.70\text{--}7.72$  м. д. При этом соотношение интегральных интенсивностей сигналов ароматических и алифатических протонов оказалось равным  $1 : 358$  для шунгита II и  $1 : 335$  – для шунгита III, т.е. одна фенильная группа приходится на  $840\text{--}900$  метильных групп.

Как уже отмечалось выше, в ОВ исследованных шунгитов не обнаружено порфириновых соединений. Ароматические соединения, описанные в органических экстрактах шунгитовых пород ранее [2], скорее всего, являются вторичными, обра-

зующимися в результате каталитического разложения шунгитового углерода.

Полученные результаты однозначно указывают на близость состава органического вещества, содержащегося в шунгитовых породах с различным содержанием углерода. Выход ОВ шунгитовых пород растет с уменьшением содержания углерода в породе. ОВ представлено преимущественно алифатическими насыщенными углеводородами и их кислородсодержащими производными – кетонами и сложными эфирами. Все эти соединения имеют разветвленное строение и характеризуются молекулярными массами  $\sim 300\text{--}400$ . Примесь ароматических соединений в ОВ шунгитов незначительна. Такие органические соединения могут выступать в роли эффективных поверхностно-активных веществ (ПАВ) при введении измельченного шунгита в полимерные матрицы.

Исходя из полученных данных о химическом составе и структуре ОВ шунгитов, можно сделать ряд заключений. Насыщенные алифатические углеводородные фрагменты молекул ОВ вследствие сродства к углероду шунгита должны сорбироваться фрагментами данной фазы. При этом полярные карбонильные фрагменты ОВ, ориентируясь “наружу” углеродной фазы, могут участвовать в формировании координационных связей с неорганической фазой шунгита (через атомы кремния, алюминия, металлов). В то же время карбонильные фрагменты ОВ могут адсорбционно связываться с неорганической фазой, так что “выходящими наружу” будут алифатические фрагменты ОВ. Все это означает, что молекулы ОВ в шунгитах разного состава эффективно могут выступать как молекулы “внутренних ПАВ”, связывающих тонкодисперсные (аморфную углеродную и минеральную) фазы и способствующие формированию единой композиционной системы. В образовании такой системы могут играть важную роль и присутствующие в шунгитах молекулы воды, которые могут координационно связываться с атомами кремния, алюминия, металлов, входящими в состав неорганической фазы шунгитов [14]. По крайней мере, одна молекула воды должна гидратировать карбонильную группу. Поэтому водородные связи, которые должны формироваться между молекулами воды у карбонильных групп и молекулами, координационно связанными с фрагментами неорганической фазы, должны формировать систему мостиковых связей, обеспечивающих композиционное единство шунгитов.

Описанная локализация молекул ОВ в шунгитах, выступающих в качестве естественных ПАВ, способствующих связыванию углеродной и неорганической фаз шунгитов, позволяет понять некоторые из функциональных характеристик шунгитов, прежде всего совместимость их с полимер-

ными матрицами, в том числе с ПП [8] при использовании шунгитов в качестве наполнителя полимерной матрицы. Действительно, при размоле шунгитов их поверхность характеризуется определенной гетерогенностью. С этой точки зрения, становится понятным и феномен повышения адгезионной связи ПП со стальной проволокой [8] при введении шунгитов в ПП в качестве наполнителя. Действительно, образующаяся при размоле шунгитов поверхность характеризуется наличием фрагментов с разными типами "активности". В частности, алифатические насыщенные группировки, как сорбирующиеся на поверхности углеродных образований, так и "выходящие наружу" из минеральной части, будут обуславливать указанную совместимость шунгитного наполнителя с полимерной матрицей (ПП). В то же время полярные, "выходящие наружу", карбонильные группы могут определять адгезионные связи шунгитонаполненного ПП с поверхностью металла.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования / Под ред. В.А. Соколова и Ю.К. Калинина. Петрозаводск: Карелия, 1975. С. 125.
2. Kovalevski V.V., Rozhkova N.N., Zaidenberg Z.A., Yermolin A.N. // Mol. Mat. 1994. V. 4. P. 77.
3. Zaidenberg A.Z., Rozhkova N.N., Kovalevskii V.V., Lorents D.C. // Ibid. 1996. V. 8. P. 107.
4. Зайденберг А.З., Ковалевский В.В., Рожкова Н.Н., Туполев А.Г. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 107.
5. Rozhkova N.N., Zaidenberg A.Z., Golubev A.I. // J. Czech Geol. Soc. (Abstracts of MAEGS-10). 1997. V. 42. № 3. P. 46.
6. Филиннов М.М., Голубев А.И., Медведев П.В. Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии. Петрозаводск: Карелия, 1994. С. 103.
7. Шунгиты – новое углеродистое сырье / Под ред. В.А. Соколова. Петрозаводск: Карелия, 1984. 184 с.
8. Solovieva A.B., Neschadina L.E., Rojkova N.N. et al. // Intern. J. Polymer. Mater. 1997. V. 36. P. 11.
9. Мишунина З.А., Корсакова А.Г. // Сов. геология. 1977. № 3. С. 40.
10. Бондарь Е.Б., Клесмент И.Р., Куузик М.Г. // Горючие сланцы. 1987. № 4/4. С. 377.
11. Bonnett R., Burke P.J., Czechowski F., Reszka A. // Org. Geochem. 1984. V. 6. P. 177.
12. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 120.
13. Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds. Berlin; Heidelberg: N.Y.: Springer-Verlag, 1989. P. H10.
14. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. С. 143.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА  
ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМ

УДК 541.183

## МОДИФИЦИРОВАННАЯ ЯЧЕЕЧНАЯ ТЕОРИЯ ФЛЮИДОВ

© 1999 г. Ю. К. Товбин, М. М. Сенявин, Л. К. Жидкова

*Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва*

Предложена модифицированная ячеечная теория простых жидкостей, в которой учитываются изменения средних расстояний между соседними частицами и исключенный объем для движения центра массы молекулы в ячейке. Потенциал взаимодействия частиц описан парным потенциалом Леннарда-Джонса. Средние расстояния между соседними частицами определены из условия минимума свободной энергии. Исключенный объем рассчитан на основе геометрической модели, учитывающей многочастичную природу блокировки смещений центральной молекулы ее ближайшими соседями. Замыкание уравнений проведено в квазихимическом приближении. Получено хорошее согласие кривых сосуществований для леннарда-джонсовского флюида в объемной фазе и в цилиндрической поре, рассчитанных методом молекулярной динамики и с помощью новой модели.

Решеточная модель жидкого состояния является простейшей молекулярной моделью [1–4]. На ее основе легко получить все термодинамические характеристики жидкости и исследовать парожидкостное равновесие. В решеточной модели рассматриваемый объем системы  $V_s$  разбивается на совокупность элементарных объемов  $v_0$ , совпадающих по размеру с объемом молекул. Отношение  $V_s/v_0 = N$  определяет число узлов решеточной структуры, которая характеризуется числом ближайших соседей  $z$ . Наиболее удобным вариантом решеточной теории является дырочная модель, допускающая два состояния занятости ячейки ( $s = 2$ ,  $s$  – число “компонентов” решеточного раствора или число частиц): ячейка занята молекулой А или свободна (занята вакансией V). Очевидно, что дискретное описание распределения молекул в пространстве является достаточно грубым и не позволяет учесть ряд реализуемых взаимных конфигураций молекул в жидкости. Поэтому такие модели дают грубое описание структуры жидкого состояния, однако точность расчета термодинамических характеристик достаточно высока и не уступает точности расчетов на основе теории интегральных уравнений [3].

При использовании решеточных моделей обычно применяют квазихимическое приближение взаимодействия молекул [4, 5]. Это приближение не учитывает эффектов непрямых корреляций, но скорость расчетов исключительно высока, поэтому данное приближение удобно для расчета фазовых диаграмм, хотя оно и дает только качественное описание в окрестности критической точки. Модель решеточного газа нашла широкое распространение при описании парожидкостного равновесия, растворов сложных молекул и полимеров, явления адсорбции на разных границах раздела фаз и поверхностно-активных

веществ, мицелл, жидких кристаллов и т.д. Данная модель активно используется для расчета скоростей кинетических процессов адсорбции-десорбции, каталитических реакций на поверхностях твердых тел и процессов роста новой фазы, жидкофазных реакций и коэффициентов самодиффузии и переноса массы [5–7].

Важное значение имеет тот факт, что только в данной модели обеспечивается самосогласованное описание равновесных и кинетических характеристик с помощью единого набора молекулярных параметров. Поэтому дальнейшее развитие решеточной модели будет влиять на развитие многих разделов физической химии.

В данной работе предложены обобщения теории, связанные с использованием мягкой решеточной структуры и учета исключенного объема в ячейке, если ее ближайший сосед занят другой частицей. Учет сжимаемости решеточной структуры рассматривается для трех флюидных систем: объемной фазы, щелевидной поры шириною  $H$  с однородными стенками и для поры с неоднородными стенками (частный случай искривленных стенок поры представляют собой цилиндрические поры малого радиуса). Результаты расчетов фазовых диаграмм сопоставляются с аналогичными расчетами, выполненными методом молекулярной динамики (МД).

Для простоты изложения основ теории ограничимся однокомпонентной системой ( $s = 2$ ). Состояние занятости узла с номером  $f$  ( $1 \leq f \leq N$ ) описывается величиной  $\gamma_f^i$ :  $\gamma_f^i = 1$ , если в узле  $f$  находится частица сорта  $i$ , и  $\gamma_f^i = 0$ , в противном случае. Условие  $\sum_{i=1}^s \gamma_f^i = 1$  означает, что в любом узле структуры обязательно находится частица какого-либо сорта. С помощью этих вели-

чин полная энергия системы  $H_s$  в большом каноническом ансамбле запишется как [5]

$$H_s = \sum_{f=1}^N \sum_{i=1}^s v_f^i \gamma_f^i - \frac{1}{2} \sum_{r=1}^R \sum_{f,g} \sum_{i,j} \epsilon_{fg}^{ij}(r) \gamma_f^i \gamma_g^j, \quad (1)$$

где  $v_f^i = -\beta^{-1} \ln J_f^i - \mu_i$ ,  $\beta = (kT)^{-1}$ ,  $J_f^i$  – статистическая сумма внутренних движений частицы  $i$  в узле  $f$ ,  $\mu_i$  – химический потенциал частицы  $i$ ; сумма по  $f$  берется по всем узлам решетки, сумма по  $g$  – по соседним узлам  $z_k(r)$  вокруг частицы  $i$  на расстоянии  $r$ ;  $z_k(r)$  – число узлов в  $r$ -й координационной сфере узла  $f$ ;  $\epsilon_{fg}^{ij}(r)$  – параметр взаимодействия между частицами  $i$  и  $j$ , находящимися на узлах  $f$  и  $g$  на расстоянии  $r$ ,  $1 \leq r \leq R$ ,  $R$  – радиус потенциала взаимодействия. (Взаимодействия молекул с вакансиями равны нулю.)

Равновесное распределение взаимодействующих частиц по узлам произвольно неоднородной системы описывается с помощью кластерного подхода [5, 6]. Для расчета изотермы адсорбции  $\theta(P)$  и локальных заполнений  $\theta_k$  узлов типа  $k$  (молярная доля молекул в узлах типа  $k$ ) была получена следующая система уравнений, учитывающая энергетическую неоднородность узлов решетки и взаимодействия между частицами на расстояниях  $r \leq R$ :

$$\begin{aligned} \theta(P) &= \sum_{k=1}^t f_k \theta_k(P), \quad a_k P = \frac{\theta_k}{1 - \theta_k} \Lambda_k, \\ \Lambda_k &= \prod_r \prod_{n \in z_k(r)} (1 + x(r) t_{kn}(r)), \\ t_{kn} &= 2\theta_n [\delta_{kn}(r) + b_{kn}(r)], \\ x(r) &= \exp(-\beta \epsilon_{AA}(r)) - 1, \\ \delta_{kn}(r) &= 1 + x(r)(1 - \theta_k - \theta_n), \\ b_{kn}(r) &= (\delta_{kn}(r)^2 + 4x(r)\theta_k\theta_n)^{1/2}, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\theta$  – степень заполнения узлов системы при давлении  $P$ ;  $a_k = J_k^A / J_A^0 \exp(\beta Q_k)$  – локальная константа Ленгмюра для узла типа  $k$  с энергией связи  $Q_k$ ;  $J_k^A$  и  $J_A^0$  – статистические суммы молекулы  $A$  в узле типа  $k$  при наличии и при отсутствии внешнего поля (например, потенциала адсорбент-адсорбат), для жесткой решетки в объемной фазе флюида  $J_k^A / J_A^0 = 1$ ;  $\Lambda_k$  – член, учитывающий латеральные взаимодействия между молекулами; индекс  $n$  пробегает всех  $z_k(r)$  соседей узла  $k$  на расстоянии  $r$ ;  $f_k$  – доля узлов, относящихся к группе  $k$ ;  $1 \leq k \leq t$ ,  $t$  – число групп узлов системы.

Свободная энергия решеточной системы  $F$  записывается как [8]:  $F = E - TS$ , где  $E = -\langle H_s \rangle$  – внутренняя энергия системы:  $E = \sum_{f,i} \theta_f^i \ln J_f^i + \frac{1}{2} \sum_r \sum_{f,g} \sum_{i,j} \epsilon_{fg}^{ij}(r) \theta_{fg}^{ij}(r)$ ;  $S$  – энтропия системы, которая в квазихимическом приближении имеет вид  $S = \sum_{f,i} kT \theta_f^i \ln \theta_f^i + \frac{kT}{2} \sum_r \sum_{f,g} \sum_{i,j} [\theta_{fg}^{ij}(r) \ln \theta_{fg}^{ij}(r) - \theta_f^i \theta_g^j \ln \theta_f^i \theta_g^j]$ .

При обобщении решеточной модели все новые структурные параметры должны быть определены из условия минимума свободной энергии системы по отношению к этим параметрам. Здесь  $\theta_{fg}^{AA}(r) = \theta_{fg}(r)$ , остальные функции  $\theta_{fg}^{ij}(r)$  выражаются через  $\theta_{fg}^{AA}(r)$  с помощью нормировочных соотношений  $\sum_{j=1}^s \theta_{fg}^{ij} = \theta_f^i$ ,  $\sum_{i=1}^s \theta_f^i = 1$ .

*Учет сжимаемости решетки.* Для сжимаемой решетки вместо решеточных параметров латерального взаимодействия  $\epsilon_{fg}^{ij}(r)$  необходимо использовать потенциалы межчастичных взаимодействий, являющиеся функциями от расстояния между молекулами. Для молекул флюида будем использовать потенциал Леннарда-Джонса  $\phi_{AA}(r) = 4U_{AA}[(\sigma_{AA}/r)^{12} - (\sigma_{AA}/r)^6]$ , а для взаимодействия молекул со стенкой поры – усредненный потенциал типа 3–9 или 4–10 (см. ниже). Тогда, в уравнениях (2) вместо фиксированных параметров  $\epsilon_{fg}^{ij}(r)$  будут находиться значения потенциальных функций  $\phi_{AA}(r^*)$  для расстояний  $r^*$ , отвечающих минимуму свободной энергии системы  $F$ .

*Объемная фаза.* Будем считать, что решеточная структура сохраняет свое подобие при произвольных плотностях флюида. Тогда, все значения  $z(r)$  сохраняют свои значения как для жесткой решетки, а расстояния между первыми и последующими соседями связаны соотношениями:  $r = \lambda \eta_r$ , где  $\lambda$  – расстояние между ближайшими соседями,  $\eta_r$  – числа подобия для разных расстояний  $r$ ; например, для структуры с  $z = 6$  и для четырех ближайших соседей  $R = 4$  имеем:  $\eta_2 = \sqrt{2}$ ,  $\eta_3 = \sqrt{3}$ ,  $\eta_r = 2$ . В данном случае имеется только один параметр структуры  $\lambda$ , который может быть определен из условия  $\partial F / \partial \lambda = 0$ . Искомое значение  $\lambda^*$  легко определяется в явном виде  $\lambda^* = \sigma_{AA} [2 \sum_r z(r) \theta_{AA}(r) (\eta_r)^{-12} / \sum_r z(r) \theta_{AA}(r) (\eta_r)^{-6}]^{1/6}$ . В результате параметры латерального взаимодействия становятся функциями плотности флюида и температуры системы  $\epsilon_{fg}^{AA}(r) = 4U_{AA}[(\sigma_{AA}/\eta_r \lambda^*)^{12} - (\sigma_{AA}/\eta_r \lambda^*)^6]$ . (Хотя в частном случае  $R = 1$  вели-

Коэффициенты  $a_{jk}$  функции  $f^{(j)}(x)$

$k$	$a_{4j}$	$a_{10j}$	$k$	$a_{4j}$	$a_{10j}$
0	4.71239	7.73126	5	-378.7086	-21794.03
1	-18.84855	-77.08463	6	420.1712	32000.29
2	57.64824	563.1619	7	316.4436	-28996.07
3	-134.9114	-2820.991	8	141.4307	14672.09
4	253.9246	9608.343	9	-27.97551	-3162.542

чина  $\lambda^* = 2^{1/6}\sigma_{AA}$  не зависит ни от плотности, ни от температуры.)

*Пористые системы.* Потенциал стенок возмущает однородность распределения молекул в объемном флюиде и свойства решеточной структуры, которая аппроксимирует это распределение. В пространстве поры выделяются группы узлов с одинаковыми адсорбционными способностями, в том числе, с одинаковой энергией взаимодействия адсорбат-адсорбент  $Q_k$ . Мы рассмотрим подробно случай щелевидной поры с однородными стенками и кратко обсудим общий случай неоднородной решеточной структуры. В щелевидной поре шириной  $H$  в качестве группы одинаковых узлов естественно рассматривать монослой, тогда  $f_k = 2/H$  для четного  $H$ ,  $1 \leq k \leq t = H/2$ , и нечетного  $H$ , где  $1 \leq k \leq (t-1)$ ,  $t = (H+1)/2$ , а  $f_t = 1/H$ . В цилиндрической поре процедура построения решеточной структуры подробно изложена в работе [9]. Разбиение объема поры на узлы и их группировка проводятся на основе информации о значении потенциала взаимодействия частица-стенка с учетом симметрии внутреннего пространства поры.

Для структурированных стенок энергия связи молекулы, находящейся в узле типа  $k$ , определяется как сумма вкладов атом-атомных ее потенциалов с атомами твердого тела:  $Q_k = \epsilon_{AA}\gamma \sum_{r=1}^R (z(r) - z_k(r))\eta_r$ , здесь величина  $z(r) - z_k(r)$  представляет собой число атомов твердого тела для узла  $k$  в  $r$ -й координационной сфере; здесь  $\gamma$  - параметр, задающий отношение глубин минимумов потенциалов взаимодействия флюид-флюид и стенка-флюид.

Для неструктурированных стенок использовался "размазанный" потенциал взаимодействия молекулы, находящейся на расстоянии  $y$  от цилиндрической стенки поры радиуса  $R_p$  (потенциал предложен Дж.М. Макэлроем):

$$U(y) = -2\pi\epsilon_{As}n_s\sigma_{As}^2 \left\{ \sum_{j=0}^{\infty} \left( \frac{\sigma_{As}}{R_p + j\Delta - y} \right)^4 \times \right. \\ \left. \times f^{(4)}\left(\frac{y}{R_p + j\Delta}\right) - \frac{2}{5} \left( \frac{\sigma_{As}}{R_p - y} \right)^{10} f^{(10)}\left(\frac{y}{R_p}\right) \right\},$$

где  $\Delta$  - межслоевое расстояние, равное 0.335 нм; для базисной грани графита  $n_s = 38.6$  атомов/нм<sup>2</sup>,  $\epsilon_{As} = (\epsilon_{AA}\epsilon_{ss})^{1/2}$  и  $\sigma_{As} = (\sigma_{AA} + \sigma_{ss})/2$ ,  $\epsilon_{ss}/k = 28.0$  К,  $\sigma_{AA} = \sigma_{ss} = 0.34$  нм (индекс  $s$  относится к поверхности, а индекс  $A$  - к молекуле). Коэффициенты полиномиальной функции  $f^{(j)}(x) = \sum_{k=0}^{10} a_{jk}x^k$  приведены в таблице. При  $R_p \rightarrow \infty$  данный потенциал переходит в потенциал для плоской стенки [10], используемый для щелевидных пор в виде  $U(y) + U(H-y)$ . Энергия связи частица-стенка принималась равной: а) глубине минимума потенциала  $U(y_{\min})$  для узлов, примыкающих к поверхности пор (для щелевидной поры совокупности таких узлов составляет первый монослой), б) значению потенциала  $U(y_{\min} + \lambda)$  в точке  $y_{\min} + \lambda$ , сдвинутой от минимума на расстояние размера узла, и так далее, значению потенциала  $U$  для соответствующих расстояний остальных узлов.

*Щелевидная пора с однородными стенками.* Однородность потенциала взаимодействия молекулы со стенкой вдоль плоскости поверхности позволяет считать одинаковыми параметры решеточной структуры  $\lambda_{kk}$  внутри каждого слоя  $k$ ,  $1 \leq k \leq t$ , параллельного поверхности, но расстояния между соседними слоями  $\lambda_{kk \pm 1}$  (слой  $k=0$  отвечает твердому телу) будут различны. Это связано с послойным характером заполнения поры и каждый слой имеет свою плотность и, следовательно, свои расстояния между молекулами. Равновесные значения  $\lambda_{kn}$  определяются из условия  $\partial F/\partial \lambda_{kn} = 0$ , где  $E = U_{\text{wall}} + U_{\text{later}}$ , здесь первое слагаемое описывает взаимодействия молекул со стенками, а второе - взаимодействия между молекулами

$$U_{\text{wall}} = \sum_{k,i} \theta_k^i \varphi_{is}(k) f_k,$$

$$\varphi_{is}(k) = U_{is} [(\sigma_{is}/\rho_k)^m - (\sigma_{is}/\rho_k)^n].$$

Здесь  $\rho_k = \sum_{n=0}^{k-1} \lambda_{n,n+1}$ ,  $\rho_k$  - расстояние между молекулой в слое  $k$  и поверхностью;  $U_{is}$  и  $\sigma_{is}$  - параметры потенциала молекула-стенка,  $m = 10$  или  $9$  и  $n = 4$  или  $3$  соответственно; функции  $f_k$  учитывают доли узлов в слоях поры  $k$ , которые меняются в зависимости от локальных плотностей молекул в разных слоях поры. Для определения этих функ-

ций учтем, что размер ячейки в плоскости каждого слоя  $k$  равен  $\lambda_{kk}^2$ , поэтому можно записать

$$f_k/f_{k+1} = (\lambda_{k+1k+1}/\lambda_{kk})^2. \quad (3)$$

Если нормировать эти функции, например, на число узлов в центральном слое щели, обозначенного через  $t$ , то легко получить:  $f_k = (\lambda_{tt}/\lambda_{kk})^2 / \sum_{k=1}^t (\lambda_{tt}/\lambda_{kk})^2$

$$U_{\text{later}} = \frac{1}{2} \sum_r \sum_{k,n} z_{kn}(r) (1 + \Delta_{kn}) f_k \varepsilon_{kn}(r) \theta_{kn}(r),$$

$$\varepsilon_{kn}(r) = 4U_{AA} \{ [\sigma_{AA}/\rho_{kn}(r)]^{12} - [\sigma_{AA}/\rho_{kn}(r)]^6 \},$$

где  $\rho_{kn}(r)$  – расстояние между двумя молекулами, находящимися в слоях  $k$  и  $n$  на расстоянии  $r$ -й координационной сферы. Значения  $\rho_{kn}(r)$  выражаются через средние расстояния  $\lambda_{kn}$ :  $\rho_{kk\pm 1}(1)^2 = \lambda_{kk\pm 1}(1)^2 + 2\Delta r_1^2$ ;  $\rho_{kk\pm 1}(2)^2 = \lambda_{kk\pm 1}(1)^2 + \Delta r_1^2 + (\Delta r_1 + \lambda_{k\pm 1k\pm 1})^2$ ;  $\rho_{kk\pm 1}(3)^2 = \lambda_{kk\pm 1}(1)^2 + 2(\Delta r_1 + \lambda_{k\pm 1k\pm 1})^2$ ;  $\rho_{kk\pm 2}(4)^2 = [\lambda_{kk\pm 1}(1) + \lambda_{k\pm 1k\pm 2}(3)]^2 + 2\Delta r_2^2$ ,  $\Delta r_m = \lambda_{k+mk+m}(1) - \lambda_{kk}(1)$ ,  $m = 1$  или  $2$ . Сжимаемость решетки вызывает ее деформацию и это меняет среднее число соседних молекул, находящихся на разных расстояниях  $r$ .

Связь между усредненным  $z_{kn}(r)$  и фиксированным  $z_{kn}^*(r)$  значениями чисел соседних узлов в слое  $n$  на расстоянии  $r$  от произвольного узла в слое  $k$  для мягкой и жесткой решеток соответственно определяется как  $z_{kn}(r) = z_{kn}^*(r) \lambda_{kk}/\lambda_{nn}$ . Последнее соотношение отражает характер изменения чисел соседей при изменении плотности молекул в соседних слоях (если слой  $k$  является более плотным, чем слой  $k+1$ , то  $\lambda_{kk} < \lambda_{k+1k+1}$  и среднее число соседей узла слоя  $k$  в слое  $k+1$  меньше, чем для жесткой решетки) и удовлетворяет условию  $f_k z_{kk+1}(r) = f_{k+1} z_{k+1k}(r)$ , определяющего среднее число связей между соседними слоями  $k$  и  $k+1$  на расстоянии  $r$  при любых плотностях молекул в обоих соседних слоях.

*Общий случай пор с неоднородными стенками.* Описание неоднородных пористых структур с помощью жестких решеток дано в [11, 12]. Оно осуществляется путем построения функций распределений узлов, учитывающих наличие структурных несовершенств поверхностных слоев стенок пор и их химический состав. Это приводит к необходимости детализации типов узлов в разных слоях. Обозначим число типов узлов в слое  $k$  через  $t_k$ . Функции  $f_k(q)$  характеризуют долю узлов типа  $q$  в слое  $k$ ,  $\sum_{q=1}^{t_k} f_k(q) = 1$ . Для мягких решеток этот принцип сохраняется. Главное отличие

связано с учетом изменения числа узлов данного типа, присущих разным слоям, и чисел ближайших соседей в зависимости от локальных плотностей  $\theta_k(q)$  (в уравнениях (2) индекс  $k$  означает как номер слоя, так и тип узла  $q$  в данном слое). Как и для случая однородных стенок пор, эти модификации обусловлены различиями размеров ячеек для разных типов узлов в разных слоях поры. Для определения функций распределений узлов разного типа на мягкой решетке в пределах одного слоя  $k$  необходимо использовать условие, связывающее число  $N_k(q)$  и площадь  $s_k(q)$  узлов разного типа  $q$ , с аналогичными величинами для жесткой решетки (величины со звездочками):  $N_k(q) s_k(q) = N_k^*(q) s_k^*(q)$  и  $f_k(q) = N_k(q) / \sum_{q=1}^{t_k} N_k(q)$ .

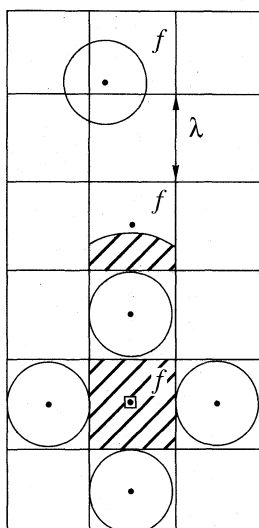
Как отмечено выше, для объемной фазы, если учитывать взаимодействия только ближайших соседей, то жесткие и мягкие решетки идентичны: при любых плотностях размер постоянной решетки равен расстоянию, отвечающего минимуму потенциала межчастичного взаимодействия. Обычно эта постоянная решетки подразумевается для всех жестких решеток (т.е. размер постоянной жесткой решетки максимален и поверхность считается неизменной при любых степенях заполнения). С точки зрения мягких решеток, указанные решеточные параметры  $N_k^*(q)$  и  $s_k^*(q)$  для жесткой решетки относятся к случаю предельно малых количеств адсорбата. Сжимаемость решеточной структуры флюида есть коллективный эффект взаимодействия молекул.

Для связи чисел узлов в соседних слоях можно записать обобщение условия (3) для неоднородных стенок в следующем виде:

$$\sum_{q=1}^{t_k} s_k(q) N_k(q) = \sum_{p=1}^{t_n} s_n(p) N_n(p),$$

где  $n = k \pm 1, k \pm 2, \dots$  и  $s_k(q) = \lambda_{kk}(q, x) \lambda_{kk}(q, y)$ ,  $\lambda_{kk}(q, x)$  – средний размер узла типа  $q$  в слое  $k$  вдоль оси  $x$ ,  $\lambda_{kk}(q, y)$  – аналогично для оси  $y$ . Оси  $x$  и  $y$  расположены вдоль плоскости, параллельной стенкам поры, ось  $z$  направлена по ширине поры;  $\lambda_{kk}(q, x) = [\lambda_{kk}(qq_1) + \lambda_{kk}(qq_3)]/2$ , узлы  $q_1$  и  $q_3$  расположены вдоль оси  $x$  слева и справа узла  $q$ , аналогично определяется  $\lambda_{kk}(q, y)$  для оси  $y$  (через соседние узлы  $q_2$  и  $q_4$ ) (см. также ниже). Следует отметить, что в силу малой области изменений всех значений  $\lambda_{kn}(qp)$  величину  $s_k(q)$  можно с высокой степенью точности представить в виде  $s_k(q) = \sum_p \lambda_{kk}(qp) / z_{kk}(q)$ , где сумма по  $p$  берется по всем  $z_{kk}(q)$  соседним узлам  $p$  в слое  $k$ , находящимся вокруг узла  $q$ .

Условие на средние значения чисел соседних узлов запишется как  $N_k(q) z_{kn}(qp|r) = N_n(p) z_{nk}(pq|r)$ , где  $z_{kn}(qp|r) = z_{kn}^*(qp|r) \lambda_{kk}(q) / \lambda_{nn}(p)$ ,  $\lambda_{kk}(q) = \{s_k(q)\}^{1/2}$  –



**Рис. 1.** Плоская схема, иллюстрирующая эффект исключенного объема. Три состояния центральной ячейки  $f$ , у которой нет занятых соседних узлов, один занятый соседний узел и все соседние узлы заняты. Заштрихованы исключенные объемы центральной ячейки.

средний размер постоянной решетки узла  $q$  в слое  $k$ ;  $z_{kn}^*(q|r)$  – число соседей узла  $q$  слоя  $k$  в слое  $n$  типа  $r$  на расстоянии  $r$  для жесткой решетки. Последнее условие имеет вид, полностью аналогичный виду для жесткой решетки. Введение усредненных величин соседних узлов отражает эффект несоразмерности ячеек разных размеров в большом (бесконечном) ансамбле различных распределений молекул вдоль оси поры. На конечных участках наличие дополнительных (по сравнению с жесткой решеткой) соседей определяется только возможностью внедрения твердой сферы молекулы. Поэтому для малых (конечных) ширин пор (вдоль по оси  $z$ ) число слоев поры меняется дискретно, а усреднение по разным положениям молекул влияет только на их смещения и средние расстояния между ними. Аналогичные замечания относятся к случаю микрошероховатых поверхностей: для малых расстояний между узлами разного типа сохраняются числа соседей как для жесткой решетки, а возможность введения дополнительных молекул на больших расстояниях между узлами учитывается средними (нецелыми) числами соседних узлов.

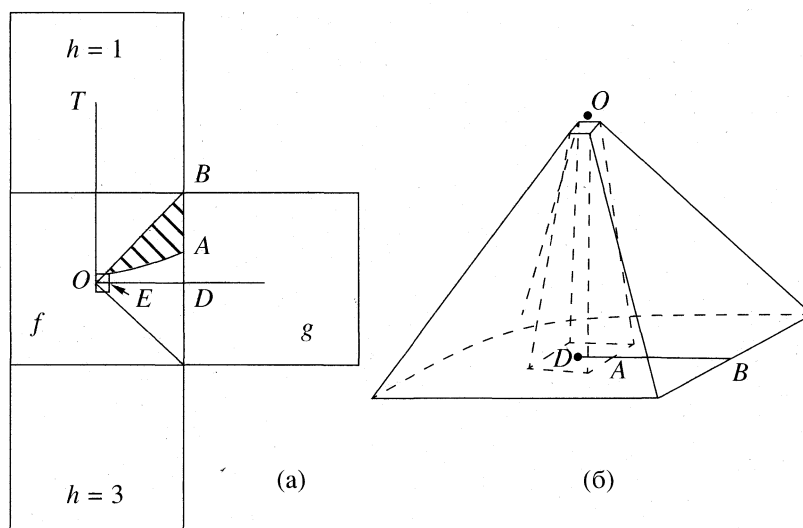
**Учет исключенного объема.** В плотных фазах соседние молекулы препятствуют движению произвольно выбранной центральной частицы в результате чего часть объема системы оказывается ей недоступна. Величину этого объема необходимо учитывать при расчете равновесных распределений молекул в плотной фазе. Величина исключенного объема зависит от расположения соседних молекул и ее определение представляет

собой сложную задачу [3, 13] (фактически это есть задача о жидком состоянии вещества). Влияние соседей на величину исключенного объема поясним на примере плоской решетки (рис. 1). Линейный размер ячейки порядка  $\lambda$ , а диаметр твердой сферы молекулы порядка  $\sigma_{AA}$  ( $\sigma_{AA} < \lambda$ ). Если все соседние ячейки  $g$  вокруг некоторой центральной ячейки  $f$  свободны, то центр масс молекулы в этой ячейке может находиться в любой ее точке. Если рядом занята одна ячейка  $g$ , то в зависимости от ее положения часть центральной ячейки  $f$  будет недоступна центру массы центральной молекулы. Заштрихованная область показывает эту запрещенную часть. Если все соседние ячейки  $g$  заполнены, то для движения центра масс центральной молекулы остается малая часть объема ячейки  $f$ . Запишем  $J_f^i = B_f^i V_f^i$ , где

из статистической суммы  $J_f^i$  в явном виде выделены вклады от внутренних степеней свободы молекулы  $B_f^i$  и величина доступного объема ячейки  $V_f^i$ . Воспользуемся решеточной моделью и построим *геометрическую модель*, учитывающую влияние соседних молекул на величину объема  $V_f^i$  ячейки  $f$ , доступного для центральной молекулы. Эта величина может быть представлена как функция расстояний  $\lambda_{fg}$  от центра данного узла  $f$  до центров своих соседей  $g$ . Последний факт позволяет исключить введение дополнительных (к  $\lambda_{fg}$ ) структурных параметров в выражении для свободной энергии. Представим объем  $V_f^i$  в виде суммы  $z$  объемов секторов  $V_{fg}^{ij}$  (доступных той же частице), усредненных по состояниям занятости  $j$  соседних узлов  $g$ , так как от сорта соседней частицы зависит величина исключенного (и соответственно доступного) объема ячейки  $f$ :  $V_f^i = \sum_{g,j} V_{fg}^{ij} \theta_{fg}^{ij} / \theta_f^i$ ,  $V_{fg}^{ij}$  – объем сектора ячейки  $f$  вдоль связи  $fg$ , доступный для частицы  $i$ , когда соседняя ячейка  $g$  занята частицей  $j$ .

Рассмотрим общий случай неоднородной решетки с  $z = 6$ . Объем узла  $f$  равен  $V_f = \lambda_x(x)\lambda_y(y)\lambda_z(z)$ , где множители  $\lambda_x(x) = [\lambda_{x1} + \lambda_{x3}]/2$ ,  $\lambda_y(y) = [\lambda_{y2} + \lambda_{y4}]/2$ ,  $\lambda_z(z) = [\lambda_{z5} + \lambda_{z6}]/2$  представляют собой размер узла вдоль осей  $i$ ;  $i = x, y, z$ . Номера 1 и 3 находятся справа и слева от узла  $f$  вдоль оси  $x$ , аналогично для узлов 2 и 4 вдоль оси  $y$  и для узлов 5 и 6 вдоль оси  $z$ . Объем сектора  $V_{fg}$  вдоль связи  $fg$  может быть выражен как  $H_{fg} S_{fg} / 3$ , где  $H_{fg} = \lambda_{fg} / 2$  – высота и  $S_{fg} = [\lambda_{y1} + \lambda_{y3}][\lambda_{z2} + \lambda_{z4}] / 4$  – площадь прямоугольного основания “пирамиды” данного сектора, номера соседних узлов  $h$  обозначены цифрами 1–4, где 1 и 3 относятся к одной оси, а цифры 2 и





**Рис. 2.** Случай, когда центральная ячейка  $f$  содержит молекулу  $A$ , соседний узел  $g$  – свободен (схематическое изображение, так как не выдержан масштаб отрезков  $DA$  и  $OE$ ). а) Сечение вдоль связи  $fg$ , содержащее узлы  $h = 1$  и  $3$  (узлы  $2$  и  $4$  перпендикулярны плоскости рисунка). Заштрихована исключенная часть сектора вдоль связи  $fg$  при нахождении в узле  $1$  частицы  $A$  (узел  $3$  свободен). Точки  $O$  и  $T$  – центры ячеек  $f$  и  $h = 1$ , точка  $D$  – середина связи  $fg$ ,  $OE$  – размер области тепловых колебаний молекул  $A$  в плотноупакованной решетке. б) Исключенная часть этого же сектора, когда все соседние узлы  $h = 1-4$  заняты молекулами  $A$ .

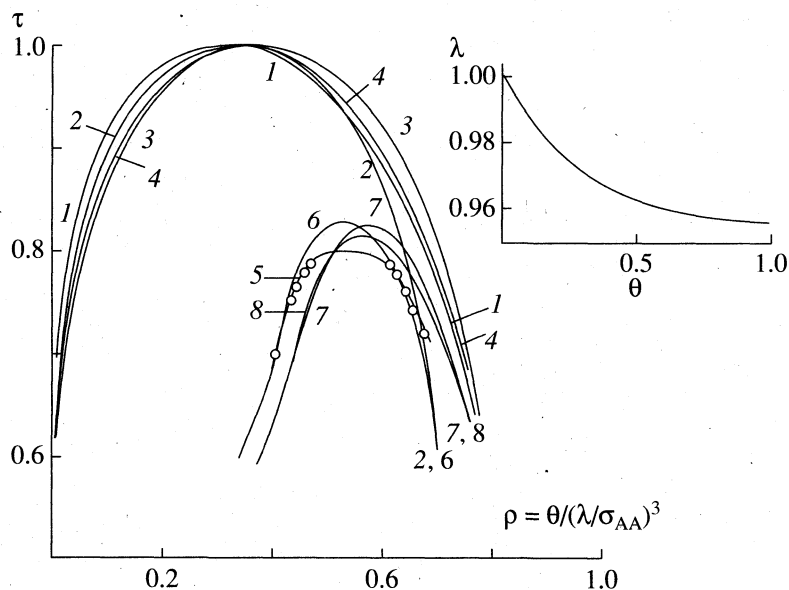
4 – к другой (причем, обе эти оси перпендикулярны связи  $fg$ ). Если узел  $f$  – свободен, то  $V_{fg}^{Vi} = V_{fg}$  – весь объем узла считается доступным для частицы  $V$  при любой соседней частице  $i = A, V$ . Если узел  $f$  занят молекулой  $A$ , то  $V_{fg}^{Ai} \neq V_{fg}$ , так как блокировка части объема сектора может происходить как за счет соседней молекулы  $A$  в узле  $g$  (рис. 1), так и за счет молекул  $A$ , находящихся в соседних узлах  $h$ , отмеченных выше цифрами 1–4 в выражении для  $S_{fg}$ . На рис. 2а показано сечение вдоль связи  $fg$ , содержащее узлы  $h = 1$  и  $3$  (узлы  $2$  и  $4$  перпендикулярны плоскости рисунка). Заштрихована часть сектора при нахождении в узле  $1$  частицы  $A$  (узел  $3$  свободен). На рис. 2б показана исключенная часть этого же сектора, когда все соседние узлы  $h = 1-4$  заняты молекулами  $A$ .

Отрезок  $OE$  характеризует область, доступную центру масс молекулы  $A$  в центральной ячейке  $f$  при полном заполнении решетки молекулами. Эту величину оценим через значения для усредненных тепловых среднеквадратических смещений  $(\delta\lambda_{fg})^2$  молекулы в твердом теле в гармоническом приближении для температур выше температуры Дебая [14]:  $(\delta\lambda_{fg})^2/(\lambda_{fg})^2 = 1.5 \times 10^{-2} T/T_{liq}$ , где  $T_{liq}$  – температура плавления. В наших оценках для жидкого флюида положим  $T = T_{liq}$ . Выражение  $(\delta\lambda_{fg})^2 = 1.5 \times 10^{-2} (\lambda_{fg})^2$  позволяет найти линейное смещение центральной молекулы вдоль одной из осей:  $\delta\lambda_{fg} = [(\delta\lambda_{fg})^2/3]^{1/2} = 0.071\lambda_{fg}$  и  $OE = \delta\lambda_{fg}/2$ . Отметим, что в неоднородной решетке величины  $OE$  для каждой оси пропорциональны

своему среднему расстоянию  $\lambda_{fg}$ . Знание расстояния  $OE$  позволяет легко найти  $V_{fg}^{AA} = s_{fg} h_{fg}/3$ , где  $h_{fg} = OE$  и  $s_{fg} = (2OE)^2$ .

Для расчета  $V_{fg}^{AV}$  необходимо учесть возможные состояния заполнения соседних узлов  $h = 1-4$  относительно выделенной связи  $fg$ . Используем аддитивную схему учета исключенного объема, вносимого каждым из четырех соседей  $h$ , согласно рис. 2б. Полный исключенный объем всеми соседями равен  $(V_{fg} - V_{fg}^*)$ , где  $V_{fg}^*$  – доступная часть сектора вдоль связи  $fg$  для центральной молекулы при заполненных узлах  $h = 1-4$  и свободном узле  $g$ . При расчете  $V_{fg}^*$  учтем, что отрезок  $BA$  является максимальным для искривленной кривой в плоскости, перпендикулярной связи  $fg$ , и заменим эту кривую и искривленный участок кривой  $AE$  на прямые, тогда объем “внутренней” пирамиды на рис. 2б выражается как  $V_{fg}^* = H_{fg}[S_{fg} - S_{fg}^*]/3$ , где  $S_{fg}^*$  – основание внутренней пирамиды, ограниченное отрезками  $DA^*$ , для которой из рассматриваемой модели можно получить оценку  $DA^* \approx 0.18\lambda_{fg}$ . Это значение следует использовать для определения  $S_{fg}^*$  вместо  $\lambda_{fg}$  в выше указанной формуле для  $S_{fg}$ . В итоге,  $V_{fg}^{AV} = V_{fg} - (V_{fg} - V_{fg}^*)/4 \sum_{h=1}^q t_{fh}$ , где условные вероятности  $t_{fh}$  учитывают заполнение соседних узлов  $h$ .

Данная структура выражения для  $V_{fg}^{AV}$  наглядно иллюстрирует многочастичную природу



**Рис. 3.** Сравнение фазовых диаграмм. Кривые 1–4 относятся к объемной фазе: 1 – “точный” расчет методом МД для Л–Д-флюида в объемной фазе [16]; 2 – жесткая решеточная система; 3 – мягкая решеточная система; 4 – мягкая решеточная система с дополнительным учетом исключенного объема, обусловленного заполнением соседних узлов. Кривые 5–8 относятся к пористой системе: 5 – “точный” расчет методом МД для Л–Д-флюида при  $R_p = 5\sigma$  (критическая область построена по круглым точкам при использовании скейлинговой аппроксимации числовых данных); 6 – жесткая решеточная система ( $R_p = 4\lambda$ ); 7 – мягкая решеточная система; 8 – мягкая решетка с учетом исключенного объема.

блокировки объема центральной ячейки частицами, ее окружающими. Это обстоятельство меняет вид коэффициентов  $a_k$  в (2) и требует модификации уравнений для парных функций, которые переписутся в виде  $\hat{\theta}_{fg}^{im}(r)\hat{\theta}_{fg}^{jk}(r) = \hat{\theta}_{fg}^{ik}(r)\hat{\theta}_{fg}^{jm}(r)\hat{V}_{fg}^{im}(r)\hat{V}_{fg}^{jk}(r)/[\hat{V}_{fg}^{ik}(r)\hat{V}_{fg}^{jm}(r)]$ , где  $\hat{\theta}_{fg}^{im}(r) = \theta_{fg}^{im}(r)\exp[-\beta\varepsilon_{fg}^{ij}(r)]$  и  $\hat{V}_{fg}^{im}(r) = \sum_{h \in z_f} \sum_j V_{fg}^{ij} + V_{fg}^{im}$ . Здесь индекс  $h$  нумерует четыре соседа относительно связи  $fg$ , влияющие на блокировку узла  $f$ , как это указано выше. Величины  $V_{fg}^{im}$  определяются по отношению к первому индексу сорта частиц, находящихся в узле  $f$ . Если один из индексов сорта относится к вакансии, то  $V_{fg}^{vm} = v_0/z$ .

**Результаты расчетов.** Предложенные модели были использованы для расчетов фазовых диаграмм простого флюида в объемной фазе и в цилиндрических порах. Результаты расчетов фазовых диаграмм простого флюида для объемной фазы представлены в нормированных координатах  $\tau$ – $\rho$ , где  $\tau = T/T_c$ ,  $T_c$  – критическая температура в объемной фазе, рассчитанная в соответствующей модели (рис. 3, кривые 1–4);  $\rho = \theta(\sigma/\lambda)^3$  – плотность флюида, измеренная в твердых сферах, для жесткой (несжимаемой) решетки  $\rho = \theta/1.41$ , так как  $\lambda = \sigma 2^{1/6}$ . (Единицы  $\rho$  обычно применяются в

численных методах исследований [15].) Все расчеты выполнены с одинаковым радиусом обрезания потенциала Леннарда-Джонса, равным  $2.5\sigma$ , чему в решеточной системе отвечает учет взаимодействий в первых четырех координационных сферах. На вставке показано изменение постоянной решетки для объемной фазы флюида от степени заполнения решеточной структуры  $\theta$ . Кривые для объемной фазы 2 и 3 в решеточной модели обладают симметрией относительно положения критической температуры (критическая точка – максимум зависимости  $\tau(\rho)$  (или  $\tau(\theta)$ )), так как учет мягкости решетки не снимает свойства симметрии гамильтониана (1). Кривая 1 не обладает свойством симметрии [16] так же, как и кривая 4, рассчитанная с учетом исключенного объема. Отличия газовых ветвей при  $\theta < 0.3$  от точного решения – хорошо известный факт [4]. Рассматриваемые модификации теории влияют на более плотные флюиды. Важным свойством учета мягкости решетки является изменение положения жидкофазной ветви (относительно такой же ветви для жесткой решетки), которая при низких температурах стремится к  $\rho = 0.8$ , что практически точно совпадает с результатами численного исследования методом МД.

В узких порах термодинамические свойства адсорбата существенно отличаются от аналогичных свойств газов в объемной фазе. Потенциал стенок пор меняет условия капиллярной конден-

сации, уменьшая критическую температуру [11, 12, 17–21]. Суть этого явления состоит в том, что жидкость в узких порах находится в промежуточном состоянии между трехмерным и состоянием меньшей размерности  $d$  ( $d = 2$  для щелевидных пор с шириной  $H = 1$  (размер монослоя) и  $d = 1$  для цилиндрических пор при  $H = \sigma$ , где  $\sigma$  – диаметр молекулы), а хорошо известно, что с уменьшением величины  $d$  критическая температура понижается. При расчете диаграмм в поре, как для объемной фазы, использована решетка с числом ближайших соседей  $z = 6$ , так как неоднократно отмечалось, что эта структура приводит к наилучшему согласию с критическими параметрами объемных флюидов [1–3, 22, 23].

Кривые сосуществования (кривые 5–8, рис. 3) в поре при  $\epsilon_{AA}/k = 750$  К представлены в тех же нормированных координатах  $\tau$ – $\rho$ , где  $\tau = T/T_c$ ,  $T$  – температура в поре, рассчитанная в том же приближении, как и  $T_c$ . Во всех вариантах положение критической точки смещается к большим плотностям по сравнению с объемной фазой, а критическая температура уменьшается. Газовая ветвь во всех вариантах близка или практически совпадает с точной кривой 5. Кривая 5 характеризуется большим уплощением максимума, по сравнению с другими кривыми, полученными в решеточной модели. Хорошо известно, что в квазихимическом приближении критические температуры завышаются по сравнению с точными решениями. Кривые 6–8 удовлетворяют этой закономерности. Расчеты показывают, что даже самый примитивный вариант жесткой решетки (кривые 6,  $R_p = 4\lambda$  соответствует четырем диаметрам атомов аргона внутри поры) дает достаточно близкое количественное согласие с точными МД-кривыми ( $R_p = 5\sigma$  отвечает расстоянию от центра поры до центров атомов углерода). Учет изменения постоянной решетки и дополнительный учет исключенного объема улучшают это согласие – более точно воспроизводится жидкофазная ветвь.

Для жесткой решетки, как и для объемной фазы, при низких температурах кривая 6 стремится к плотности 0.7, тогда как кривые 7 и 8 (для мягкой решетки) стремятся к величине 0.8. Учет исключенного объема смещает кривую 8 по направлению к кривой 5 по сравнению с кривой 7. Однако при изменении энергетического параметра  $\epsilon_{AA}/k = 1250$  и 250 К газовые ветви (рис. 4) в решеточной модели смещаются в противоположные стороны относительно кривых, полученных методом МД (хотя характер изменения фазовых диаграмм передается качественно верно). Учет мягкости решетки (пунктирные линии) улучшает согласие точных и приближенных расчетов для всех жидкофазных ветвей, а для случая  $\epsilon_{AA}/k = 250$  К также несколько улучшается согласие и для газовой ветви.

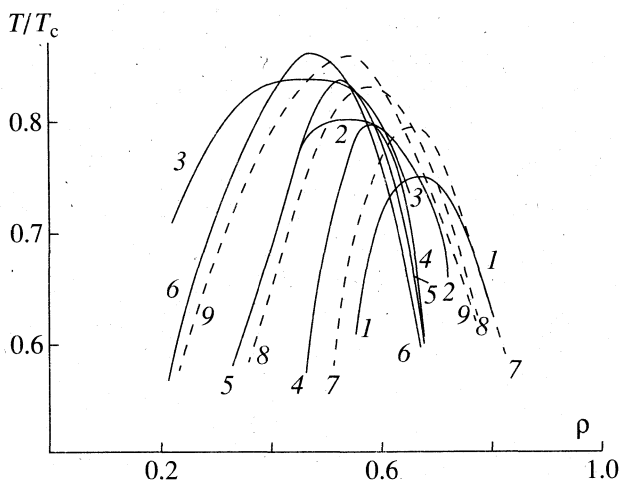


Рис. 4. Сравнение фазовых диаграмм для цилиндрической поры при  $\epsilon_{AA} = 250$  (1, 4, 7), 750 (2, 5, 8) и 1250 К (3, 6, 9). Кривые 1–3 относятся к расчету методом МД ( $R_p = 5\sigma$ ); кривые 4–6 относятся к жесткой решеточной системе ( $R_p = 4\lambda$ ); кривые 7–9 относятся к мягкой решеточной системе ( $R_p = 4\lambda$ ).

Отличия по критическим температурам между точным и приближенными решениями в приведенных координатах для узких пор составляют до  $\sim 7\%$ , что значительно лучше, чем в объемной фазе, где такое же расхождение составляет  $\sim 20$ – $50\%$ . Для того чтобы можно было добиться аналогичного результата в обычных (ненормированных) координатах  $T$ – $\rho$  (или  $\theta$ ) следует дополнительно использовать калибровочные функции [24], позволяющие изменить кривизну кривой расслаивания в окрестности критической точки.

В заключение следует отметить, что полученные уравнения легко обобщаются на смесь близких по размеру компонентов. Новая модель позволяет существенно сократить время расчета фазовых диаграмм и других термодинамических характеристик. Важным достоинством новой модели также является возможность учета влияния межмолекулярного взаимодействия на частоты межчастичных колебаний, так как изменение постоянной решетки меняет как глубину потенциальной ямы, так и ее кривизну в окрестности минимума. Эта информация необходима для расчета концентрационных зависимостей скоростей элементарных реакций в жидких фазах.

Авторы благодарны Дж.М.Д. Макэдрю за предоставленные неопубликованные результаты по расчету кривой сосуществования в поре методом молекулярной динамики. Работа выполнена при поддержке INTAS (проект 96-1186).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B.* Molecular Theory of Gases and Liquids. N. Y.: Wiley, 1954.
2. *Хилл Т.Л.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с.
3. *Barker J.A., Henderson D.* // *Rev. Mod. Phys.* 1976. V. 48. P. 587.
4. *Смирнова Н.А.* Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. С. 334.
5. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
6. *Tovbin Yu.K.* // *Progress in Surface Sci.* 1990. V. 34. P. 1.
7. *Товбин Ю.К.* // *Хим. физика.* 1996. Т. 16. № 6. С. 96.
8. *Товбин Ю.К.* // *Журн. физ. химии.* 1992. Т. 66. С. 1395.
9. *Товбин Ю.К., Вотяков Е.В.* // Там же. 1998. Т. 72. № 10.
10. *Steele W.A.* The Interactions of Gases with Solid Surfaces. N. Y.: Pergamon, 1974.
11. *Tovbin Yu.K., Votyakov E.V.* // *Langmuir.* 1993. V. 9. P. 2652.
12. *Вотяков Е.В., Товбин Ю.К.* // *Журн. физ. химии.* 1994. Т. 68. С. 287.
13. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния: Статистическое введение. М.: Мир, 1978. 400 с.
14. *Лейбфрид Г.* Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.; Л.: ГИФМЛ, 1963. 312 с.
15. *Товбин Ю.К.* // *Метод молекулярной динамики в физической химии.* М.: Наука, 1996. С. 128.
16. *Heffelfinger G.S., van Swol F., Gubbins K.E.* // *Molec. Phys.* 1987. V. 61. P. 1381.
17. *Fisher M.E., Nakanishi H.* // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 75. P. 5857.
18. *Nakanishi H., Fisher M.E.* // *Ibid.* 1983. V. 78. P. 3279.
19. *Tarasova P., Marconi U.M.B., Evans R.* // *Molec. Phys.* 1987. V. 60. P. 573.
20. *Bruno E., Marconi U.M.B., Evans R.* // *Physica A.* 1987. V. 141. P. 187.
21. *de Kreizer A., Michalski T., Findenegg G.H.* // *Pure Appl. Chem.* 1991. V. 63. P. 1495.
22. *Henderson D.* // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 37. P. 632.
23. *Баталин О.Ю., Товбин Ю.К., Федянин В.К.* // *Журн. физ. химии.* 1980. Т. 53. С. 3020.
24. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1998. Т. 72. № 11.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМ

УДК 546.212

### ПОЛИ-N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМ-ГИДРАТНЫЙ КОМПЛЕКС КАК МОДЕЛЬНЫЙ ДЕТЕКТОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМ

© 1999 г. Ю. Э. Кириш, Н. А. Януль, Ю. М. Попков, С. Ф. Тимашев

Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

Исследован температурно-зависимый переход “растворение–осаждение” для макромолекул поли-N-винилкапролактама (ПВКЛ) в водных растворах в отсутствие и в присутствии добавок солей. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии найдено, что энергия эндотермического эффекта составляет  $-1.7$  кДж/(моль полимера). Рассмотрена структура полимер-гидратного комплекса и роль молекул воды в его формировании и стабилизации выгодного конформационного состояния макромолекул, а также механизм перехода при нагревании полимерного раствора. Показана возможность использования макромолекулы ПВКЛ в качестве высокочувствительного детектора для характеристики состояния водной среды и взаимодействий, происходящие в водной системе при введении в нее солей различной природы.

Выяснение механизмов формирования разнообразных свойств водных систем является одной из актуальных проблем физической химии. Строение молекулы воды, широкий спектр действующих сил между этими молекулами, большое разнообразие ассоциатов различной структуры, образующихся и распадающихся в водных растворах в отсутствие и в присутствии других молекул, и другие невыясненные факторы определяют ее специфические свойства и затрудняют решение этой проблемы.

Известны примеры влияния солей различного типа при их введении в водные растворы на каталитическую активность ферментов, на переход “спираль–клубок” в фибриллярных белках (например, коллаген и миозин), на переходы “свертывание–развертывание” в глобулярных белках (рибонуклеаза, лизоцим и др.), на конформационную стабильность природных макромолекул (ДНК, поли-L-глутаминовая кислота) и т.д. (см. цитированную литературу в [1]). Обнаружено влияние этих солей на температуру осаждения синтетических полимеров в воде (поливинилоксазолидинон [1], производные полиоксиэтилена [2] и др.). Концентрационное воздействие лиотропных солей на фазовое разделение смесей неионогенных полимеров в воде (декстран–полиэтиленгликоль, декстран–фиколл (сополимер сахарозы и эпихлоргидрина), декстран–поли-N-винилпирролидон и декстран–поливиниловый спирт) обсуждалось в [3–5], где было сделано заключение, что основным фактором, контролирующим фазовое разделение указанных полимерных смесей в воде в присутствии и отсутствие солей, является изменение макроструктуры водных систем.

Несмотря на большой фактический материал, механизмы формирования разнообразных водных структур в водных растворах при введении солей различного строения остаются недостаточно выясненными вследствие сложности явлений, происходящих одновременно в водной системе, гидратных слоях введенных молекул и полимерной цепи.

Ранее соответствующая информация о формировании полимер-гидратных комплексов была получена для водорастворимого полимера – поли-N-винилкапролактама (ПВКЛ) [6], растворимость которого, определяемая конформационными превращениями полимерной цепи, оказалась температурно-зависимым фактором [6, 7].

В данной работе при исследовании водных систем, содержащих ПВКЛ, было обнаружено, что температура перехода “растворение–осаждение” ( $T_{\text{фр}}$ ) в значительной мере может зависеть от присутствия в растворе неорганических солей различного строения, а характер соответствующих концентрационных зависимостей  $T_{\text{фр}}$  определяется структурой всей водной системы – формированием в водной среде протяженных пространственных структур, в состав которых входят вместе с молекулами воды гидратированные макромолекулы, взаимодействие между которыми реализуются посредством “длиннокоррелированных” цепочек из молекул воды.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение полимера с среднемассовой молекулярной массой ( $M_w$ ), равной  $2.1 \times 10^4$ , и молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n$ , где  $M_n$  – среднечисленная молекулярная масса), равным

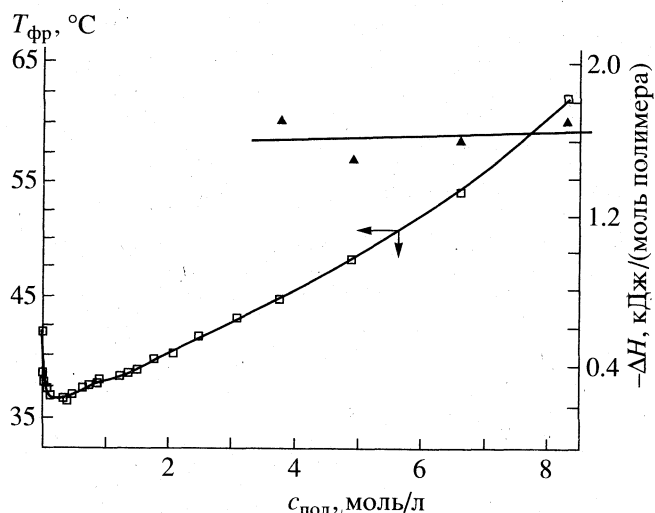


Рис. 1. Влияние концентрации ПВКЛ ( $c_{\text{пол}}$ ) на температуру ( $T_{\text{фр}}$ ) и теплоту ( $-\Delta H$ ) фазового разделения системы ПВКЛ–вода.

3.2, описано в [7]. Определение температуры фазового разделения полимера в концентрированных растворах с ПВКЛ осуществляли методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием калориметра DSC-111 (Setaram) [7]. Исследованный температурный интервал составлял от  $+20^\circ\text{C}$  до  $+80^\circ\text{C}$  при скорости охлаждения и нагрева раствора  $5\text{ К/мин}$ .

Значение температуры осаждения  $T_{\text{фр}}$  можно было также зафиксировать визуально по изменению мутности раствора. При незначительных изменениях величины  $T_{\text{фр}}$  ( $<1-2^\circ\text{C}$ ) температуру осаждения оценивали спектрофотометрически ( $\lambda = 400\text{ нм}$ ) в специальной термостатированной кварцевой ячейке, помещенной в кюветное отделение спектрофотометра СФ-46. Запись турбидиметрической кривой проводили при нагревании раствора со скоростью  $0.25\text{ К/мин}$ . Значение  $T_{\text{фр}}$  ( $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ) находили на полувысоте этой кривой. Сравнение двух последних методов позволило оценить ошибку измерения  $T_{\text{фр}}$  визуальным методом, которая составила  $\pm(0.3-0.5)^\circ\text{C}$ .

При исследовании влияния солевых добавок на значение  $T_{\text{фр}}$  раствор после введения соли тщательно перемешивали до полного растворения соли. Использовался набор солей марок “ч.”, “х. ч.” и “ч. д. а.”.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Влияние концентрации полимера на температуру фазового разделения.* При использовании метода ДСК было обнаружено, что термограммы нагревания концентрированных растворов ПВКЛ с  $M_w = 2.1 \times 10^4$  (концентрации полимера ( $c_{\text{пол}}$ ) со-

ставляли 8.3; 6.6; 4.9 и 4.0 моль/л) характеризуются одним эндотермическим пиком в интервале температур, от  $40$  до  $70^\circ\text{C}$ . Этот пик отсутствует на термограммах нагревания чистой воды и высушенного полимера. Значение температуры, при которой проявляется максимальный эндоэффект, понижается от  $62$  до  $45^\circ\text{C}$  при изменении концентрации ПВКЛ от 8.3 до 4.0 моль/л соответственно. Соответствующие значения  $T_{\text{фр}}$  ПВКЛ в этих же растворах ( $c_{\text{пол}} > 4.0$  моль/л) были определены визуально по помутнению раствора. Найденные значения  $T_{\text{фр}}$ , лишь незначительно (в пределах  $1-2^\circ\text{C}$ ) отличались от таковых, определенных методом ДСК.

Значения  $T_{\text{фр}}$ , найденные визуально для исследованных концентрированных растворов ПВКЛ, представлены на рис. 1. На этом же рисунке приведены значения  $T_{\text{фр}}$  для растворов с концентрациями полимера, меньшими 4.0 моль/л. Видно (рис. 1), что понижение концентрации полимера вызывает уменьшение  $T_{\text{фр}}$ . При  $c_{\text{пол}} \approx 0.4$  моль/л значение  $T_{\text{фр}}$  в рассматриваемом случае (ПВКЛ с  $M_w = 2.1 \times 10^4$ ) становится минимальным и составляет  $36.4^\circ\text{C}$ . При последующем разбавлении (до 0.01 моль/л) наблюдается слабое повышение  $T_{\text{фр}}$  до  $42^\circ\text{C}$ . Возможно, фиксированный рост равновесной величины  $T_{\text{фр}}$  указывает на то, что по крайней мере до концентраций 0.01 моль/л в рассматриваемом случае переход “растворение–осаждение” определяется всей единой системой ПВКЛ–вода, в которой наряду с изменением системы водородных связей при уменьшении  $c_{\text{пол}}$  происходит и изменение условий агрегации частиц, образованных в результате осаждения полимера с низкой молекулярной массой в сильно разбавленных полимерных растворах.

Теплота ( $-\Delta H$ ), рассчитанная из эндотермического пика при концентрациях  $c_{\text{пол}} > 4$  моль/л и отнесенная на мольную концентрацию ПВКЛ в растворе, составляет  $\sim 1.7$  кДж/(моль полимера). Значение  $-\Delta H$  при этом практически не зависит от концентрации полимера в исследованном интервале, как это видно из рис. 1. При более низких концентрациях полимера ( $c_{\text{пол}} < 4.0$  моль/л) эндоэффекты также удается обнаружить. Однако низкая интенсивность пика в этих случаях затрудняет выполнение точного расчета значения  $\Delta H$ . Таким образом, фазовое разделение полимера в рассматриваемой системе сопровождается поглощением тепла, вероятно, при разрушении водородных связей между молекулами воды и амидными группами ПВКЛ; при этом формирующиеся новые водородные связи при  $T > T_{\text{фр}}$  в среднем характеризуются меньшими величинами, нежели у реализующихся в системе при  $T < T_{\text{фр}}$ .

Близкие значения  $\Delta H$ , определенные для ряда систем с различными концентрациями  $c_{\text{пол}}$ , ука-

зывают на то, что при  $T_{\text{фр}}$  в системе ПВКЛ–H<sub>2</sub>O, независимо от содержания числа молекул воды на звено ( $N$ ), происходит разрушение достаточно “энергоемких” ассоциатов определенного типа, образованных молекулами воды и макромолекулами ПВКЛ. Тот факт, что эндоэффект обнаруживается для сильно концентрированного раствора, т.е. для системы с числом молекул воды на звено, равным 2.6 ( $c_{\text{пол}} = 8.3$  моль/л), позволяет утверждать, что в такого типа ассоциаты (полимер-гидратный комплекс) должны входить не более 2–3 молекул воды из всех молекул воды, приходящихся на звено полимера. При этом известно, что молекулы воды взаимодействуют только с группами C=O капролактамовых колец, образуя с ними водородные связи, поскольку атом азота амидной группы в полимерной цепи стерически недосягаем для гидратации [6].

Квантово-химические расчеты структуры и энергии образования пентамера в синдиотактической конформации и двух молекул воды на звено подтвердили возможность формирования полимер-гидратного комплекса, когда две соседние карбонильные группы связываются водородными связями через мостик из двух молекул воды, а остальные две молекулы перекрываются ассоциатом из двух молекул воды, связанных друг с другом через водородную связь, а остальные две молекулы взаимодействуют с первыми “мостиковыми” молекулами воды [7]. Существенно, что участие молекул воды в таком взаимодействии приводит к заметному снижению энергии образования такого пентамер-гидратного комплекса и соответственно способствует тем самым организации более выгодного конформационного состояния для пентамера. Следует отметить, что молекулы воды, находящиеся во втором и более удаленных слоях гидратного комплекса также вносят свой вклад в его стабилизацию. Расчеты показывают, что присоединение дополнительной молекулы воды к атому кислорода “мостиковой” молекулы с образованием водородной связи в большей степени понижает свободную энергию системы (стабилизирует комплекс), нежели в случае, когда молекула воды присоединяется к атому водорода другой “мостиковой” молекулы воды (дестабилизирует комплекс). В первом случае дополнительная молекула воды выступает как H-фрагмент (свободная OH-группа) ассоциата, приближающегося из объема воды к “мостиковым” молекулам.

Из общих соображений следует, что переход “растворение–осаждение” макромолекул ПВКЛ в воде должен контролироваться двумя типами взаимодействий. Первый тип – это рассмотренные выше водородные связи между двумя “мостиковыми” молекулами воды и двумя группами C=O соседних звеньев, энергия взаимодействия которых зависит от состояния гидратного слоя и состояния

всего раствора в целом (стабилизация конформационного состояния макромолекул). Второй тип – это дисперсионные силы между входящими в состав ПВКЛ капролактамовыми кольцами (конформация “кресло”) как внутри цепи, так и между цепями различных макромолекул. Именно эти взаимодействия вызывают конформационное уплотнение клубка, которое сопровождается частичным вытеснением молекул воды из клубка и последующей межмолекулярной агрегацией различных макромолекул (дестабилизация конформационного состояния полимера) [6]. При этом степень разбавления полимерного раствора определяет уровень стабилизации полимер-гидратного комплекса: в интервале  $c_{\text{пол}}$ , от 8.3 до 0.5 моль/л, что соответствует увеличению числа молекул воды на звено от 2.6 до 51.7, происходит заметное снижение температуры  $T_{\text{фр}}$  от 62 до 36.5°C.

Для качественного понимания такой закономерности необходимо иметь в виду, что водные молекулы имеют тенденцию к структурированию путем образования ассоциатов с тетраэдрическим расположением молекул, поскольку молекула воды может выступать как донор двух протонов, так и как акцептор двух протонов [8]. При разбавлении полимерного раствора доля ассоциатов такого типа увеличивается, вовлекая в свою структуру молекулы воды из второго или третьего гидратных слоев вблизи полимерной цепи, что и ослабляет водородные связи в “мостиковых” молекулах воды с карбонильными группами, а также усиливают дисперсионные взаимодействия между кольцами с нарушением устойчивой конформации цепи.

Достаточно низкое значение теплоты эндоэффекта (1.7 кДж/(моль полимера)) при фазовом превращении, с которым связано разрушение прочных “мостиковых” связей вблизи цепи, позволяет использовать макромолекулы ПВКЛ в качестве высокочувствительного детектора для характеристики состояния водной среды и взаимодействий, происходящие в водной системе при введении в нее новых молекул-добавок. При этом измеряемой фиксированной величиной, которая вводится для характеристики состояния исследуемых систем, является  $T_{\text{фр}}$ .

*Влияние концентрации неорганических солей на фазовый переход ПВКЛ-гидратного комплекса.* Прежде всего, возникает вопрос об изменении величины  $T_{\text{фр}}$  как характеристики состояния водной системы при введении в эту систему неорганических солей. При изучении зависимости значения  $T_{\text{фр}}$  от концентрации солей различной природы в качестве исходного выбирали водный раствор ПВКЛ с концентрацией полимера  $c_{\text{пол}} = 0.02$  моль/л. Соответствующие зависимости, показывающие изменение величины  $T_{\text{фр}}$  при введении солей различного строения (KCNS, NaClO<sub>4</sub>,



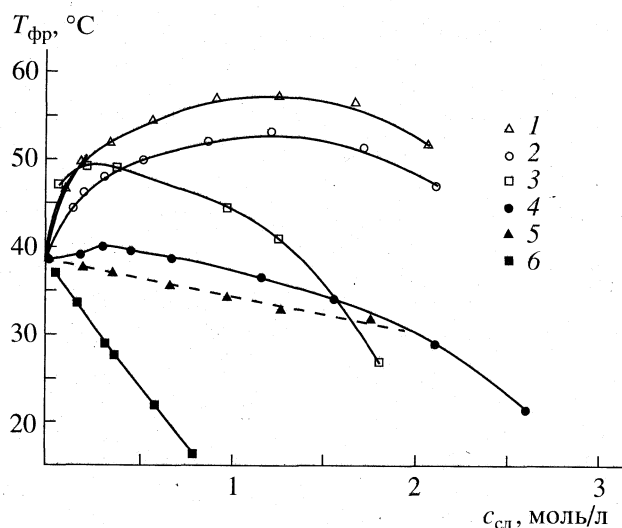


Рис. 2. Влияние концентрации соли ( $c_{\text{сл}}$ ) на температуру фазового разделения ПВКЛ ( $T_{\text{фр}}$ ) в водно-солевом растворе ( $c_{\text{пол}} = 0.02$  моль/л): 1 – KCNS, 2 – KI, 3 – NaClO<sub>4</sub>, 4 – KBr, 5 – LiCl, 6 – KF.

KI, KBr, KF и LiCl) в водный раствор с ПВКЛ приведены на рис. 2. При анализе этих данных можно выделить два вида зависимостей  $T_{\text{фр}}$  от концентрации соли ( $c_{\text{сл}}$ ) в растворе в интервале от нуля до 2–3 моль/л. Для солей KF и LiCl наблюдается пропорциональное уменьшение  $T_{\text{фр}}$  с увеличением концентрации соли.

Для проведения сравнительной оценки действия солей на  $T_{\text{фр}}$  представляется полезным ввести фактор стабилизации полимер-гидратного комплекса:  $\gamma = dT_{\text{фр}}/dc_{\text{сл}}$ . Линейная зависимость  $T_{\text{фр}}$  от  $c_{\text{сл}}$  в случае KF и LiCl означает постоянство этого фактора в исследованном интервале концентраций вводимых в раствор солей, а именно,  $\gamma_{\text{LiCl}} = -4.5 \pm 0.3$  и  $\gamma_{\text{KF}} = -29 \pm 1$  (К л)/моль. Другими словами, введение этих солей трансформирует структуру полимер-гидратного комплекса, причем соль KF вызывает более значительный дестабилизирующий эффект, чем соль LiCl.

В случае NaClO<sub>4</sub>, KCNS, KI и KBr обнаруживаются экстремальные зависимости  $T_{\text{фр}}$  от  $c_{\text{сл}}$ . Значения  $T_{\text{фр}}$  в исследованном концентрационном интервале (до 2 моль/л) для KCNS и KI заметно превышают значение  $T_{\text{фр}}$  в чистой воде. Так, максимальное значение  $T_{\text{фр}}$  реализуется при концентрациях 1–1.2 моль/л и составляет 57.5°C при введении KCNS и 53°C при добавлении KI. Для NaClO<sub>4</sub> значение  $T_{\text{фр}}$  поднимается до 49°C при  $c_{\text{сл}} = 0.2$ –0.4 моль/л. В случае KBr повышение  $T_{\text{фр}}$  является менее значительным, чем в случае KCNS и KI величина  $T_{\text{фр}}$  максимальна (39.8°C) при  $c_{\text{сл}} = 0.3$  моль/л ( $T_{\text{фр}} = 38.6^\circ\text{C}$  при  $c_{\text{KBr}} = 0$ ). Дальнейшее повышение вводимых в раствор кон-

центраций KBr и NaClO<sub>4</sub> приводит к резкому падению температуры осаждения (рис. 2).

Из приведенных данных следует, что соли KCNS и KI в исследованном интервале концентраций выступают в качестве сильных стабилизаторов полимер-гидратного комплекса. В то же время соли KBr и NaClO<sub>4</sub> являются слабыми стабилизирующими агентами. Первая соль проявляет этот эффект до 0.4 моль/л, вторая – до 1.3 моль/л. Затем при дальнейшем увеличении  $c_{\text{сл}}$  эти соли оказывают дестабилизирующее действие, что выражается в резком падении  $T_{\text{фр}}$ .

В связи с найденными закономерностями интересно отметить результаты работы [3], где изучался эффект солей, вводимых в систему декстран–фиколл–вода, на пороговую концентрацию ( $c_{\text{пор}}$ ) смеси двух полимеров, необходимую для фазового расслоения в этой системе. Вид зависимостей  $c_{\text{пор}}$  от концентрации соли для указанной выше системы [3] практически совпадает с видом зависимостей  $T_{\text{фр}}$  для ПВКЛ при введении солей той же природы (рис. 2). В случае KCNS, KI, KBr значение  $c_{\text{пор}}$  смеси двух полимеров повышается при увеличении концентрации соли в растворе (колоколообразные кривые), а в случае KF и K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) значение  $c_{\text{пор}}$  снижается линейным образом по мере того, как в систему вводится соль (прямолинейные зависимости). Такого рода эффекты солей различной природы могут быть связаны с тем, что эти соли оказывают различное влияние на структуру воды, изменение которой, в свою очередь, находит отражение в различной растворимости смеси двух исследованных полимеров [3].

В рассматриваемом нами случае система ПВКЛ–вода также выступает в качестве индикатора общих изменений в структуре воды, вызываемых введением неорганических солей. Приведенные выше данные о структуре полимер-гидратного комплекса позволяют высказать некоторые предположения о механизме влияния вводимой соли на поведение макромолекул в воде, а в дальнейшем на структуру и состояние водных ассоциатов.

Для обсуждения этого вопроса укажем, прежде всего, на данные работы [9], где исследовалась самодиффузия молекул воды в водных растворах ряда солей в широком интервале концентраций соли при температуре 35°C, которая близка к интересующей нас температуре  $T_{\text{фр}}$  (рис. 3). В [9] показано, что зависимость коэффициента самодиффузии молекул воды ( $K_{\text{сд}}$ ) от концентрации соли ( $c_{\text{сл}}$ ) является экстремальной для KI и KBr и линейной для LiCl и KF. Введение KI вызывает заметное повышение коэффициента самодиффузии, что указывает на более высокую подвижность молекул воды в солевом растворе в сравнении с таковой в чистой воде. Максималь-

ная подвижность была характерна для растворов с  $c_{\text{сд}} = 1.2\text{--}2.2$  моль/л. При введении в водную среду KF или LiCl происходит уменьшение подвижности (для KF в большей степени, для LiCl в меньшей степени) молекул воды (рис. 3).

Сравнение зависимостей на рис. 2 и 3 показывает, что характерные зависимости  $K_{\text{сд}}$  от  $c_{\text{сд}}$  и  $T_{\text{фр}}$  от  $c_{\text{сд}}$  при введении KI, KBr, LiCl и KF оказываются качественно подобными. Для исследуемой области концентраций KI введение в водный раствор ПВКЛ этой соли вызывает значительный стабилизирующий эффект на конформационное состояние полимер-гидратного комплекса. В то же время соли KF и LiCl оказывают дестабилизирующее действие на обсуждаемый полимер-гидратный комплекс (рис. 2).

Тот факт, что присутствие соли KI в воде в исследованном интервале концентраций увеличивает подвижность молекул воды, указывает на некоторое нарушение исходной тетраэдрической структуры водных ассоциатов в объеме воды с появлением ассоциатов другого типа с “Н-фрагментами” (ассоциаты со свободными ОН-группами). Молекулы воды в таких водных системах могут иметь более высокую подвижность (большой коэффициент самодиффузии) только в том случае, если произойдет “ослабление” системы водородных связей в солевых растворах по сравнению с системой водородных связей в чистой воде. Другими словами, должно эффективно уменьшиться число водородных связей на одну молекулу воды в системе и, возможно, повыситься доля ассоциатов с “Н-фрагментами”. Именно последние, как следует из квантово-химических расчетов ПВКЛ-гидратного комплекса, повышают энергию взаимодействия “мостиковых молекул” с С=О-диполями и способствуют стабилизации конформационного состояния указанного комплекса, что проявляется на опыте в возрастании  $T_{\text{фр}}$ . Следовательно, введение NaCO<sub>3</sub>, KCNS или KI приводит к нарушению структуры водных ассоциатов с тетраэдрическим расположением молекул и способствует увеличению в растворе доли ассоциатов с “Н-фрагментами”.

В том случае, когда в воде присутствуют соли LiCl или KF, уменьшение подвижности молекул воды можно связать с их сильной ассоциацией вблизи анионов и катионов указанных солей. В этом случае также имеет место нарушение структуры ассоциатов с тетраэдрическим расположением молекул воды, когда часть от общего количества молекул воды в растворе вовлекается в образование гидратных слоев вблизи анионов, катионов или их пар, а остальная часть, возможно, подвергается поляризующему действию таких гидратированных ионов. Можно полагать, что молекулы воды, образующие второй, третий и последующие гидратные слои, формируют тип ассоциатов, в которых происходит упрочнение водородных связей

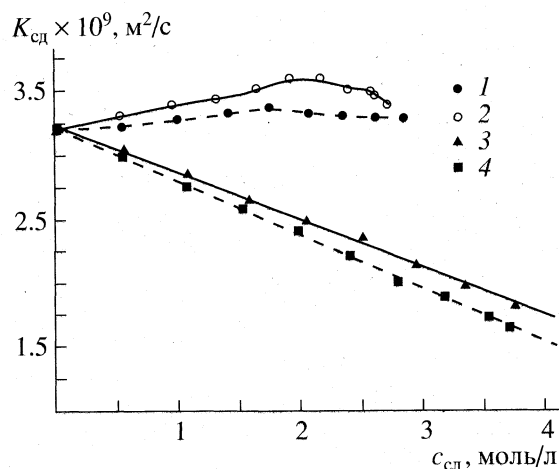
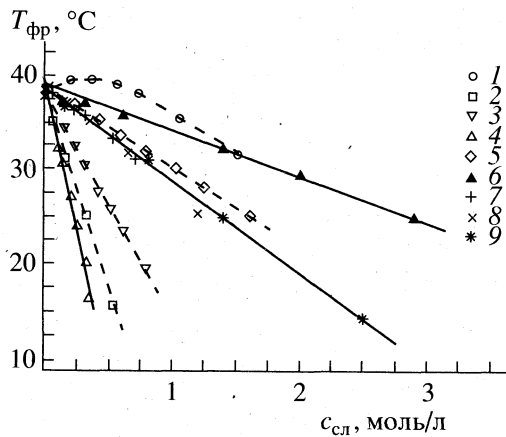


Рис. 3. Влияние концентрации соли ( $c_{\text{сд}}$ ) на коэффициент самодиффузии ( $K_{\text{сд}}$ ) молекул воды в водно-солевом растворе: 1 – KI, 2 – KF, 3 – KBr, 4 – LiCl.

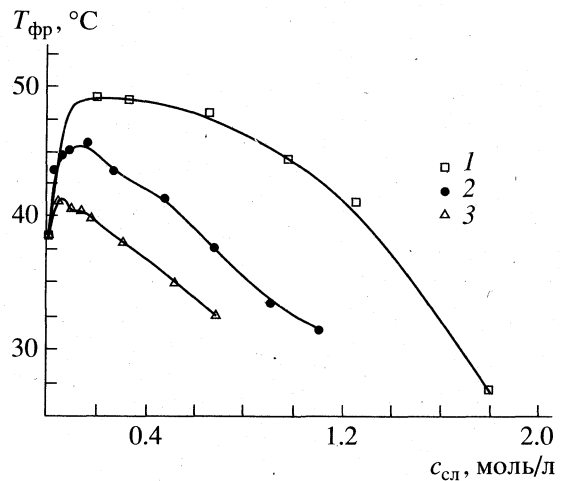
между молекулами воды с уменьшением в растворе числа молекул воды с “Н-фрагментами”. Падение  $T_{\text{фр}}$  при увеличении концентрации LiCl или KF отражает тот факт, что доля таких сильно ассоциированных молекул воды в системе увеличивается с одновременной частичной дегидратацией макромолекул ПВКЛ.

Здесь следует отметить ИК-спектроскопические данные по влиянию анионов на содержание водных ассоциатов различных типов [2] в насыщенных растворах электролитов при 23°C: присутствие в растворе KI вызывает повышенное поглощение в области слабых водородных связей (в меньшей степени – KBr и еще в более меньшей – KCl) и снижение интенсивности в области сильных водородных связей, в то же время соль KF оказывает противоположный эффект, увеличивая поглощение в области сильных водородных связей. Эти данные, указывающие на различный характер ассоциации молекул воды в присутствии KI и KF, в сопоставлении с приведенными выше результатами по влиянию этих же солей на величину  $T_{\text{фр}}$  комплекса, указывают на возможность утверждать о значительной перестройке структуры полимер-гидратных комплексов, находящихся в чистой воде, по мере добавления указанных солей.

То обстоятельство, что изменение значения  $T_{\text{фр}}$  в случае ПВКЛ доступно прямым измерениям уже при введении весьма малых количеств соли ( $c_{\text{сд}} = 0.01\text{--}0.03$  моль/л в случае KI и KF), когда среднее расстояние между ионами в воде является достаточно большим (40–50 Å [1]), свидетельствует о высокой “конформационной” чувствительности полимерного комплекса к состоянию водной среды, а присутствие введенного вещества в воде передается к “мостиковым” молекулам воды на



**Рис. 4.** Влияние концентрации соли ( $c_{сл}$ ) различной природы на температуру фазового разделения ( $T_{фр}$ ) ПВКЛ в водно-солевом растворе ( $c_{пол} = 0.02$  моль/л): 1 –  $KNO_3$ , 2 –  $K_2CO_3$ , 3 –  $KOH$ , 4 –  $Na_2SO_4$ , 5 –  $CsCl$ , 6 –  $NH_4Cl$ , 7 –  $RbCl$ , 8 –  $NaCl$ , 9 –  $KCl$ .



**Рис. 5.** Влияние концентрации перхлоратов с различными катионами ( $c_{сл}$ ) на температуру фазового разделения ( $T_{фр}$ ) ПВКЛ ( $c_{пол} = 0.02$  моль/л): 1 –  $NaClO_4$ , 2 –  $NH_4ClO_4$ , 3 –  $Mg(ClO_4)_2$ .

макромолекуле благодаря появлению ассоциатов, различающихся энергиями водородных связей.

Интересно отметить, что каждая соль характеризуется своей спецификой влияния на величину  $T_{фр}$  и, тем самым, на соотношение указанных выше ассоциатов в водном растворе (рис. 4). Для многих из них обнаруживается линейная зависимость  $T_{фр}$  от концентрации соли в воде, что указывает на постоянство фактора стабилизации ( $\gamma$ ) полимер-гидратного комплекса в указанных диапазонах изменения  $c_{сл}$  (таблица).

Таким образом, данные таблицы и рис. 4 позволяют заключить, что все исследованные соли различным образом влияют на фактор стабилизации комплекса, за исключением солей  $KCl$ ,  $NaCl$  и  $RbCl$ , для которых значение  $\gamma$  одинаково и составляет  $-10 \pm 0.5$  (К Тл)/моль. При этом природа аниона в большей степени влияет на устойчивость полимерного комплекса по сравнению с природой

катиона. Так, для анионов стабильность комплекса растет в ряду  $SO_4^{2-} < H_2PO_4^- < CO_3^{2-} < F^- < HO^- < HCOO^- < Cl^- < NO_3^- < Br^- < ClO_4^- < I^- < CNS^-$ . Введение в воду солей в такой последовательности вызывает разрушение водных ассоциатов с тетраэдрическим расположением молекул, которое сопровождается накоплением в водно-солевом растворе ассоциатов с “Н-фрагментами” или частично свободными (“не задействованными” на водородную связь) ОН-группами.

Полученные данные позволяют дать оценку дестабилизирующего влияния катионов при одинаковом анионе ( $Cl^-$ ) на конформационное состояние ПВКЛ-комплекса:  $NH_4^+ < Li^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+} \approx Cs^+ < K^+ = Na^+ = Rb^+ < Ba^{2+}$  (таблица). Последовательность катионов в таком ряду может быть другой, если анион  $Cl^-$  заменить на  $ClO_4^-$  (рис. 5). Видно, что введение солей  $NaClO_4$ ,  $NH_4ClO_4$  и  $Mg(ClO_4)_2$  различным образом влияет на изменение величины  $T_{фр}$ . В данном случае эта последовательность для указанных трех катионов иная, а именно:  $Na^+ < NH_4^+ < Mg^{2+}$ . Если соль  $NaClO_4$  до концентрации 1 моль/л выступает как стабилизатор полимер-гидратного комплекса, то  $Mg(ClO_4)_2$  при концентрации с 0.2 моль/л и выше является разрушителем этого комплекса, что указывает на включение большого числа молекул воды в гидратную оболочку  $Mg(ClO_4)_2$ , чем в гидратную оболочку  $NH_4ClO_4$ .

Таким образом, ПВКЛ-гидратный комплекс выступает в качестве модельного детектора общего состояния водного раствора по мере введе-

Влияние природы соли на коэффициент стабилизации ( $\gamma$ , (К л)/(моль)) ПВКЛ-гидратного комплекса

Соль	$-\gamma$	Соль	$-\gamma$
KF	$29 \pm 1$	$K_2CO_3$	$43 \pm 2$
$NH_4Cl$	$4.5 \pm 0.2$	$Na_2SO_4$	$57 \pm 3$
LiCl	$4.5 \pm 0.2$	$Cs_2SO_4$	$56 \pm 3$
NaCl	$10 \pm 1$	$MgCl_2$	$5.4 \pm 0.5$
KCl	$10 \pm 1$	$CaCl_2$	$8.0 \pm 0.5$
RbCl	$10 \pm 1$	$BaCl_2$	$12.0 \pm 1$
CsCl	$8.5 \pm 0.3$	$NaH_2PO_4$	$49 \pm 3$
NaOH	$25 \pm 1$	CHOONa	$14 \pm 1$
KOH	$25 \pm 1$		

ния в него других молекул, взаимодействующих с водой. Изменение величины  $T_{\text{фр}}$  косвенным образом отражает концентрационное соотношение нескольких типов ассоциатов. Первый тип – ассоциированные молекулы воды с тетраэдрическим их расположением, которые присутствуют в чистой воде. Второй тип – это ассоциаты, которые возникают при введении солей с анионами  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\Gamma^-$  и  $\text{CNS}^-$ . Как следует из данной работы, эти ассоциаты, вероятно, состоят из слабо ассоциированных молекул воды или из молекул воды с частично свободными протонами (“Н-фрагментами”) и повышают устойчивость полимерного детектора к нагреванию. Третий тип – ассоциаты, молекулы воды которых не только не участвуют в образовании водородных связей с “мостиковыми” молекулами полимер-гидратного комплекса, но и способны “извлекать” молекулы из гидратного слоя макромолекул из-за сильных водородных связей между ними. Соли, имеющие отрицательное значение  $\gamma$ , как раз и создают этот тип ассоциатов в воде.

Разнообразный характер температурного поведения перехода “растворение–осаждение” для ПВКЛ при увеличении концентрации веществ различной природы в воде (в данном случае неорганических солей) демонстрирует тот факт, что каждое соединение имеет свою характерную особенность взаимодействия с молекулами воды в растворе, влияя на концентрационное соотношение указанных трех типов ассоциатов. Первичная информация о присутствии молекул того или

иного вещества в воде проявляется через регулирование концентрационного соотношения описанных выше типов ассоциатов молекул воды в растворе. И, как оказалось, полимерная молекула из ряда поли-N-виниламидов с определенным специфическим строением может служить в качестве чувствительного детектора этого изменения состояния водного раствора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хунпель П., Шлейх Т. Структура и стабильность биологических макромолекул / Пер. с англ. под ред. М.В. Волькенштейна. М.: Мир, 1973. С. 320.
2. Лук В. Вода в полимерах / Под ред. С. Роуланда. М.: Мир, 1984. С. 50.
3. Заславский Б.Ю., Левин В.Ю., Махмудов А.У. и др. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 3. С. 649.
4. Zaslavsky B.Yu., Miheeva L.M., Aleschko-Ozhevskii Yu.P., Mahmudov A.U. et al. // J. Chromatogr. 1988. V. 439. P. 267.
5. Zaslavsky B.Yu., Bagirov T.O., Borovskaya A.A. et al. // Polymer. 1989. V. 30. P. 2103.
6. Kirsh Yu.E. Water-Soluble Poly-N-Vinylamides: synthesis and physico-chemical properties. Chichester: John Wiley & Sons, 1998. P. 233.
7. Януль Н.А., Землянова О.Ю., Калниньш К.К., Кирш Ю.Э. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. С. 1857.
8. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. С. 712.
9. Загайнов В.М. Дис. ... канд. хим. наук. Йошкар-Ола: Марийский государственный педагогический институт им. Н.К. Крупской, 1996.

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ  
СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 539.192

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЙ МЕТОД РАСЧЕТА  
ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ  
С УЧЕТОМ ПАРНОЙ КОРРЕЛЯЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ

© 1999 г. А. М. Токмачев, А. Л. Чугреев

Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

Разработан полуэмпирический метод расчета электронной структуры молекул, учитывающий парную корреляцию электронов, образующих химическую связь. В качестве электронной волновой функции молекул использовано антисимметризованное произведение строго локализованных гетиналей. Полученным методом рассчитан ряд тестовых молекул с использованием как стандартной, так и модифицированной параметризации MINDO/3.

В современных *ab initio* методах квантовой химии получение удовлетворительных с точки зрения химии результатов достигается за счет расширения базиса одноэлектронных функций, учета большего числа конфигураций или учета поправок теории возмущений высших порядков. Эти подходы требуют значительных затрат машинного времени, которые к тому же быстро растут с увеличением размера системы (вплоть до  $N^5$ – $N^7$ , где  $N$  – размерность базиса одноэлектронных орбиталей) [1], что ограничивает применение *ab initio* подходов к реальным системам.

Полуэмпирические методы, использующие приближение самосогласованного поля для пробной волновой функции электронов, достигают химически осмысленных результатов за счет подбора параметров под экспериментально наблюдаемые значения теоретически вычисленных свойств. Однако рост затрат машинного времени от числа базисных функций представляется кубической зависимостью  $N^3$ , поэтому и их применение к системам большого размера может сталкиваться с определенными трудностями. Столь высокие требования к вычислительным ресурсам не позволяют применять методы квантовой химии при массивных расчетах потенциальной энергии молекулярных систем, необходимых, например, в задачах молекулярной динамики химических реакций. Поэтому с практической и методической точек зрения важно развитие квантово-химических методов с зависимостью от размера системы более слабой, чем кубическая. Для построения таких методов следует избегать диагонализации матриц размера  $N \times N$ . В работах [2, 3], например, указанная диагонализация обходится за счет ничем нескомпенсированного пренебрежения матричными элементами фокиана между базисными функциями, центрированными на удаленных в пространстве атомах. Однако линейной

зависимости затрат машинного времени от размера системы можно достигнуть введением базиса одноэлектронных функций, определяемых помимо хартри-фоковской процедуры, а именно, при использовании совершенно другой формы вариационной волновой функции электронов. На этом пути возможно создание методов, эффективных с точки зрения затрат машинного времени и одновременно учитывающих корреляцию электронов [4]. Именно данный подход будет использован в настоящей работе.

Другой аспект применимости метода молекулярной динамики или метода Монте-Карло к проблемам химической реакционной способности состоит в том, что для описания химических превращений, имеющих место в больших молекулах, в принципе, нет необходимости в применении квантово-химического (квантово-механического) описания ко всей молекуле, так как собственно химические превращения затрагивают лишь ее малую часть. Это обстоятельство разные авторы пытаются учесть, применяя разноуровневое описание для разных частей молекулы [5, 6]. Реакционный центр при этом описывают точными методами квантовой химии, а оставшуюся часть – методами молекулярной механики [7]. Однако в настоящее время такого рода подходы представляют собой *ad hoc* процедуры, в которых форма и характер взаимодействия частей системы, описываемых квантово-химическими (QM) методами и молекулярно-механическими (MM) методами, не имеет никакого обоснования [8–26]. В действительности такое описание требовало бы явного разделения переменных. Такая процедура, будучи выполненной, обеспечила бы корректный функциональный вид сшивки разнородных описаний разных частей молекулярной системы.

Отделение электронных переменных, контролирующих химическое превращение, от ко-

ординат остальных электронов сталкивается с определенными трудностями. Стандартные квантово-химические процедуры, основанные на приближении МО ЛКАО, предоставляют нам делокализованное описание системы. Канонические МО, делокализованные по всей молекуле, не обладают свойством переносимости, и поэтому описание в терминах МО ЛКАО не может обеспечить корректную шивку, когда разные связи одного атома принадлежат разным подсистемам. Логичной основой для построения смешанных QM/MM-методов мог бы стать такой квантово-химический метод описания электронной структуры молекул, в котором одноэлектронные состояния хорошо локализованы. В методе, осуществляющем шивку, волновая функция системы должна строиться из локализованных двухэлектронных связевых волновых функций (геминалей) [27]. Получающиеся в этом методе внутрисвязевые свойства и характеристики межсвязевых взаимодействий имеют наглядный физический смысл и могут быть интерпретированы в виде вкладов, аналогичных тем, которыми оперирует MM-метод.

Полуэмпирический квантово-химический метод может использовать разные типы пробных волновых функций. Конкретный вид волновой функции определяется особенностями класса молекул, на который ориентирован метод, и теми физическими свойствами или явлениями, которые необходимо воспроизвести в его рамках. Так, для описания химических превращений важно уметь описывать разрыв и образование химических связей. Однако пробная волновая функция одноэлектронного приближения, как хорошо известно, имеет неправильный предел при разрыве связей, что особенно наглядно видно на примере молекулы водорода: вне зависимости от расстояния между атомами водорода волновая функция электронов в этом приближении остается неизменной, а веса ионных и ковалентных конфигураций равными, что приводит к физически неправдоподобному описанию системы при больших межатомных расстояниях, т.е. при гомолитическом разрыве  $\sigma$ -связи.

С другой стороны, теория разделенных электронных пар, в которой пробная волновая функция основного состояния  $2n$ -электронной системы строится в виде антисимметризованного произведения  $n$  сильно ортогональных геминалей [28], учитывает внутрисвязевые корреляции электронов, т.е. определяет соотношение ионных и ковалентных вкладов вариационно, что позволяет корректно описывать предел, отвечающий гомолитическому разрыву  $\sigma$ -связей.

Особого внимания заслуживает метод PCILO (perturbation configuration interaction of local orbitals) [29], который основан на использовании тео-

рии возмущений для учета корреляции электронов, но в качестве приближенного основного состояния использует волновую функцию одноэлектронного приближения, построенную из связевых волновых функций, определенных a priori. В свою очередь, связевые волновые функции в этом методе предполагаются локализованными и строятся для каждой связи максимизацией перекрытия гибридных орбиталей (ГО). Такое определение отнюдь не гарантирует того, что полученные ГО будут оптимальными с точки зрения вариационного принципа. Кроме того, большие внутрисвязевые корреляционные поправки учитываются только по теории возмущений, что может вызвать нежелательные проблемы со сходимостью ее рядов. Однако нет необходимости вычислять внутрисвязевые корреляционные эффекты в рамках теории возмущений – они могут быть вычислены вариационно. Для этого необходимо решить квантово-механическую задачу для каждой двухэлектронной связи (пары электронов) в пределах подпространства относящихся к ней базисных одноэлектронных функций. Таким образом мы приходим к теории, которая дает нам наилучшую локальную двухэлектронную волновую функцию (геминаль), представляющую химическую связь.

Такое рассмотрение пар электронов при описании сложной молекулы соответствует интуитивно ясной химической концепции электронных пар, восходящей еще к Льюису. В то же время в рамках данного подхода льюисовские представления оказываются результатом оптимизации полной энергии на определенном классе функций. Как показывают расчеты конкретных молекул, для системы с числом базисных функций  $\sim 100$  вычисление электронной структуры методом PCILO в  $\sim 100$  раз быстрее расчета с применением процедуры ССП [30].

В литературе описаны также и вариационные методы, использующие локализованные орбитали. Эти орбитали локализованы на связях или неподеленных электронных парах и не содержат "хвостов" на остальных атомах молекулы. Такие МО получили название строго локализованных (SLMO) [31]. Для насыщенных органических молекул, чьи канонические МО можно хорошо локализовать стандартными методами [32–36], основанными на варьировании произвольных критериев локализации, SLMO оказывается неплохим приближением к МО, получающимся локализацией канонических делокализованных МО ЛКАО, удовлетворяющих уравнениям Хартри–Фока–Рутана. Существуют две группы методов, позволяющих найти гибридные орбитали. Первая группа основана на a posteriori процедурах, использующих решение уравнений Хартри–Фока–Рутана. Во второй группе методов гибридный базисный набор определяется без предварительного реше-

ния одноэлектронной проблемы. По вполне понятным причинам вторая группа более предпочтительна. Преобразование от атомного базиса к гибриднему неоднозначно, и существуют различные критерии его выполнения, основанные как на чисто геометрических факторах [37] (когда пытаются расположить ГО по направлению к атому, с которым образуется химическая связь), так и на максимизации перекрывания ГО, принадлежащих разным атомам, но относящихся к одной и той же связи [38]. Подобные преобразования дают близкие результаты. В то же время эти подходы не являются вполне обоснованными, и было бы более логично определять ГО вариационно вместе с другими параметрами электронной волновой функции.

Близкий к описанному выше подход использован в работе [39] и реализован на *ab initio* уровне. Это приближение получило название по типу волновой функции антисимметризованного произведения строго локализованных геминалей (antisymmetrized product of strictly localized orbitals – APSLG). В работе [40] было показано, что волновая функция приближения APSLG может служить формальной основой для разделения электронных переменных в комбинированных QM/MM-методах. Приближение APSLG близко к другим парным теориям, в частности к обобщенному методу валентных связей и его разновидностям – с использованием полного активного пространства [41] и с предпочтительным спариванием [42]. Отличие состоит в способе определения базисных функций при конструировании связевой функции. Так, в отличие от метода валентных связей в методе APSLG веса ионных и ковалентных вкладов определяются для каждой геминали вариацией функционала энергии.

*Ab initio* подход [39], использующий функцию APSLG, был протестирован лишь на небольшом количестве простейших молекулярных систем. Полученные результаты не позволяют сделать однозначного вывода о применимости этого приближения к расчету больших молекулярных систем, так как уже в случае молекулы  $\text{CH}_3\text{F}$  электронная энергия в приближении APSLG оказывается заметно выше, чем в методе ССП при использовании идентичных базисов [43]. Расчет потенциальной кривой для диссоциации одной С–Н-связи в молекуле метана показал, что при длине связи С–Н, близкой к равновесной, приближение APSLG дает энергию более низкую, чем обобщенный метод валентных связей, а на диссоциационном пределе по не вполне понятной причине наблюдается обратное соотношение. В дополнение к указанным неопределенностям, неэмпирическая реализация метода APSLG потребовала введения биортогональных волновых функций и замены вариационного метода определения коэффициентов геминалей на метод моментов, что дополнительно

затрудняет интерпретацию отдельных составляющих энергии. Мы предприняли исследование возможности полуэмпирической реализации квантово-химического метода, использующего пробную функцию приближения APSLG.

Для полуэмпирической параметризации метода APSLG в качестве стартовой мы использовали хорошо известную параметризацию MINDO/3 [44], которая удовлетворительно воспроизводит энергетические характеристики и геометрические параметры органических соединений применительно к пробной волновой функции электронов в приближении Хартри–Фока. Кроме того, как было отмечено в [45], одноцентровые параметры метода MINDO/3 близки к оценкам, получаемым как из спектров свободных атомов и ионов [46], так и в рамках теории эффективного гамильтониана валентной оболочки [47]. Это позволяет сделать вывод о том, что особенности пробной волновой функции приближения ССП находят отражение в двухцентровых параметрах метода MINDO/3, тогда как одноцентровые параметры метода MINDO/3 достаточно универсальны и не чувствительны к деталям пробной волновой функции электронов. Используя параметризацию интегралов по слэтеровским АО, применяемую в методе MINDO/3, и вид волновой функции метода APSLG, мы построим функционал энергии, вариация которого дает оценку параметров волновой функции системы и ее электронной (и полной) энергии.

## ТЕОРИЯ

Рассмотрим выражение для полной электронной энергии (функционала энергии) в приближении APSLG–MINDO/3. Гамильтониан молекулярной системы можно представить в виде суммы одно- и двухцентровых вкладов:

$$H = \sum_A H_A + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} H_{AB}. \quad (1)$$

В качестве одноэлектронных базисных функций для построения геминалей метода APSLG–MINDO/3 выберем гибридные орбитали (ГО). На каждом атоме будем строить ГО с помощью ортогонального преобразования исходного набора АО. При этом оптимальные ГО определяются вариационно – из условия минимума функционала энергии. Таким образом, для каждого тяжелого (не водородного) атома необходимо определить шесть независимых углов, определяющих матрицу  $h \in \text{SO}(4)$  – ортогонального преобразования в четырехмерном пространстве (преобразование атомного базиса из одной *s*- и трех *p*-орбиталей к базису ГО). Обозначим ГО, относящиеся к *m*-й химической связи как  $r_m$  и  $l_m$  (правая и левая ГО, относящиеся к связи *m*). Тогда выражение для них



через атомные базисные функции можно записать как

$$r_{m\sigma} = \sum_i h_{mi}^r a_{i\sigma}, \quad (2)$$

$$l_{m\sigma} = \sum_i h_{mi}^l a_{i\sigma}. \quad (3)$$

Молекулярные интегралы известны в приближении MINDO/3 в базисе валентных *s*- и *p*-функций. Поскольку геминиали выражены через ГО, то и интегралы должны быть преобразованы к этому базису. Разлагая ГО по атомному базису, мы получаем молекулярные интегралы в базисе ГО в виде линейной комбинации стандартных интегралов метода MINDO/3. Выпишем выражения для всех интегралов, используя матрицу ГО *h*.

Пусть *t* – произвольная ГО (*r* или *l*). Параметр  $U_m^t$ , представляющий притяжение электрона на ГО  $t_m$  к своему остову можно выразить как

$$U_m^t = \sum_i h_{mi}^{t2} U_i, \quad (4)$$

где индекс *i* нумерует *s*- и *p*-АО, принадлежащие данному тяжелому атому. Притяжение электрона к другим остовам и отталкивание электронов на орбиталях разных атомов не зависят от орбитального (азимутального) квантового числа *l*, т.е. одинаковы для *s*- и *p*-АО, и поэтому для любых ГО выражаются через кулоновский двухцентровый интеграл  $\gamma_{AB}$  и заряды остовов  $Z_B$ , как и в методе SCF-MINDO/3. Из интегралов, характеризующих отталкивание двух электронов на одном атоме, для оценки энергии с волновой функцией приближения APSLG требуются лишь некоторые. Выразим их через соответствующие интегралы в базисе АО:

$$(mm|mm) = \sum_i h_{mi}^{t4} (ii|ii) + \quad (5)$$

$$+ 2 \sum_{i < j} h_{mi}^{t2} h_{mj}^{t2} [(ii|jj) + 2(ij|ij)],$$

$$(m_1 m_1 | m_2 m_2) = \sum_i h_{m_1 i}^{t2} h_{m_2 i}^{t2} (ii|ii) +$$

$$+ \sum_{i < j} [h_{m_1 i}^{t2} h_{m_2 j}^{t2} + h_{m_1 j}^{t2} h_{m_2 i}^{t2}] (ii|jj) + \quad (6)$$

$$+ 4 \sum_{i < j} h_{m_1 i}^t h_{m_1 j}^t h_{m_2 i}^t h_{m_2 j}^t (ij|ij),$$

$$(m_1 m_2 | m_2 m_1) = \sum_i h_{m_1 i}^{t2} h_{m_2 i}^{t2} (ii|ii) + \quad (7)$$

$$+ 2 \sum_{i < j} h_{m_1 i}^t h_{m_1 j}^t h_{m_2 i}^t h_{m_2 j}^t (ii|jj) +$$

$$+ \sum_{i < j} [2h_{m_1 i}^t h_{m_1 j}^t h_{m_2 i}^t h_{m_2 j}^t + h_{m_1 i}^{t2} h_{m_2 j}^{t2} + h_{m_1 j}^{t2} h_{m_2 i}^{t2}] (ij|ij).$$

Суммирование по *i, j* распространяется на *s*- и *p*-орбитали одного атома. Резонансный интеграл, отвечающий перескоку электрона с правой ГО на левую (или наоборот), выражается через резонансные интегралы в базисе АО как

$$\beta_m^{AB} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} h_{mi}^r h_{mj}^l \beta_{ij}^{AB}. \quad (8)$$

Для вычисления электронной энергии используем формализм вторичного квантования. Будем считать, что операторы рождения электронов на правых и левых ГО подчиняются обычным соотношениям антикоммутиации для ортогональных орбиталей. Гамильтониан в терминах таких операторов выражается стандартным образом. Одноцентровые вклады имеют вид

$$H_A = \sum_{m \in A} \left( U_m^t - \sum_B \gamma_{AB} Z_B \right) \hat{n}_m^t + \quad (9)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\sigma\tau} \sum_{m_1 m_2 m_3 m_4} (m_1 m_2 | m_3 m_4) t_{m_1 \sigma}^+ t_{m_3 \tau}^+ t_{m_4 \tau} t_{m_2 \sigma},$$

а двухцентровые:

$$H_{AB} = - \sum_{m_1 m_2 \sigma} \beta_{m_1 m_2} (t_{m_1 \sigma}^+ t_{m_2 \sigma}^t + \text{h.c.}) + \quad (10)$$

$$+ \gamma_{AB} \sum_{m_1 m_2} \hat{n}_{m_1}^t \hat{n}_{m_2}^t,$$

где h. c. означает эрмитово сопряжение, а операторы чисел заполнения на ГО имеют стандартный вид:

$$\hat{n}_m^t = \sum_{\sigma} t_{m \sigma}^+ t_{m \sigma}. \quad (11)$$

Волновая функция системы метода APSLG имеет вид

$$|\Phi\rangle = \prod_m g_m^+ |0\rangle, \quad (12)$$

где  $m$ -я геминаль, т.е. двухэлектронная функция  $m$ -й связи, выражается через операторы рождения электронов на правых и левых спин-орбиталях соответствующих связей:

$$g_m^+ = u_m r_{m\alpha}^+ r_{m\beta}^+ + v_m l_{m\alpha}^+ l_{m\beta}^+ + w_m (r_{m\alpha}^+ l_{m\beta}^+ + l_{m\alpha}^+ r_{m\beta}^+). \quad (13)$$

Условие нормировки имеет вид

$$\langle 0 | g_m g_m^+ | 0 \rangle = u_m^2 + v_m^2 + 2w_m^2 = 1. \quad (14)$$

Такая функция описывает синглетное состояние пары электронов. Коэффициенты  $u_m$  и  $v_m$  представляют собой амплитуды ионных вкладов в волновую функцию связи  $m$ , а величина  $w_m$  пропорциональна амплитуде ковалентного (гомополярного) вклада, когда каждый электрон связи находится у своего атома. При использовании симметричных ГО последний вклад совпадает с волновой функцией Гайтлера–Лондона. Если все вклады положить одинаковыми, то полученная функция будет совпадать с функцией ограниченного по спину приближения Хартри–Фока, построенной из ГО  $r_m$  и  $l_m$ . Общий формализм позволяет рассматривать неподеленные электронные пары как отдельные связи, однако среди различных вкладов в геминаль ненулевым остается лишь один из ионных вкладов. Для определенности можно принять для геминали, отвечающей неподеленной электронной паре, коэффициент  $u_m$  равным единице (с учетом условия нормировки), а остальные коэффициенты положить равными нулю. Теперь, когда мы знаем выражения для гамильтониана и волновой функции, можно вычислить электронную энергию в приближении APSLG-MINDO/3:

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle \quad (15)$$

или через нормированные геминали:

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle, \quad (16)$$

где  $|\Phi\rangle$  определена выражением (11).

Сначала рассмотрим вклады в энергию от одноатомных слагаемых  $\langle \Phi | H_A | \Phi \rangle$ . Вклад от операторов чисел заполнения ГО

$$\langle \Phi | \hat{n}_m^r | \Phi \rangle = \sum_{\sigma} \langle \Phi | r_{m\sigma}^+ r_{m\sigma} | \Phi \rangle, \quad (17)$$

$$\langle \Phi | \hat{n}_m^l | \Phi \rangle = \sum_{\sigma} \langle \Phi | l_{m\sigma}^+ l_{m\sigma} | \Phi \rangle, \quad (18)$$

имеет вид

$$E_1 = \sum_{\sigma} \sum_A \sum_m \left( U_m^t - \sum_B \gamma_{AB} Z_B \right) P_m^{t\sigma}, \quad (19)$$

где

$$P_m^{r\sigma} = \langle 0 | g_m r_{m\sigma}^+ r_{m\sigma} g_m^+ | 0 \rangle \quad (20)$$

и

$$P_m^{l\sigma} = \langle 0 | g_m l_{m\sigma}^+ l_{m\sigma} g_m^+ | 0 \rangle. \quad (21)$$

Выражение для  $P_m^{r\sigma}$  через коэффициенты разложения геминали имеет вид

$$P_m^{r\sigma} = \langle 0 | (u_m r_{m-\sigma} + w_m l_{m-\sigma}) \cdot (u_m r_{m-\sigma}^+ + w_m l_{m-\sigma}^+) | 0 \rangle = u_m^2 + w_m^2, \quad (22)$$

а для  $P_m^{l\sigma}$ :

$$P_m^{l\sigma} = v_m^2 + w_m^2. \quad (23)$$

Очевидно, эти соотношения не зависят от  $\sigma$ . Поэтому

$$E_1 = 2 \sum_A \sum_m \left( U_m^t - \sum_B \gamma_{AB} Z_B \right) P_m^t. \quad (24)$$

Вклад в энергию от кулоновского отталкивания электронов, локализованных на одном атоме, имеет вид (будем считать, что орбитали локализованы на правом конце связи)

$$\begin{aligned} & \langle \Phi | r_{m_1\sigma}^+ r_{m_2\tau}^+ r_{m_3\tau} r_{m_4\sigma} | \Phi \rangle = \\ & = \delta_{m_1 m_3} \delta_{m_2 m_4} \delta_{m_1 m_3} (1 - \delta_{\sigma\tau}) R_{m_1}^t + [\delta_{m_1 m_4} \delta_{m_2 m_3} \times \\ & \times (1 - \delta_{m_1 m_2}) - \delta_{m_1 m_3} \delta_{m_2 m_4} (1 - \delta_{m_1 m_2}) \delta_{\sigma\tau}] P_{m_1}^t P_{m_2}^t, \end{aligned} \quad (25)$$

где отталкивание электронов на одной ГО может быть представлено следующим образом:

$$R_m^r = \langle 0 | g_m r_{m\beta}^+ r_{m\alpha}^+ r_{m\alpha} r_{m\beta} g_m^+ | 0 \rangle = u_m^2 \quad (26)$$

для правой ГО и

$$R_m^l = \langle 0 | g_m l_{m\beta}^+ l_{m\alpha}^+ l_{m\alpha} l_{m\beta} g_m^+ | 0 \rangle = v_m^2 \quad (27)$$

для левой ГО. Таким образом, суммарный вклад в энергию от электронного отталкивания на одном атоме принимает вид

$$\begin{aligned} E_{\text{coul}} = & \sum_A \left[ \sum_{m \in A} (mm | mm) R_m^t + \right. \\ & \left. + 2 \sum_{m_1 < m_2} (2(m_1 m_1 | m_2 m_2) - (m_1 m_2 | m_2 m_1)) P_{m_1}^t P_{m_2}^t \right]. \end{aligned} \quad (28)$$

Вклад в энергию от резонансного члена в гамильтониане пропорционален порядку связи между ГО  $m$ -й геминали:

$$Q_m^{\sigma} = \langle 0 | g_m r_{m\sigma}^+ l_{m\sigma} g_m^+ | 0 \rangle = (u_m + v_m) w_m. \quad (29)$$

Порядок связи, как мы видим, также не зависит от  $\sigma$ . Суммарный вклад в энергию от резонанса (перескока электронов между ГО, относящимися к одной связи, но разным атомам) равен

$$E_{\text{res}} = -4 \sum_{A < B} \sum_{m \in A, B} \beta_m^{\text{AB}} Q_m. \quad (30)$$

Вклад кулоновского взаимодействия электронов на разных атомах (двухцентрового) в полную энергию получается с использованием выражений для двухцентровых средних

$$\langle \Phi | \hat{n}_{m_1}^r \hat{n}_{m_2}^l | \Phi \rangle = \sum_{\sigma\tau} \langle \Phi | r_{m_1\sigma}^+ l_{m_2\tau}^+ l_{m_2\tau} r_{m_1\sigma} | \Phi \rangle. \quad (31)$$

$$\langle \Phi | r_{m_1\sigma}^+ l_{m_2\tau}^+ l_{m_2\tau} r_{m_1\sigma} | \Phi \rangle = \delta_{m_1 m_2} (1 - \delta_{\sigma\tau}) \times \langle 0 | g_m r_{m\sigma}^+ l_{m-\sigma}^+ l_{m-\sigma} r_{m\sigma} g_m^+ | 0 \rangle + (1 - \delta_{m_1 m_2}) P_{m_1}^t P_{m_2}^t, \quad (32)$$

$$\langle 0 | g_m r_{m\sigma}^+ l_{m-\sigma}^+ l_{m-\sigma} r_{m\sigma} g_m^+ | 0 \rangle = w_m^2. \quad (33)$$

и может быть записан следующим образом:

$$E_2 = 2 \sum_{A < B} \gamma_{\text{AB}} \left[ 2 \sum_{m_1 \neq m_2} P_{m_1}^t P_{m_2}^t + \sum_{m \in A, B} w_m^2 \right]. \quad (34)$$

Полная электронная энергия имеет, таким образом, вид суммы четырех вкладов:

$$E = E_1 + E_{\text{coul}} + E_{\text{res}} + E_2. \quad (35)$$

Электронная энергия системы является функцией  $6L$  углов ( $L$  – число тяжелых атомов в молекуле), определяющих матрицы перехода от базиса АО к базису ГО  $h$ , и  $3M$  коэффициентов разложения геминалей ( $M$  – количество связей), из которых вследствие условий нормировки независимыми оказываются лишь  $2M$  параметров. Оптимальную волновую функцию системы определяем, варьируя как коэффициенты ГО ( $h_{mi}^t$ ) для тяжелых атомов, так и коэффициенты ( $u_m, v_m$  и  $w_m$ ) геминалей. Каждая итерация включает последовательную оптимизацию коэффициентов ГО и коэффициентов геминалей. Для заданного набора коэффициентов разложения геминалей ( $u_m, v_m$  и  $w_m$ ) оптимизируются углы, определяющие матрицы  $h_{mi}^t$ , а затем для фиксированных коэффициентов ГО определяются коэффициенты разложения геминалей. Чередующиеся оптимизации по углам и коэффициентам  $u, v$  и  $w$  взаимно согласуются, и сходимость достигается одновременно по всем независимым переменным. Для каждого тяжелого атома проводится градиентная минимизация функции шести переменных, а для каждой связи (нетривиальной геминиали) производится

диагонализация матрицы  $3 \times 3$ . Таким образом, число шагов в процедуре оптимизации функционала энергии системы по параметрам волновой функции растет линейно с увеличением размера молекулярной системы. Такое свойство метода обусловлено отсутствием в нем диагонализаций матриц порядка  $N$ , где  $N$  – число базисных функций. Это позволяет надеяться на то, что методом APSLG-MINDO/3 можно будет рассчитывать системы большого размера.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

Приведенная выше схема определения оптимальной вариационной волновой функции в приближении APSLG была реализована в виде программы, позволяющей рассчитывать органические молекулы. Используя численные значения параметров метода MINDO/3, мы рассчитали полученным методом простейшие тестовые молекулы. Проверка адекватности программы предложенному алгоритму была осуществлена на молекулах, для которых можно получить аналитическое решение в рамках схемы APSLG-MINDO/3. В качестве таких простейших молекул были взяты водород ( $H_2$ ), метан и этан в заслоненной и заторможенной конфигурациях. При расчетах метана и этана мы предположили  $sp^3$ -гибридизацию для ГО атомов C. Совпадение результатов, полученных аналитически и численно, позволяет утверждать, что программно реализованный алгоритм соответствует приведенным выше формулам.

Для оценки качества волновой функции APSLG были проведены расчеты методом APSLG-MINDO/3 с исходными численными значениями параметров MINDO/3. Результаты расчета приведены в табл. 1. Получающиеся электронные энергии и соответственно теплоты образования можно сравнить с результатами расчета исходным методом SCF-MINDO/3. Сравнение электронных энергий позволяет определить относительную важность делокализации и корреляции электронов для энергии системы. Для молекулы водорода функция приближения APSLG представляет собой функцию полного конфигурационного взаимодействия в базисе двух  $s$ -АО. Поэтому энергия молекулы водорода ниже в случае функции APSLG, чем для функции SCF с той же параметризацией.

Для более сложных молекул, как и в неэмпирическом варианте метода APSLG, возможны отклонения электронной энергии APSLG в разные стороны от расчета в одноэлектронном приближении, причем оказывается, что для описания молекул, содержащих неподеленные электронные пары, учет внутрисвязевой корреляции методом

**Таблица 1.** Теплоты образования ( $\Delta_f H$ , ккал/моль) тестовых молекул, полученные экспериментально [49] и рассчитанные методами I–III

Молекула	[49]	I	II	III	$\delta$
H <sub>2</sub>	0.0	-1.394	0.936	0.000	0.000
CH <sub>4</sub>	-17.8	-5.645	-6.160	-9.116	8.684
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-20.04	-7.235	-17.082	-19.405	0.635
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-25.00	-4.444	-24.750	-25.303	-0.303
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-30.00	0.013	-29.194	-29.415	0.585
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-32.00	6.758	-22.045	-22.827	9.173
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-35.09	2.914	-35.515	-35.146	-0.056
<i>нео</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-40.15	27.221	-9.886	-11.074	29.076
Циклопропан	12.7	41.088	9.636	16.765	4.065
Циклобутан	6.8	42.037	3.672	9.140	2.340
Циклопентан	-18.3	14.378	-20.052	-20.077	-1.777
Циклогексан	-29.49	23.705	-30.767	-28.042	1.448
NH <sub>3</sub>	-11.0	-19.013	-8.615	-8.495	2.505
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	-5.5	4.968	-1.773	-2.200	3.300
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	-11.3	3.325	-12.867	-12.679	-1.379
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	-16.8	6.845	-18.315	-17.714	-0.914
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	-20.0	8.767	-15.505	-15.528	4.472
<i>трет</i> -BuNH <sub>2</sub>	-28.9	26.075	-7.422	-6.842	22.058
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	-4.4	36.588	7.505	9.692	14.092
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	-5.7	71.226	26.436	27.002	32.702
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	22.8	2.179	14.440	14.635	-8.165
CH <sub>3</sub> NHNH <sub>2</sub>	22.6	24.846	19.860	19.748	-2.852
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub>	20.1	57.057	32.983	34.383	14.283
CH <sub>3</sub> NHNHCH <sub>3</sub>	22.0	50.600	24.650	27.907	5.907
H <sub>2</sub> O	-57.8	-60.447	-53.521	-55.637	2.163
CH <sub>3</sub> OH	-48.16	-32.918	-44.777	-48.154	0.006
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-56.21	-35.388	-61.806	-60.174	-3.964
1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	-60.98	-32.100	-67.517	-65.396	-4.416
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	-65.19	-32.638	-66.194	-65.651	-0.461
<i>трет</i> -BuOH	-74.7	-22.153	-62.618	-63.123	11.577
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	-60.3	2.327	-37.485	-34.060	26.240
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-32.5	-36.699	-24.887	-31.947	0.553

Обозначения. I – расчет методом APSLG-MINDO/3 со стандартной параметризацией MINDO/3, II – SCF-MINDO/3, III – APSLG-MINDO/3 с параметрами  $\beta_{AB}$ , приведенными в табл. 2,  $\delta$  – разность величин, рассчитанных по методу III и полученных экспериментально [49].

APSLG важнее учета делокализации при расчете энергии, т.е. проигрыш в энергии за счет ограничения в вариации ГО по сравнению с методом SCF-MINDO/3 оказывается меньше, чем выигрыш за счет лучшего описания корреляций электронов на связях. В то же время, при описании соедине-

ний, содержащих связи между тяжелыми атомами, важнее оказывается делокализационный вклад в электронную энергию. Примечательно, что несмотря на определенные расхождения результаты расчетов двумя методами оказываются относительно близкими. Однако сопоставление резуль-

татов расчета с экспериментом показывает, что точность расчета методом APSLG-MINDO/3 с параметризацией метода MINDO/3 недостаточна даже для простейших органических соединений. Необходима модификация параметров системы для метода APSLG. Для этого существуют и физические обоснования.

Действительно, вид вариационной волновой функции, лежащий в основе метода SCF-MINDO/3, сам по себе не учитывает корреляцию электронов. Однако при параметризации любого полуэмпирического метода под экспериментальные данные влияние электронных корреляций включено в параметры метода. Например, в молекуле водорода при фиксированных параметрах потенциальная яма, полученная методом Хартри–Фока, будет глубже, чем на самом деле и чем при использовании вариационной функции, учитывающей корреляцию явно. В методе MINDO/3 это отклонение от эксперимента скомпенсировано изменением параметра  $\beta_{AB}$  и введением специального функционального вида для отталкивания остовов с последующей параметризацией. При этом, естественно, волновая функция электронов в диссоциационном пределе оказывается неправильной. Поскольку в методе APSLG-MINDO/3 корреляция электронов внутри связей (пар) учитывается явно, что позволяет иметь правильный предел при диссоциации, параметры  $\beta_{AB}$  должны отличаться от одноименных в методе SCF-MINDO/3.

Для подбора резонансных параметров мы рассчитали электронную структуру ряда тестовых соединений, содержащих атомы водорода, углерода, азота и кислорода. Тестовый набор молекул был взят из работ, посвященных параметризации полуэмпирических методов MNDO [48], AM1 [49] и PM3 [50]. Из этих же работ были взяты экспериментальные данные по теплотам образования тестовых молекул. Полученные параметры  $\beta_{AB}$  метода APSLG-MINDO/3 в сравнении с аналогичными величинами метода MINDO/3 приведены в табл. 2. Близость параметров двух методов, использующих принципиально различные пробные волновые функции электронов, свидетельствует об определенной внутренней самосогласованности параметризации MINDO/3 (см. выше). В табл. 1 приведены также рассчитанные методом APSLG-MINDO/3 теплоты образования органических соединений в сравнении с данными эксперимента и теплотами, рассчитанными методом MINDO/3. Полученные данные удобно обрабатывать, рассматривая ряды гомологов. В этих рядах должна соблюдаться аддитивность полных энергий.

В табл. 3 приведены результаты расчета методами APSLG-MINDO/3 и SCF-MINDO/3. Анализ приведенных данных показывает, что для нормальных углеводородов метод APSLG-MINDO/3 более точно передает свойство аддитивности пол-

**Таблица 2.** Параметры  $\beta_{AB}$  методов APSLG-MINDO/3 (I) и SCF-MINDO/3 (II), эВ

A	B	I	II
H	H	0.243007	0.244770
H	C	0.316049	0.315011
H	N	0.356416	0.360776
H	O	0.414559	0.417759
C	C	0.428097	0.419907
C	N	0.426086	0.410886
C	O	0.486514	0.464514
N	N	0.379342	0.377342
O	O	0.659407	0.659407

**Таблица 3.** Полные энергии ( $-E$ , ккал/моль) и их разности ( $-\Delta$ ) в рядах гомологов простейших молекул, рассчитанные методами SCF-MINDO/3 (I) и в приближении APSLG-MINDO/3 с параметрами  $\beta_{AB}$ , приведенными в табл. 2 (II)

Молекула	$-E_I$	$-\Delta_I$	$-E_{II}$	$-\Delta_{II}$
CH <sub>4</sub>	4295.339		4298.295	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	7914.293	3618.954	7916.616	3618.321
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	11529.993	3615.700	11530.546	3613.930
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	15142.469	3612.476	15143.532	3612.986
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	18756.821	3614.352	18756.452	3612.920
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	22370.273	3613.452	22369.416	3612.964
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	25983.552	3613.279	25982.176	3612.760
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	10814.460		10807.330	
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	14428.455	3613.995	14422.987	3615.657
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	18060.210	3631.755	18060.236	3637.249
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	21678.957	3618.747	21676.232	3615.996
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	25292.922	3613.965	25290.861	3614.629
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	28902.470	3609.548	28899.476	3608.615
NH <sub>3</sub>	5468.911		5468.791	
MeNH <sub>2</sub>	9070.102	3601.191	9070.528	3601.737
EtNH <sub>2</sub>	12689.227	3619.125	12689.039	3618.511
PrNH <sub>2</sub>	16302.706	3613.479	16302.105	3613.066
BuNH <sub>2</sub>	19916.060	3613.354	19914.942	3612.837

ной энергии, чем основанный на одноэлектронном приближении метод SCF-MINDO/3. Для циклических углеводородов (особенно для первых членов ряда) аддитивность не наблюдается, так как разные циклы имеют разные энергии напряжения. Для неразветвленных аминов разность полных энергий метода APSLG-MINDO/3 быстро сходится

к значению  $-3612.9$  ккал/моль, характерному для нормальных углеводов, что свидетельствует о нечувствительности крайней метильной группы к аминогруппе на другом конце цепи. Полученная аддитивность, т.е. линейная зависимость свойств от размера системы, позволяет утверждать, что полуэмпирический метод, основанный на приближении APSLG, может служить, в свою очередь, естественной основой для развития всех аддитивных схем, включая метод молекулярной механики. Сравнение отличий от эксперимента для двух расчетных методов (см. табл. 1) показывает, что у методов APSLG-MINDO/3 и SCF-MINDO/3 примерно одинаковый уровень точности при описании теплоты образования органических соединений. Наибольшие отклонения результатов расчета теплоты образования от эксперимента в методе MINDO/3 наблюдаются для разветвленных соединений. Учет внутрисвязевых корреляций в приближении APSLG-MINDO/3 сам по себе не позволяет исправить этот недостаток метода MINDO/3 (и/или его параметризации). Однако для приближения APSLG-MINDO/3 возможен естественный способ улучшения описания теплоты образования разветвленных органических соединений путем учета резонансных вкладов в энергию для пар химически не связанных атомов.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже было отмечено, квантовая химия в настоящее время сталкивается с двумя важными проблемами: создания квантово-химического метода с линейным по  $N$  (где  $N$  – размер системы) ростом требований к вычислительным ресурсам и построения комбинированных QM/MM-методов описания больших молекулярных систем, в которых одна (химически активная) часть описывалась бы QM-методом, а остальные (инертные) части системы описывались при помощи метода MM. Две эти проблемы обычно рассматривают изолированно, хотя на самом деле между ними существует глубокая внутренняя связь, так как они обе в конечном итоге сводятся к проблеме разделения электронных переменных. Стандартный способ разделения электронных переменных, принятый в квантовой химии, состоит в применении однодетерминантного приближения (приближения ССП, приближения Хартри–Фока) для волновой функции основного состояния электронов. Этот способ с самого начала отсекает возможные пути решения заявленных проблем. Во-первых, с чисто вычислительной точки зрения, требования процедуры ССП к ресурсам возрастают как  $N^3$ , а потому она не может служить основой для построения линейных по  $N$  методов. С другой стороны, получающиеся в результате применения ССП-процедуры канонические МО ЛКАО делокализованы по всей молекуле, что не позволяет строить на их основе

приближения, трактующие разные части молекулы разными способами. Кроме того, приближение ССП само по себе требует дополнительного учета корреляции электронов при применении его к химическим процессам.

В этой связи а priori не ясно, какой путь окажется предпочтительным: сначала возможно полно учесть одноэлектронные переносы (резонанс) между различными АО, что приведет к делокализации одноэлектронных состояний и некорректному описанию гомолитического разрыва  $\sigma$ -связей, или же более перспективно на первом этапе учесть парные корреляции электронов хотя бы внутри связей, чем обеспечить правильное с химической точки зрения поведение при гомолитическом разрыве, а затем уже учесть одноэлектронные переносы в качестве поправок. Во всяком случае второй способ оставляет открытой перспективу как для линейности по  $N$ , так и для разделения электронных переменных, согласованного с геометрической и химической структурой молекулы. Кроме правильного предела при диссоциации приближение APSLG-MINDO/3 имеет ряд вычислительных преимуществ перед обычным методом MINDO/3. Так, в методе APSLG-MINDO/3 получаются чуть более точные значения энергии. Возможно описание системы с использованием понятия “гибридизация” и вариационным определением оптимальных ГО. В рамках настоящего подхода возможно непосредственно определить такие характеристики связей, как степени ковалентности и ионности связей и полярности связи. Так, для любой геминали связи мы можем положить

$$g_m^+ = \frac{I_m}{\sqrt{2}} [(1 + \lambda_m)^{1/2} r_{m\alpha}^+ r_{m\beta}^+ + (1 - \lambda_m)^{1/2} l_{m\alpha}^+ l_{m\beta}^+] + \frac{C_m}{\sqrt{2}} [r_{m\alpha}^+ l_{m\beta}^+ + l_{m\alpha}^+ r_{m\beta}^+], \quad (36)$$

где  $I_m$  – ионный вклад в геминаль,  $C_m$  – доля ковалентности связи, а  $\lambda_m$  – мера полярности связи. Полученные характеристики связей позволяют определить заряды на атомах. Так, для каждой пары электронов можно определить электронную плотность, относящуюся к правому и левому атому соответственно

$$[C_m^2 + I_m^2(1 + \lambda_m)]/2 \quad \text{и} \quad [C_m^2 + I_m^2(1 - \lambda_m)]/2. \quad (37)$$

Для каждого атома мы суммируем вклады от всех связей, включая неподеленные электронные пары, которые он образует. При этом мы получаем электронную плотность на атоме, из которой определяем значение заряда на атоме. В табл. 4 представлены степени ионности и ковалентности и полярности связей, а также заряды на различных атомах в некоторых простейших органических соединениях. Как видно, для всех соединений

ковалентный вклад преобладает над ионным. Даже сильные изменения в полярности связей мало влияют на соотношение ионного и ковалентного вкладов в химическую связь. Значения полярностей связей, в свою очередь, качественно соответствуют обычным представлениям об электроотрицательностях различных атомов. Заряды на атомах могут быть сопоставлены с зарядовыми распределениями, которые получаются в других методах. Метод APSLG-MINDO/3 предсказывает смещение электронной плотности в метане от атома водорода к атому углерода, в то время как SCF-MINDO/3 предсказывает обратное смещение в противоречии с общепринятыми представлениями. Необходимо отметить, что связь C-N оказывается практически неполярной. Параметры связи C-H в метане и связи N-H в аммиаке оказываются весьма сходными (см. табл. 2). Для метана и этана коэффициенты разложения геминалей близки к чисто хартри-фоковской картине, когда различные ионные и ковалентные вклады входят в волновую функцию связи с равными весами, что указывает на не очень сильные внутрисвязевые корреляции в малополярных углеводородах. Для более полярных соединений, например фтороводорода или метилфторида, учет корреляций значительно влияет на волновую функцию основного состояния молекулы.

Важной особенностью предложенного метода является определение степени гибридизации для каждой ГО на основе вариационного принципа. Рассмотрим форму гибридных орбиталей для некоторых простейших молекул. Молекула метана, как и следовало ожидать, и при вариационном определении сохраняет  $sp^3$ -гибридизацию. В молекуле фтороводорода гибридная орбиталь связи F-H является практически чистой  $p$ -орбиталью (более точно гибридизация этой орбитали может быть представлена как  $sp^{39.2}$ , что свидетельствует о крайней неравномерности шкалы гибридизации). Соответственно, ГО неподеленных электронных пар образуют две чистые  $p$ -функции, и остается одна практически чистая  $s$ -функция. Необходимо отметить, что смешивание ГО неподеленных электронных пар не должно приводить к изменению электронной энергии и определяется фактически заданием начальных условий при оптимизации.

Несмотря на то, что коэффициенты разложения геминалей в молекулах аммиака и метана достаточно близки, наличие неподеленной электронной пары в молекуле аммиака приводит к существенным отклонениям ГО от  $sp^3$ -формы. Как и в молекуле фтороводорода, повышается  $p$ -характер для ГО, участвующих в химических связях, в то время как неподеленная электронная пара имеет в большей степени  $s$ -характер. Анализ матрицы преобразования от базиса АО к базису ГО приводит к

**Таблица 4.** Заряды ( $Z_i$ ), степень ионности ( $I^2$ ) ковалентности ( $C^2$ ) химических связей А-В и их полярность ( $\lambda$ ) по данным расчета

Молекула	А-В	$I^2$	$C^2$	$\lambda$	$Z_A$	$Z_B$
H <sub>2</sub>	H-H	0.437	0.563	0	0	0
CH <sub>4</sub>	C-H	0.414	0.586	-0.158	-0.260	0.065
	C-C	0.404	0.596	0	-0.147	-0.147
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C-H	0.413	0.587	-0.199	-0.147	0.049
	C-C	0.360	0.640	0	-0.126	-0.126
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N-H	0.418	0.582	-0.139	-0.126	0.063
	N-N	0.360	0.640	0	-0.126	-0.126
NH <sub>3</sub>	N-H	0.421	0.579	-0.170	-0.216	0.072
	C-N	0.389	0.611	0.040	-0.161	-0.152
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	C-H	0.411	0.589	-0.143	-0.161	0.059
	N-H	0.420	0.580	-0.161	-0.152	0.068
HF	H-F	0.451	0.549	0.687	0.345	-0.345
CH <sub>3</sub> F	C-H	0.414	0.586	-0.150	0.024	0.062
	C-F	0.381	0.619	0.551	0.024	-0.210
H <sub>2</sub> O	O-H	0.464	0.536	-0.526	-0.488	0.244

$sp^{6.26}$ -гибридизации для связей N-H и  $sp^{0.70}$ -гибридизации для неподеленной электронной пары. Заметим, что в рамках предложенного метода форма неподеленных электронных пар определяется однозначно на основе вариационного принципа.

ГО в молекуле этана слегка отличаются от  $sp^3$ -формы с преобладанием  $p$ -характера для связи C-H. Так, C-C-связь имеет  $sp^{2.70}$ -гибридизацию, а связи C-H имеют  $sp^{3.10}$ -гибридизацию. В молекуле циклопропана ГО связи C-C имеют  $sp^{3.38}$ -гибридизацию, а гибридные орбитали связи C-H –  $sp^{2.68}$ -гибридизацию. Направления максимальной плотности для ГО связей C-C не совпадают с направлениями самих связей. В молекуле метилфторида связь C-F проявляет существенно ковалентный характер и менее полярна, чем связь H-F в молекуле фтороводорода. Свойства C-H-связи оказываются мало чувствительными к наличию заместителя у атома углерода и примерно одинаковы для метана, этана и фтористого метила. Основные отличия в связях C-H в молекулах этана и метилфторида связаны с различной гибридизацией орбиталей. В молекуле метилфторида доля  $p$ -функции углерода в C-H-связи существенно понижена по сравнению с чистой  $sp^3$ -гибридизацией. Примечательно, что вид ГО атома фтора в молекуле метилфторида практически такой же, как и в молекуле фтороводорода. Проведенное рассмотрение позволяет утверждать, что в рамках использованных приближений к волновой функции системы и модельного гамильтониана, индуктивный



эффект связан не с изменением полярности связей, а с изменением формы ГО, т.е. относительных вкладов *s*- и *p*-орбиталей в химическую связь.

Таким образом, предложен полуэмпирический метод расчета электронной структуры молекул, использующий вариационную волновую функцию электронов в виде APSLG. Расчетом с использованием стандартной параметризации MINDO/3 показано, что волновая функция приближения APSLG сопоставима по качеству с функцией приближения ССП в области характерных внутримолекулярных межъядерных расстояний. Кроме того, в отличие от функции ССП она имеет правильное асимптотическое поведение при разрыве связей. Показано, что незначительная модификация парных резонансных параметров  $\beta_{AB}$  позволяет добиться лучшего согласия теплот образования, рассчитанных методом APSLG-MINDO/3, с экспериментом по сравнению с методом SCF-MINDO/3. В рамках подхода, основанного на использовании вариационной волновой функции в приближении APSLG, удастся последовательно уточнить интуитивные химические понятия о связях, степени их ионности/ковалентности, полярности, гибридных орбиталей, неподеленных электронных парах, которые не столь прозрачны в рамках подхода, основанного на вариационной функции приближения ССП. Предложенный метод может служить основой для дальнейшего развития как линейных по размеру системы методов расчета больших молекулярных систем, так и для разработки комбинированных QM/MM-методов.

Авторы приносят глубокую благодарность И.А. Мисуркину за существенные замечания при подготовке данной статьи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shavitt I.* The Method of Configuration Interaction // *Methods of Electronic Structure Theory* / Ed. by H.F. Schaefer III. N.Y.: Plenum Press, 1977.
2. *Dixon S.L., Merz K.M.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. P. 879.
3. *Stewart J.J.P.* // *Int. J. Quantum Chem.* 1996. V. 58. P. 133.
4. *Rubio J., Povill A., Malrieu J.-P., Reinhardt P.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. P. 10044.
5. *Thery V., Rinaldi D., Rivail J.-L. et al.* // *J. Comput. Chem.* 1994. V. 15. P. 269.
6. *Bernardi F., Olivucci M., Robb M.A.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 1606.
7. *Burkert U., Allinger N.L.* *Molecular Mechanics.* Washington: ACS, 1992.
8. *Åqvist J., Warshel A.* // *Chem. Rev.* 1993. V. 93. P. 2523.
9. *Bakowics D., Thiel W.* // *J. Comput. Chem.* 1996. V. 17. P. 87.
10. *Cramer C.S., Weiner B., Frenklach M.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. P. 1356.
11. *Field J.J., Bach P.A., Karplus M.* // *J. Comput. Chem.* 1990. V. 11. P. 300.
12. *Field M.J.* // *Computer simulation of biomolecular systems: theoretical and experimental applications* / Ed. by W.F. van Gunsteren, P.K. Weiner and A.J. Wilkinson. Leiden: ESCOM, 1993.
13. *Gao J.L.* // *Reviews in computational chemistry* / Ed. by K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd. N.Y.: VCH Publishers, 1996.
14. *Gao J.L.* // *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96. P. 537.
15. *Gao J.L., Xia X.F.* // *Sci.* 1992. V. 258. P. 631.
16. *Luzhkov V., Warshel A.* // *J. Comput. Chem.* 1992. V. 13. P. 199.
17. *Maseras F., Morokuma K.* // *Ibid.* 1995. V. 16. P. 1170.
18. *McCreery J.H., Christoffersen R.E., Hall G.G.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1976. V. 98. P. 7198.
19. *Singh U.C., Kollman P.A.* // *J. Comput. Chem.* 1986. V. 7. P. 718.
20. *Stanton R.V., Hartsough D.S., Merz K.M.* // *Ibid.* 1995. V. 16. P. 113.
21. *Stanton R.V., Hartsough D.S., Merz K.M.* // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 11868.
22. *Tapia O., Johannin G.* // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 75. P. 3624.
23. *Thompson M.A.* // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 4794.
24. *Tuñon I., Martins-Costa T.C., Millot C. et al.* // *J. Comput. Chem.* 1996. V. 17. P. 19.
25. *Warshell A., Levitt M.* // *J. Mol. Biol.* 1976. V. 103. P. 227.
26. *Stanton R.V., Little L.R., Merz K.M.* // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 17344.
27. *Фок В.А., Веселов М.Г., Петрашень М.И.* // *ЖЭТФ.* 1940. Т. 10. С. 723; *Фок В.А.* // *ДАН СССР.* 1950. Т. 73. С. 735.
28. *Hurley A.C., Lennard-Jones J.E., Pople J.A.* // *Proc. Roy. Soc. L. Ser. A.* 1953. V. 220. P. 446.
29. *Diner S., Malrieu J.-P., Claverie P.* // *Theoret. Chim. Acta.* 1969. V. 13. P. 1.
30. *Malrieu J.-P.* The PCILO Method // *Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation. Part A: Techniques* / Ed. by G.A. Segal. N.Y.: Plenum Press, 1977.
31. *Smits G.F., Altona C.* // *Theor. Chim. Acta.* 1985. V. 67. P. 461.
32. *Edmiston C., Ruedenberg K.* // *Rev. Mod. Phys.* 1963. V. 35. P. 457.
33. *Edmiston C., Ruedenberg K.* // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 43. P. 97.
34. *Foster J.M., Boys S.F.* // *Rev. Mod. Phys.* 1960. V. 32. P. 300.
35. *Boys S.F.* // *Rev. Mod. Phys.* 1960. V. 32. P. 296.
36. *von Niessen W.* // *Theor. Chim. Acta.* 1972. V. 27. P. 9.
37. *Pauling L.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1931. V. 57. P. 1367.
38. *Del Re G.* // *Theor. Chim. Acta.* 1963. V. 1. P. 188.
39. *Surján P.R.* The Concept of the Chemical Bond // *Theoretical Models of Chemical Bonding. Part 2* / Ed. by Z.B. Maksić. Heidelberg: Springer, 1989. P. 205.
40. *Чугреев А.Л.* // *Хим. физика.* 1997. Т. 16. № 6. С. 62.

41. Clifford S., Bearpark M.J., Robb M.A. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 255. P. 320.
42. Bobrowicz F.W., Goddard W.A. The Self-Consistent Field Equations for Generalized Valence Bond and Open-Shell Hartree-Fock Wave Functions // Methods of Electronic Structure Theory / Ed. by H.F. Schaefer. N.Y.: Plenum Press, 1977.
43. Poirier R.A., Surján P.R. // J. Comput. Chem. 1987. V. 8. P. 436.
44. Bingham R.C., Dewar M.J.S., Lo D.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 1302, 1307.
45. Мисуркин И.А. // Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 39. С. 617.
46. Мисуркин И.А., Овчинников А.А. // Там же. 1971. Т. 30. С. 616.
47. Freed K. // Chem. Phys. Lett. 1972. V. 13. P. 181; 1972. V. 15. P. 331.
48. Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4899.
49. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E., Stewart J.J.P. // Ibid. 1985. V. 107. P. 3902.
50. Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 209.

## КВАНТОВАЯ ХИМИЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 539.192:541.124:541.14

### ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ВОДОРОДА В МОЛЕКУЛЯРНОМ КРИСТАЛЛЕ

© 1999 г. В. А. Тихомиров, А. В. Судаков, М. В. Базилевский, Л. И. Трахтенберг

*Государственный научный центр Российской Федерации*

*“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва*

Вычислены поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции переноса атома водорода от молекулы флуорена (Ф) к триплетно возбужденной молекуле акридина (А), происходящей в кристалле Ф, допированном А. Для этой цели построен модельный кристалл Ф, в котором одна молекула Ф заменена на молекулу А. Пара Ф–А выделена в качестве химической подсистемы, остальные молекулы флуоренового кластера рассмотрены как кристаллическое окружение. Взаимодействие в химической подсистеме рассчитано полуэмпирическим методом РМ3, а ее взаимодействие с кристаллическим окружением – с помощью ехр-6-потенциала. Геометрия в реакционной паре Ф–А полностью оптимизирована как по внутри-, так и по межмолекулярным степеням свободы. Для этого метод РМ3 соответствующим образом модифицирован. Выделены кинетически значимые геометрические степени свободы химической подсистемы и показано, что траектория движения атома водорода существенно двухмерная.

Реакция переноса водорода в кристалле флуорена с примесью акридина в последнее десятилетие подробно изучена экспериментально в широком диапазоне температур (1.4–300 К) и давлений (0–35 кбар) [1–5]. Поскольку примесные центры (акридин) близки по форме и размеру к молекулам флуорена и не искажают его кристаллической решетки, систему можно рассматривать как практически идеальный монокристалл и удобный объект для изучения влияния структуры твердого тела на кинетику происходящих в нем процессов. Особенностью изучаемого процесса является то обстоятельство, что атом водорода переходит от молекулы флуорена, находящейся в основном состоянии, к молекуле акридина, находящейся в возбужденном триплетном состоянии. Процесс происходит неклассическим, туннельным образом, обнаружен низкотемпературный предел скорости, зависимость константы скорости от температуры – неаррениусовская. В работах [1–5] измерены зависимости констант скорости от температуры и давления. Одновременно для более детального представления, о механизме реакции предприняты теоретические исследования [6–13]. Это тем более необходимо в связи с некоторыми трудностями эксперимента, например, проблемой разделения констант скорости переноса водорода и внутримолекулярной безызлучательной дезактивации акридина [1]. При теоретическом рассмотрении кинетики первой задачей является построение потенциальных поверхностей реакции переноса. Такое вычисление было предпринято ранее [6]: для модельной системы были вычислены потенциальные кривые переноса атома водорода. Взаимное положение молекул акридина и циклопентадиена (моделирующего флуорен) определя-

лось кристаллографическими данными, но кристаллическое окружение при этом не учитывалось. Вычисления показали согласие с экспериментальной величиной синглет-триплетного возбуждения и существенное уменьшение высоты барьера при уменьшении межмолекулярного расстояния. Изменение межмолекулярных расстояний в кристалле происходит вследствие трансляционных и ориентационных колебаний [12, 13].

В настоящей работе исследуется энергетика реакции переноса атома водорода в системе флуорен–акридин с учетом реального кристаллического окружения. Для этой цели строится кристалл флуорена, в него внедряется молекула акридина, и для пары флуорен ( $S_0$ )–акридин ( $T$ ) проводится квантово-химический расчет потенциальной поверхности реакции переноса с явным учетом энергии взаимодействия этой пары с окружающими молекулами кристалла. Результаты вычислений такого типа для реакций в молекулярных кристаллах были опубликованы нами ранее [14, 15]. В настоящем варианте вычислительная схема усовершенствована; в частности, она позволяет исследовать влияние давления на кинетику реакций в молекулярных кристаллах. Приведенные поверхности потенциальной энергии (ППЭ) позволяют сделать предварительные суждения о механизме реакции, их расчет служит необходимым подготовительным этапом для последующего расчета константы скорости реакции.

#### МОДЕЛЬНЫЙ КРИСТАЛЛ ФЛУОРЕНА

Модельный кристалл флуорена построен с помощью программы расчета кристаллической

упаковки на основе оптимизации кристаллографических параметров заданной исходной кристаллической структуры. Оптимизируемые кристаллографические параметры таковы: три постоянные  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и три угла  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  элементарной ячейки, а также по шесть параметров для каждой симметрично-независимой молекулы, определяющих их положение внутри элементарной ячейки: три декартовых координаты центра масс  $u$ ,  $v$ ,  $w$  и три эйлеровых угла  $\phi$ ,  $\theta$ ,  $\psi$ . Программа допускает независимые повороты и трансляционные смещения произвольного числа молекул в элементарной ячейке. Оптимизация параметров осуществляется минимизацией потенциальной энергии кристаллического кластера. Она позволяет также оптимизировать кристаллические структуры в зависимости от приложенного внешнего давления. Программа с успехом использовалась ранее для поиска кристаллических структур различных соединений (см., например [16]), в том числе для исследования эффектов гидростатического давления [17, 18].

Кристаллографические параметры кристалла флуорена оптимизировались с помощью описанной программы с использованием  $\text{exp-6}$ -потенциала с параметрами Вильямса и Старра [19]. Учет кулоновских взаимодействий в программе предусмотрен, но в представленных ниже расчетах он не был включен, поскольку оказался незначительным. При задании исходной структуры кристалла мы ориентировались на известную из эксперимента кристаллическую структуру [20]; в качестве исходных данных была введена пространственная группа симметрии  $Pnma$ , исходные постоянные ячейки  $a = 8.5$ ,  $b = 18.9$ ,  $c = 5.7$  Å, число молекул в элементарной ячейке  $Z = 4$ .

В результате поиска глобального минимума получена структура с постоянными элементарной ячейки  $a = 9.065$ ,  $b = 18.796$ ,  $c = 5.384$  Å (соответствующие экспериментальные значения равны  $a = 8.475$ ,  $b = 18.917$ ,  $c = 5.717$  Å [20]),  $u = -0.275$ ,  $v = 0.25$ ,  $w = -0.1246$ ;  $\phi = 0$ ,  $\theta = 51.6$ ,  $\psi = 0^\circ$ ;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . Полученная структура изображена на рис. 1а.

Практически получена равновесная для используемого потенциала структура (т.е. декартовы координаты атомов) кластера, состоящего из ~1000 молекул. Этот кластер как фиксированное окружение химической подсистемы далее использовался для расчетов химического превращения в кристалле.

Примесная молекула акридина помещается в кристалл на место одной удаленной молекулы флуорена, и ее положение оптимизируется при фиксированном положении остальных окружающих молекул флуорена. Приготовленный таким образом кластер моделирует структуру примесного кристалла. Есть два способа расположения молекулы акридина, отличающиеся поворотом

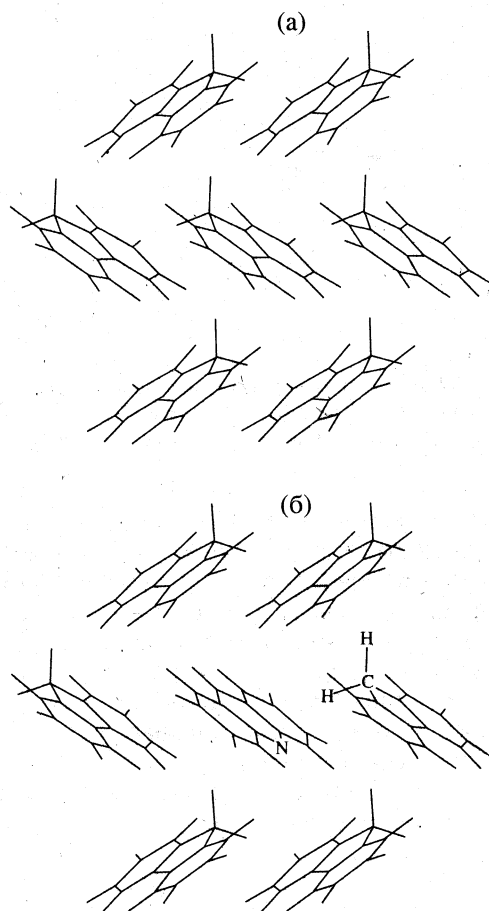


Рис. 1. Фрагмент кристалла флуорена (а) и кристалла флуорена с примесной молекулой акридина (б). Буквами выделены атомы реакционного центра.

молекулы акридина в своей плоскости на  $180^\circ$ , но только одно из них активно, т.е. благоприятно для протекания реакции переноса водорода от молекулы флуорена к атому азота молекулы акридина. Оно показано на рис. 1б. Ранее указывалось, что при допировании кристалла флуорена реализуется только активное положение акридина [2]. Этот факт согласуется с проведенными в данной работе расчетами. Активное положение акридина в кристалле флуорена энергетически выгоднее неактивного по величине ван-дер-ваальсовой энергии (в используемой модели на 5 ккал/моль). Расстояние между атомом азота акридина и насыщенным атомом углерода флуорена составляет 3.46 Å. Аналогично готовится модельный кристалл для расчета реакции переноса водорода от молекулы флуорена к акридину. В этом случае из центра кластера удаляются две молекулы флуорена, а на их место помещается система флуорен-акридин.

Эта пара в дальнейшем рассматривается как химическая подсистема, и для нее проводится квантово-химический расчет потенциальной поверхности. В качестве квантово-химического ме-

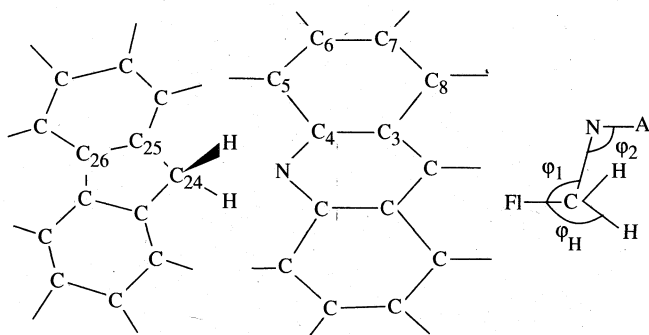


Рис. 2. Схема реакции переноса водорода. Справа плоскости молекул акридина (отрезок N-A) и флуорена (отрезок Fl-C) перпендикулярны плоскости рисунка.

тогда использовался метод РМЗ [21], который с хорошей точностью дает теплоты образования родственных соединений: циклопентадиена, пиридина и антрацена. Для вычисления взаимодействия химической подсистемы с окружающими молекулами флуоренового кластера метод РМЗ дополнен соответствующим вычислением ван-дер-ваальсовой энергии. При этом использовался тот же потенциал, что и для расчета кристалла. В процессе расчета оптимизировалась как внутренняя геометрия химической подсистемы, так и ее положение внутри кластера.

### ПЕРЕНОС ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ ФЛУОРЕН-АКРИДИН БЕЗ УЧЕТА ОКРУЖЕНИЯ

Для получения общего представления о механизме реакции (рис. 2) предварительно были построены ППЭ в свободном состоянии реагентов (для газовой фазы). Вычисленная методом РМЗ теплота образования триплетного (состояние  $\pi\pi$ -типа) акридина составляет 110.2 ккал/моль, в основном синглетном состоянии 69.4 ккал/моль. Энергия возбуждения 1.96 эВ совпадает с экспериментальным значением энергии  $\pi\pi$ -перехода 1.93 эВ [22]. Вычисленная теплота образования молекулы флуорена в основном синглетном состоянии составляет 49.0 ккал/моль, суммарная энергия на бесконечном расстоянии между реагентами – 159.2 ккал/моль, а на расстоянии  $R(\text{C-N}) = 3.46 \text{ \AA}$  (как в модельном кристалле) – 160 ккал/моль. Вычисленная суммарная энергия продуктов реакции на бесконечности составляет 150.1 ккал/моль, а для оптимального их положения в кристалле 151 ккал/моль. Реакция с фотовозбужденным акридином экзотермическая. Ее тепловой эффект составляет –9 ккал/моль. Для реагентов в основном синглетном состоянии она была бы эндотермической ( $\sim +30$  ккал/моль).

При построении ППЭ в качестве двух независимых координат приняты расстояние  $R$  между на-

сыщенным атомом  $\text{C}(\text{H}_2)$  флуорена и атомом N акридина и расстояние  $r$  между атомом C флуорена и уходящим атомом водорода. При полной оптимизации остальной геометрии седловая точка на ППЭ имеет координаты  $R = 2.8$ ,  $r = 1.4 \text{ \AA}$  и энергию 178.1 ккал/моль (барьер реакции 18 ккал/моль). Согласно расчету, оптимальная взаимная ориентация реагентов для всех  $R$  и  $r$  отлична от возможных в кристалле (рис. 1б), т.е. при полной оптимизации плоскости молекул реагентов оказываются не параллельными, а образуют острый угол.

Как более близкая к ситуации в кристалле была вычислена ППЭ при условии, что плоскости флуорена и акридина удерживаются параллельными, как на рис. 1, или, что то же, на рис. 2 задаются углы  $\phi_1 = \phi_2 = \phi$ . В такой конфигурации положение седловой точки оказалось тем же: 2.8 и 1.4  $\text{\AA}$ , а ее энергия составила 180.3 ккал/моль (барьер 20 ккал/моль).

Важным для понимания механизма реакции обстоятельством, которое следует из “газофазных” расчетов, является следующее. Та ориентация пары акридин-флуорен, которая реализована в кристалле, оказывается энергетически невыгодной. Во второй модели (в параллельных плоскостях) при любом расстоянии C-N и при коротком расстоянии C-H (более конкретно – до расстояния, соответствующего вершине барьера при данном значении  $R(\text{C-N})$ ), т.е. для геометрии, близкой к исходной, обе молекулы стремятся расположиться в одной плоскости: углы  $\phi_1$  и  $\phi_2$  (рис. 2) увеличиваются до  $180^\circ$ . Следовательно, выгодным является поворот молекул вокруг их центров масс “навстречу” друг другу. Это проявляется и в структуре кристалла с молекулой акридина. При оптимизации положения пары флуорен-акридин в кристалле угол  $\phi$  увеличивается от  $105^\circ$  до  $109^\circ$ , что приводит к уменьшению расстояния между атомами реакционного центра.

### ППЭ В КРИСТАЛЛЕ

ППЭ с учетом кристаллического окружения вычислена с использованием метода РМЗ, дополненного вычислением ван-дер-ваальсовой энергии, как описано выше. Она представлена на рис. 3. Координаты седловой точки те же, что и в газовой фазе:  $R = 2.8$ ,  $r = 1.4 \text{ \AA}$ , энергия 119.0 ккал/моль. Барьер 22 ккал/моль (энергия исходной структуры –10 ккал/моль (энергия конечной структуры 86.8 ккал/моль). Отличие внутренней геометрии химической подсистемы для всех точек ППЭ от газофазной незначительное, кроме угла  $\phi$  ( $\phi_1 \approx \phi_2$ ). Кристаллическое окружение удерживает его величину в пределах  $120^\circ$  для большинства точек ППЭ со значениями  $R(\text{C-N}) = 3.2\text{--}2.5 \text{ \AA}$ .

Изменения геометрии (расстояния в Å, углы в град) флуоренового и акридинового фрагментов в ходе реакции переноса водорода

Связь, угол	$R(C-N) = 3.46 \text{ \AA}$		$R(C-N) = 2.8 \text{ \AA}$			Связь, угол	$R(C-N) = 3.46 \text{ \AA}$		$R(C-N) = 2.8 \text{ \AA}$		
	$r = 1.105$ (Ф + А)	$r = 2.0$ (П)	$r = 1.2$	$r = 1.4$ (ПС)	$r = 2.0$		$r = 1.105$ (Ф + А)	$r = 2.0$ (П)	$r = 1.2$	$r = 1.4$ (ПС)	$r = 2.0$
акридиновый фрагмент						флуореновый фрагмент					
N-C <sub>4</sub>	1.386	1.413	1.400	1.417	1.421	C <sub>25</sub> -C <sub>24</sub>	1.501	1.433	1.501	1.481	1.441
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.390	1.406	1.392	1.393	1.406	C <sub>26</sub> -C <sub>25</sub>	1.415	1.428	1.417	1.419	1.428
C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	1.404	1.375	1.409	1.401	1.381	C <sub>24</sub> -H	1.105	1.085	1.099	1.095	1.090
C <sub>7</sub> -C <sub>6</sub>	1.373	1.401	1.375	1.381	1.401	φ <sub>H</sub>	121	170	131	145	168
C <sub>8</sub> -C <sub>3</sub>	1.384	1.412	1.384	1.394	1.412	φ	109	112	120	120	120

Примечание. Обозначения связей и углов соответствуют рис. 2;  $r = r(C-N)$  – расстояние до уходящего атома водорода; C<sub>24</sub>-H – длина сохраняющейся связи C-H флуорена; П – продукт, ПС – переходное состояние, Ф + А – реагенты.

Для построения сечений ППЭ, необходимых для расчетов кинетики реакции, важно выделить те геометрические координаты, которые в значительной степени меняются в ходе реакции, а также выяснить, является ли траектория движения атома Н одномерной (прямая линия) или существенно многомерной.

Из рассчитанной ППЭ выделены все заметно меняющиеся геометрические параметры при превращении реагентов (флуорен + акридин) в продукты (флуоренил-радикал + акридин-Н) при двух межмолекулярных расстояниях:  $R(C-N) = 3.46 \text{ \AA}$  (расстояние между атомами азота и насыщенного углерода флуорена в равновесном кристалле флуорена с примесной молекулой акридина) и  $R(C-N) = 2.8 \text{ \AA}$  (расстояние, при котором найдена седловая точка на ППЭ реакции и в газовой фазе, и в кристалле). Эти параметры приведены в таблице. Расстояние  $r(C-N) = 1.2 \text{ \AA}$  близко к таковому в исходной паре флуорен-акридин (реагенты),  $r = 1.4 \text{ \AA}$  – седловая точка,  $r(C-N) = 2.0$  соответствует  $r(N-H) = 1.0 \text{ \AA}$ , т.е. продуктам реакции (водород у атома азота акридина). Остальные параметры, кроме  $R(C-N)$  и  $r(C-N)$ , оптимальны. Угол  $\phi_H$  между связью C-N остающегося водорода и плоскостью флуорена – показатель гибридизации реакционного центра флуорена. Согласно таблице, для флуорена все изменения связаны только с изменением гибридизации атома С циклопентадиенового фрагмента. В акридиновом фрагменте в результате изменения гибридизации атома азота изменяются длины связей – короткие удлиняются, длинные укорачиваются.

Обсуждаемая выше ППЭ, построенная в координатах, наиболее существенных при газофазной реакции, недостаточна для исследования кинетики реакции в кристалле. Кинетические расчеты требуют систематического набора многомерных сечений ППЭ по существенным для механизма реакции модам, приведенным в таблице. Особый интерес представляет сечение, определяющее

движение атома водорода от флуорена к акридину (рис. 4). Эффекты туннелирования целиком или почти целиком определяются этим двухмерным потенциалом. Сечение, изображенное на рис. 4, построено для фиксированной геометрии, отвечающей седловой точке ППЭ реакции в кристалле, в соответствии с изложенной ниже стратегией исследования кинетики, а положение атома водорода задается в плоскости, перпендикулярной плоскостям обеих молекул и содержащей отрезок C-N. Оптимальное движение водорода на

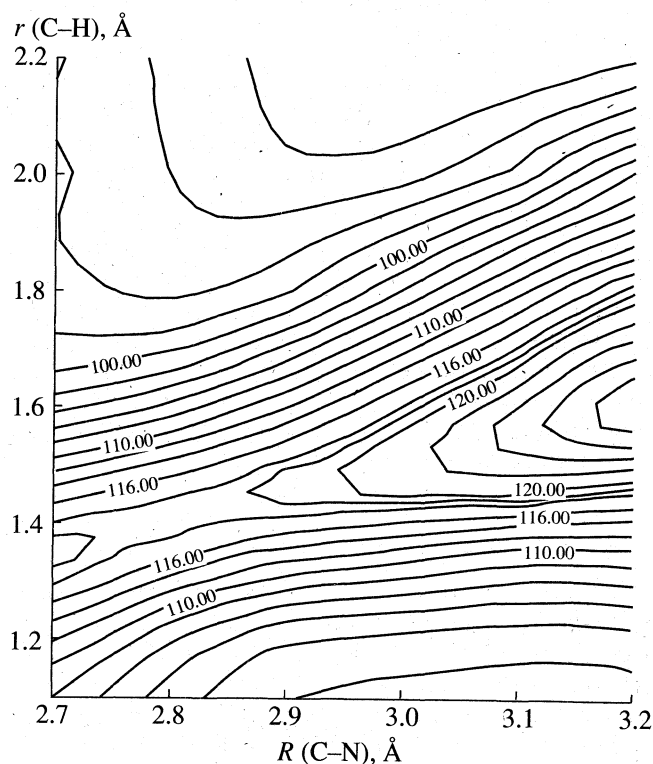


Рис. 3. ППЭ реакции переноса водорода в кристалле флуорена в координатах  $R(C-N)$  и  $r(C-H)$ .

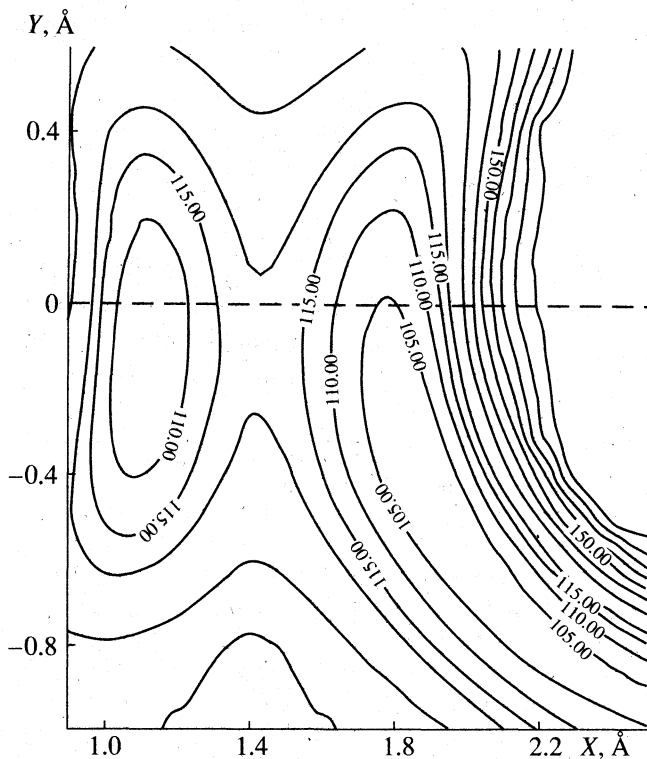


Рис. 4. Двухмерное сечение в декартовых координатах перехода атома водорода для  $R(\text{C-N}) = 2.8 \text{ \AA}$  при фиксированных значениях геометрических параметров системы флуорен-акридин, соответствующих конфигурации классического переходного состояния. Пунктир совпадает с линией CN реакционного центра; начало координат совпадает с атомом С.

ППЭ не происходит вдоль фиксированной прямой, соединяющей атомы С и N реакционного центра. В отличие от газофазных реакций отрыва водорода, реакция в кристалле неколлинеарна.

Факт нелинейности траектории переходящего атома водорода отмечен ранее [6], но для простоты расчета авторы ограничились одномерной траекторией. В нашей работе проведен детальный анализ двухмерного движения атома Н в реальном кристаллическом окружении. Его траектория существенно зависит от значений координат изменяющихся низкочастотных мод, фиксированных при построении данного сечения.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Серьезное отличие кинетики твердофазных реакций от аналогичных газо- и жидкофазных процессов обусловлено тем, что межмолекулярные движения ограничены потенциалом (который можно считать осцилляторным) [14, 15, 23]. Обычные методы расчета констант скорости в этих условиях малоэффективны. На основании расчетов, результаты которых суммированы в таблице, можно обсудить особенности расчета

константы скорости в нашей системе. Изменяющиеся моды можно классифицировать как перестраивающиеся и промотирующие. Перестраивающиеся моды существенно изменяются при переходе от реагентов к продуктам. Промотирующие моды имеют примерно одно и то же значение в минимумах реагентов и продуктов, однако, они значительно изменяются в промежуточных конфигурациях (в таблице в качестве промежуточной выбрана конфигурация классического переходного состояния). Из перестраивающихся мод наиболее существенны две координаты атома водорода ( $q$ ), определяющие энергетические сечения типа приведенного на рис. 4. Эти двухмерные ППЭ ангармоничны, и расчет туннелирования потребует специальной многомерной методики. Существенны также внутримолекулярные перестраивающиеся моды, описывающие изменение гибридизации реакционного центра: углы связей С-N и длины связей скелета, прилегающие к реакционному центру. Промотирующими модами являются межмолекулярное расстояние С-N и относительные углы либрации  $\phi_1$  и  $\phi_2$  (рис. 2). Двухмерные сечения перехода водорода (рис. 4) сильно зависят от значений внутримолекулярных перестраивающихся ( $Q$ ) и межмолекулярных промотирующих ( $X$ ) мод. Расчет константы скорости состоит в вычислении скорости туннельного перехода (в двух координатах  $q$ ) при различных фиксированных значениях мод  $Q$  и  $X$ . Дальнейший учет влияния мод  $Q$  и усреднение по движениям  $X$  зависит от того, рассматриваются ли движения  $Q$  и  $X$  как классические или они квантуются. Простейшие идеализированные схемы таких расчетов известны как без учета влияния межмолекулярных движений на параметры потенциального барьера [24, 25], так и с их учетом [23], однако, в применении к нашей конкретной реальной системе они потребуют модификации. Вычислению константы скорости описанной выше реакции и ее зависимости от температуры и давления будут посвящены специальные публикации.

Авторы признательны Российскому фонду фундаментальных исследований (коды проектов 96-03-32544 и 96-15-97465) и РФФИ-ИНТАС (грант 95-IN-RU-182) за финансовую поддержку работы. Авторы также благодарны А.В. Дзябченко за возможность использования программы оптимизации кристаллографических параметров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prass B., Colpa J.P., Stehlik D. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 191.
2. Prass B., Colpa J.P., Stehlik D. // Chem. Phys. 1989. V. 136. P. 187.
3. Bromberg S.E., Chan I.Y., Schilke D.E., Stehlik D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 6284.



4. Chan I.Y., Wong Ch.M., Stehlik D. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 219. P. 187.
5. Chan I.Y., Dermis M.S., Wong Ch.M. et al. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 2959.
6. Фломенблит В.Ш., Михейкин И.Д., Трахтенберг Л.И. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 320. С. 922.
7. Chantranupong L., Wildman T.A. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 1030.
8. Lavtchieva L., Smedarchina Z. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 184. P. 545.
9. Lavtchieva L., Smedarchina Z. // Ibid. 1991. V. 187. P. 506.
10. Lavtchieva L., Smedarchina Z. // Chem. Phys. 1992. V. 160. P. 211.
11. Фломенблит В.Ш., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 1992. Т. 11. С. 1324.
12. Трахтенберг Л.И., Фломенблит В.Ш. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 1631.
13. Клочихин В.Л., Трахтенберг Л.И. // Там же. 1998. Т. 72. С. 452.
14. Basilevsky M.V., Gerasimov G.N., Petrochenko S.I., Tikhomirov V.A. // Chem. Phys. 1981. V. 55. P. 259.
15. Базилевский М.В., Герасимов Г.Н., Петроченко С.И. // Хим. физика. 1984. Т. 3. С. 162.
16. Дзябченко А.В. // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. С. 85.
17. Базилевский М.В., Вайнберг Н.Н., Дзябченко А.В. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. С. 384.
18. Дзябченко А.В., Базилевский М.В. // Журн. структур. химии. 1985. Т. 26. С. 72.
19. Williams D.E., Starr T.H. // Computers & Chemistry. 1977. V. 1. P. 173.
20. Belsky V.K., Zavodnik V.E., Vozzhennikov V.M. // Acta Cryst. 1984. V. C40. P. 1210.
21. Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 209.
22. Мак-Глаун С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972. 448 с.
23. Goldanskii V.I., Trakhtenberg L.I., Fleurov V.N. Tunneling phenomena in chemical physics: N.Y.; L.: Gordon and Breach Sci. Publ., 1989. 334 p.
24. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. Кинетика химических реакций в полярных растворителях. Итоги науки и техники. Сер. Физическая химия, кинетика. Т. 2. М.: ВИНТИ: 1973.
25. Ulstrup J. // Charge transfer in condensed media. В.: Springer Verlag, 1979.

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ  
СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 53.03+537.21+539.21

ЭФФЕКТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ  
В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВАХ (ВОДА,  
ПЛЕНКИ ТВЕРДОГО ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub> И ПОЛИАЦЕТИЛЕН)

© 1999 г. И. А. Мисуркин, С. В. Титов

Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

Обсуждено появление ионизированных состояний и состояний с двумя зарядами (+ и –) в таких молекулярных веществах как вода, пленки твердого фуллерена C<sub>60</sub> и полиацетилен.

При появлении зарядов в веществе происходит поляризация электронных оболочек молекул кулоновским полем зарядов. Если в результате ионизации на месте молекулы появляется катион, то вследствие мгновенной поляризации молекул, окружающих этот ион, полная энергия системы (катион и окружающая среда) будет меньше энергии катиона и исходного вещества. Поэтому энергия ионизации молекулы в конденсированной фазе  $I_{c,ph}$  (минимальная энергия, необходимая для освобождения электрона молекулы из вещества) меньше, чем потенциал ионизации  $I_0$  молекулы в газовой фазе на величину энергии электронной поляризации  $E_p$ :

$$I_{c,ph} = I_0 - E_p \quad (1)$$

Экспериментальное определение энергии электронной поляризации для большого числа углеводородных материалов дало значения  $E_p = 1.7 \pm \pm 0.4$  эВ [1, 2]. Положение усложняется, если молекулы обладают постоянными дипольными моментами. В этом случае уравнение (1) сохраняется, но к  $E_p$  добавятся вклады от взаимодействия появившегося заряда с постоянными дипольными моментами молекул. Строго говоря,  $E_p$  и эти вклады можно вычислить только вместе, так что такое деление – на вклады от электронной поляризации и от взаимодействия с постоянными диполями – условно и верно только в первом приближении [3]. Тем не менее, можно всегда упорядочить взаимодействия по величине их влияния на процессы, связанные с появлением зарядов в молекулярных материалах, и оценить важность различных вкладов. Это одна из задач данной работы.

Впервые на важность учета энергии электронной поляризации в кристаллах указал Клемм [4] при обсуждении спектров ультрафиолетового поглощения щелочно-галогенных кристаллов. Борн [5] предположил, что энергия поглощаемого кванта идет на перенос электрона между соседними ионами (например, в кристалле NaCl происходит ре-

акция  $Na^+ + Cl^- + \hbar\omega = Na + Cl$ ). Было получено удовлетворительное количественное объяснение величины  $\hbar\omega$  для 15-ти разных галогенидов щелочных металлов после вычисления изменения энергии взаимодействия точечных ионов решетки при замене двух ионов на нейтральные атомы [5]. Между тем простые оценки показали, что вклад в  $\hbar\omega$  от изменения энергии электронной поляризации ионов значителен (~1.5 эВ или 20% от величины  $\hbar\omega$  [4]).

Проблема появления зарядов в молекулярном кристалле углеводородов с позиций электростатической модели обсуждалась Лайонсом [6], который оценил энергии появления катиона и пары катион–анион в кристаллах антрацена и нафталина с помощью формул (1) и (2) (см. ниже). После обсуждения формулы (1) Лайонс заметил, что для появления свободных электронов в кристалле требуется энергия [6]

$$E(+, e^-) = I_0 - 2E_p.$$

Однако в молекулярном кристалле нет состояний ни со свободным электроном, ни с электроном, расположенным между молекулами: это противоречило бы теореме Ирншоу (Earnshaw) [7, 8]. Электроны в молекулярном веществе, в согласии с квантовой механикой, всегда располагаются на молекулярных орбиталях одной из молекул. Поэтому в первый момент в веществе, состоящем из молекул, появляется пара катион–анион; энергия ее образования меньше  $I_{c,ph}$  и равна [6]

$$E(i+, j-) = I_i - A_j - G_{ij} - E_p(i+, j-), \quad (2)$$

где  $I_i$  и  $A_j$  – потенциал ионизации и сродство к электрону молекул  $i$  и  $j$ ,  $G_{ij}$  ( $>0$ ) – энергия кулоновского взаимодействия катиона и аниона,  $E_p(i+, j-)$  ( $>0$ ) – энергия поляризации кристалла парой катион–анион.

В данной работе рассмотрены процессы появления (или исчезновения) зарядов в воде, твердом фуллерене C<sub>60</sub> и полиацетилене под действием фо-

тонов разных энергий и проведены расчеты энергий электронной поляризации для кристаллических моделей этих веществ. Экспериментальные данные для пороговых значений энергий фотонов, приводящих к образованию одного заряда или пары зарядов в воде и твердом  $C_{60}$ , будут проинтерпретированы с точки зрения формул (1) и (2).

### ЭФФЕКТЫ НЕОДНОРОДНОСТИ СТРУКТУРЫ И ЗАРЯДОВОЙ СИММЕТРИИ В ВОДЕ

Величины поляризационных вкладов в энергию образования зарядов в конденсированных веществах обычно оценивались недостаточно точно. Взаимодействия зарядов и диполей в системе поляризующихся молекул существенно многочастичные, и часто применяемое приближение парных потенциалов некорректно. Это было отмечено в [3] при рассмотрении работ по расчету энергий сольватации различных ионов и избыточного электрона в воде. После детального анализа проблемы в целом автор [3] провел вычисление энергии вертикального отрыва (VDE, vertical detachment energy) сольватированного избыточного электрона из заряженного кластера  $(H_2O)_n^-$  и из воды и получил значения, согласующиеся с экспериментом.

Экспериментальное значение VDE для сольватированного избыточного электрона в воде равно 3.30 эВ [9, 10]; VDE – это глубина потенциальной ямы, в которой находится сольватированный электрон. Будем считать, что сольватированный электрон локализован в основном на одной молекуле воды [11], а диполи молекул ближайшего окружения ориентированы так, что потенциальная яма имеет глубину, отвечающую эксперименту.

В первом приближении VDE содержит три вклада: энергия диполь-дипольного взаимодействия постоянных диполей из окружения сольватированного электрона  $U(d, d)$ , энергия взаимодействия отрицательного заряда с постоянными дипольными моментами  $U(-e, d)$ , энергия электронной поляризации  $E_p$ :

$$-VDE = U(d, d) + U(-e, d) - E_p. \quad (3)$$

Вода неоднородна, так как каждая молекула  $H_2O$  находится в разном окружении других молекул (изменяется число молекул окружения, расстояния до них, ориентации дипольных моментов). Неоднородность структуры воды позволяет сделать вывод о распределении разных мест по ориентациям диполей ближайшего окружения, т.е. в конечном счете по величинам  $U(d, d) \geq 0$ ,  $U(-e, d)$  или  $U(+e, d)$ . Для одних молекул  $H_2O$  конфигурации постоянных диполей ближайшего окружения таковы, что  $U(-e, d) < 0$  и  $U(+e, d) > 0$ . На таких молекулах  $H_2O$  выгодно оказаться избыточному электрону. На других молекулах воды будет вы-

годным появление положительного заряда. Рассмотрим следствия такой неоднородности и зарядовой симметрии воды.

Экспериментальное значение VDE соответствует некоторой оптимальной конфигурации постоянных диполей молекул окружения  $H_2O$ . Если с молекулы воды, на которой сидит избыточный электрон, его убрать и изменить направления постоянных диполей молекул окружения на противоположные, то при отрыве с этой молекулы еще одного электрона и образовании катиона  $H_2O^+$  потребуется энергия, которая будет меньше потенциала ионизации воды в газовой фазе  $I_0(H_2O) = 12.6$  эВ [12] как раз на величину VDE. В соответствии с этим и с формулой (1), значение пороговой энергии фотоионизации воды  $I_{c,ph}(H_2O)$  или пороговой энергии отрыва электрона из молекулы  $H_2O$  в воде дается соотношением:

$$I_{c,ph}(H_2O) = I_0(H_2O) - VDE. \quad (4)$$

Экспериментальное значение порога фотоионизации воды равно  $I_{c,ph}(H_2O) = 9.3 \pm 0.3$  эВ [13]. Соотношение (4), в которое входят только экспериментально измеренные величины, полученные в трех разных экспериментах, выполняется с изумительной точностью. Это позволяет с большим доверием отнестись к предложенной интерпретации процессов. В работе [13] установлено, что квантовый выход электронов из воды для энергий квантов  $\hbar\omega > I_{c,ph}(H_2O) = 9.3 \pm 0.3$  эВ растет экспоненциально с ростом разности  $(\hbar\omega - I_{c,ph}(H_2O))$ . Теперь понятно, что такая зависимость обусловлена экспоненциальной малостью числа молекул воды, для которых конфигурации диполей молекул окружения близки к оптимальной.

Чтобы убрать неопределенность с хаотическим расположением молекул  $H_2O$  в воде при расчете вкладов электронной поляризации, была выбрана следующая кристаллическая модель. Молекулы воды располагаются в узлах гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки; постоянная решетки  $a = 4.932$  Å (плотность  $\rho = 1$  г/см<sup>3</sup>), в ячейке  $Z = 4$  молекулы, ближайшее расстояние между молекулами  $r = a/\sqrt{2} = 3.487$  Å. У молекул нет постоянных диполей (в нулевом приближении мы пренебрегаем вкладами электрических полей от хаотически ориентированных постоянных диполей); диэлектрическая постоянная воды на бесконечных частотах  $\epsilon(\infty) = 1.78$ , что отвечает коэффициенту преломления  $n = (\epsilon(\infty))^{1/2} = 1.33$ . По формуле Клаузиуса–Моссотти, применимой для такой решетки, электронная поляризуемость молекулы  $H_2O$  равна

$$\alpha = \frac{3a^2 \epsilon - 1}{4\pi Z \epsilon + 2} = 1.477 \text{ Å}^3 = 9.97 a_0^3$$

$$(a_0 = 0.529 \text{ Å}).$$

Поместив заряд в центре области кристалла, ограниченной сферой радиуса  $R = Ma$ , мы нашли самосогласованные значения электрических полей  $E_i$  на всех молекулах  $i$  (уравнения для  $E_i$  приведены в [3]). Вычисление энергии электронной поляризации для  $M = 1, 2, 3, 4, 5$  проведено по следующей формуле, полученной из формул работы [3]:

$$E_p = \frac{\alpha}{2} \sum_i E_i E_i^c, \quad (5)$$

где  $E_i^c$  – кулоновское поле заряда на молекуле  $i$ . Вычисленные значения  $E_p(R)$ ,  $R = Ma$ ,  $M = 1-5$ , удовлетворяют зависимости

$$-E_p(R) = A/R - B, \quad (6)$$

из которой по пяти значениям  $E_p(M)$  были найдены  $A$  и  $B$ . Энергия электронной поляризации для кристалла, ограниченного бесконечным радиусом  $R$ , равна  $E_p = E_p(R = \infty) = B = 1.32$  эВ. Отметим, что 95% этой величины дают ~12300 молекул окружения заряда.

Для оценки двух других вкладов в VDE воды из формулы (3) рассмотрим кластер из семи молекул воды следующей структуры: одна молекула находится в начале координат (0), а остальные шесть располагаются на равных расстояниях  $r$  от нее на осях координат  $\pm X, \pm Y, \pm Z$  (октаэдрическая координация лигандов). В самой выгодной координации (I) молекул-лигандов  $i = 2-7$ , когда диполи величины  $d = 1.85$  D направлены к центру (где помещен отрицательный заряд), получаем

$$U(d, d; I) = 7.1 d^2 / r^3 = 7.1 \times 0.0507 \text{ эВ} = 0.36 \text{ эВ},$$

$$U(-e, d; I) = - \sum_{i=2}^7 d_i E_i^c = -6 d e / r^2 = \\ = -6 \times 0.458 \text{ эВ} = -2.75 \text{ эВ}.$$

Для менее выгодной координации диполей (II), когда направления диполей  $i = 2-7$  отклоняются на  $30^\circ$  от ориентации на центральную молекулу, получаем  $U(d, d; II) = 0.30$  эВ и  $U(-e, d; II) = U(-e, d; I) \cos 30^\circ = -2.4$  эВ. Для маловероятной конфигурации III (все диполи направлены вдоль оси OX) находим  $U(d, d; III) = U(-e, d; III) = 0$ .

Таким образом, формула (3) для конфигурации II диполей окружения заряженной молекулы воды дает хорошую оценку экспериментального значения VDE; 40% величины VDE обусловлено электронной поляризацией очень большого числа ( $\approx 10000$ ) молекул окружения. Проведенные расчеты позволяют оценить среднюю энергию  $\bar{U}_0$  диполь-дипольных взаимодействий в окружении любой молекулы  $H_2O$  в воде:  $0 < \bar{U}_0 < 0.3$  эВ (в расчете на шесть молекул). Энергия, требуемая для образования координации II, имеет величину

$U_0(d, d; II) - \bar{U}_0 \approx 0.2$  эВ, сравнимую с энергией водородной связи. Так как повышение температуры разрывает водородные связи в воде, то при тех же условиях могут создаваться структурные дефекты, в которых ионы  $H_2O^+$  или  $H_2O^-$  имеют минимальную электростатическую энергию.

Экспериментальные значения минимальной энергии, достаточной для образования зарядов в воде,  $E_{\text{exp}}(+, -) \approx 6.5-6.8$  эВ получены в разных экспериментах (см. работы [14, 15] и литературу в них). Мы нашли, что для воды с зарядами  $+e$  и  $-e$ , помещенными на соседние молекулы  $i$  и  $j$  в середине большого “кристалла”, энергия системы понижается на следующую величину (см. формулу (2)):

$$G_{ij} + E_p(i+, j-) = 5.03 \text{ эВ}. \quad (7)$$

Для молекулы воды сродство к электрону считается равным нулю, и поэтому порог появления зарядов  $E(+, -) = 12.6 - 5.03 = 7.57$  эВ. Для катион-анионной пары, появившейся в месте кристалла с благоприятной координацией диполей молекул окружения, величина  $E(+, -)$  вполне может уменьшиться до экспериментального значения на  $0.8-1.0$  эВ вследствие взаимодействия зарядов с постоянными диполями молекул окружения.

#### УСЛОВИЯ ДЛЯ ПОЯВЛЕНИЯ ЭКСИТОНА С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА С ТВЕРДОМ ФУЛЛЕРЕНОМ $C_{60}$

При расчете энергий электронной поляризации в твердом фуллерене  $C_{60}$  было принято, что молекулы  $C_{60}$  располагаются в узлах ГЦК-решетки; постоянная решетки  $a = 14.1585$  Å, в ячейке  $Z = 4$  молекулы, ближайшее расстояние между молекулами  $r = a/\sqrt{2} = 10.0$  Å. Электронная поляризуемость молекулы  $C_{60}$  равна  $\alpha = 90$  Å<sup>3</sup>, т.е. в 1.5 раз больше, чем у 60 атомов углерода. Диэлектрическая постоянная твердого  $C_{60}$  по формуле Клаузиуса-Моссотти

$$\epsilon = \left(1 + \frac{8\pi Z\alpha}{3a^3}\right) \left(1 - \frac{4\pi Z\alpha}{3a^3}\right) \quad (8)$$

равна  $\epsilon = 4.40$ , что отвечает экспериментальному значению  $\epsilon_{\text{exp}} = 4.4 \pm 0.2$  [16], полученному из измерений поглощения света в тонких пленках твердого  $C_{60}$ . Такое же значение  $\epsilon_{\text{exp}}(\omega = 0) \approx 4.6$  получено в [17] из обработки экспериментальных данных другого типа.

С помощью описанной выше методики мы нашли, что для твердого  $C_{60}$  энергия электронной поляризации равна  $E_p(C_{60}) = 0.84$  эВ. Для порога фотоионизации  $C_{60}$  в твердых пленках  $C_{60}$  получаем

$$I_{\text{с,ph}}(C_{60}) = I_0(C_{60}) - E_p(C_{60}) = 6.73 \text{ эВ}, \quad (9)$$

так как экспериментальное значение потенциала ионизации молекулы  $C_{60}$  в газовой фазе равно  $I_0(C_{60}) = 7.57 \pm 0.01$  эВ [18]. На спектре фотоэлектронов, выбиваемых из твердой пленки  $C_{60}$  [19], можно увидеть, что значение порога  $I_{c,ph}(C_{60}) \approx 6.7$  эВ в полном соответствии с нашей оценкой. Заметим, что авторы [19] ошибочно сопоставили значение потенциала ионизации  $C_{60}$  в пленке с величиной первого максимума ( $7.6 \pm 0.2$  эВ) на своем спектре, по-видимому, вследствие совпадения этой величины с потенциалом ионизации  $C_{60}$  в газовой фазе.

С помощью описанной выше методики мы нашли, что для зарядов  $+e$  и  $-e$ , помещенных на соседние молекулы  $C_{60}$  в середине большого кристалла фуллерена, энергия системы понижается на следующую величину (см. формулы (2) и (7)):

$$G_{ij} + E_p(i+, j-) = 2.03 \text{ эВ} \quad (i \text{ и } j - \text{соседи}). \quad (10)$$

Для сродства к электрону молекулы  $C_{60}$  находим в литературе следующие значения: 2.3 эВ (по порогу фотоэлектронного спектра аниона  $C_{60}^-$  в газе [20]) и 2.55 эВ (по порогу фотоэлектронного спектра холодного аниона  $C_{60}^-$  [21]). Авторы [21] приводят значение  $A(C_{60}) = 2.65 \pm 0.05$  эВ; различия в величинах  $A$  обусловлены разным тепловым возбуждением анионов и разными способами оценки. В согласии с формулами (2) и (10), порог появления зарядов в твердом  $C_{60}$  равен

$$E(+, -) = 7.57 - (2.3 - 2.55) - 2.03 \approx 3 - 3.2 \text{ эВ}. \quad (11)$$

Молекула  $C_{60}$  поглощает фотоны с такой энергией [22], так что при этих энергиях выполняется условие появления локализованных экситонов с переносом заряда [23, 24]. Область энергий, для которых появляются состояния экситонов с вкладами состояний с разделенными зарядами, сдвигается от порога (11) в сторону низких энергий на  $\sim 1$  эВ (ширина экситонной полосы, в которую дают вклад параметры перескока электронов между молекулами). Это объясняет широкую длинноволновую область в спектре поглощения  $C_{60}$  в твердой фазе [22] и заметную фотопроводимость в пленках  $C_{60}$  для энергий от 3 до 1.7 эВ [25].

### ЭЛЕКТРОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В ПОЛИАЦЕТИЛЕНЕ

Вопрос о влиянии электронной поляризации в полиацетилене на потенциал ионизации длинных фрагментов полимерных цепей полиацетилена  $(CH)_x$  был поставлен в работе [1]. Сравнивая вычисленные и экспериментальные значения потенциалов ионизации для полиацетилена (см. формулу (1)), авторы [1] предположили, что величина электронной поляризации  $E_p = 1.9$  эВ. Ниже при-

ведены результаты расчетов  $E_p$  в простой электростатической модели полиацетилена. Нам неизвестны какие-либо другие расчеты  $E_p$  для сопряженных полимеров.

Если зажать в руке 15 карандашей, то получим представление о типе упаковки полимерных цепей полиацетилена в кристаллической части фибриллы полиацетилена (см. работу [24] и литературу в ней). Расстояния между центрами цепей  $(CH)_x$  равно  $a = 4.24$  Å. Разобьем цепи на отрезки, содержащие по четыре атома углерода и имеющие длины  $b = 1.4 \times 2\sqrt{3}$  Å = 4.85 Å. В центре каждого фрагмента поместим точечный "атом" с анизотропной электрической поляризуемостью  $\alpha_{zz}$  (для направления вдоль оси полимерной цепи) и  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$  (для направлений поперек оси). Опишем диэлектрические свойства полиацетилена в этой модели, где все индуцированные диполи "атомов" (при появлении в системе электрического поля) взаимодействуют друг с другом. На первом этапе было найдено, что экспериментальные значения диэлектрической постоянной для полиацетилена  $\epsilon_{zz} = 11.5$  и  $\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = 2.5$  [26] воспроизводятся в нашей модели (после решения специальных уравнений) при  $\alpha_{zz} = 170.5$  и  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = 37a_0^3$ . Сопоставление этих величин с результатами хорошего и согласующегося с экспериментом расчета для поляризуемостей *транс*-бутадиена ( $C_4H_6$ ),  $\alpha_{zz} = 89.7$ ,  $\alpha_{xx} = 48.2$ ,  $\alpha_{yy} = 38.4a_0^3$  [27], показало, что найденные значения  $\alpha_{xx}$  и  $\alpha_{yy}$  вполне разумны, а  $\alpha_{zz}$  – в 2 раза больше. На втором этапе кулоновское поле катиона  $(CH)_n^+$  промоделировано полем  $N = n/4$  "атомов", расположенных рядом на одной цепи и имеющих заряды  $+e/N$ . Для  $n = 28, 20$  и  $12$  в результате громоздких расчетов и аппроксимаций были найдены значения  $E_p = 0.61, 0.78$  и  $1.06$  эВ, которые в 2–3 раза меньше ожидаемых. Неясно, в какой мере это связано с недостатками использованной модели.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32781).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bredas J.L., Chance R.R., Baughman R.H., Silbey R. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 7. P. 3673.
2. Sato N., Seki K., Inokuchi H. // 9th Molecular Crystal Symposium. 1980. P. 218.
3. Stampfli P. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 6024.
4. Klemm W. // Z. Physik. 1933. B. 82. S. 529.
5. Born M. // Ibid. 1932. B. 79. S. 62.
6. Lyons L.E. // J. Chem. Soc. (L.). 1957. P. 5001.
7. Earnshaw S. // Trans. Cambridge Phil. Soc. 1942. V. 7. P. 97.

8. *Scott W.T.* // Amer. J. Phys. 1959. V. 27. P. 418.
9. *Coe J.V., Lee G.H., Eaton J.G. et al.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 3980.
10. *Lee G.H., Arnold S.T., Eaton J.G. et al.* // Z. Phys. D. 1991. B. D 20. S. 9.
11. *Бяков В.М., Клячко Б.С., Овчинников А.А.* Конфигурационная модель гидратированного электрона. I. Препринт ИТЭФ, 1973. № 27.
12. *Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
13. *Watanabe I., Flanagan J.B., Delahay P.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 2057.
14. *Han P., Bartels D.M.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 5824.
15. *Petrenko V.F., Khusnatdinov N.N.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 9096.
16. *Hebard A.F., Haddon R.C., Fleming R.M., Kortan A.R.* // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. P. 2109.
17. *Hansen P.L., Fallon P.J., Krätschmer W.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 181. P. 367.
18. *Yoo R.K., Ruscic B., Berkowitz J.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 911.
19. *Lichtenberger D.L., Nebesny K.W., Ray C.D. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 176. P. 203.
20. *Yang S.H., Pettiette C.L., Conceicao J. et al.* // Ibid. 1987. V. 139. P. 233.
21. *Wang L.-S., Conceicao J., Jin C., Smalley R.E.* // Ibid. 1991. V. 182. P. 5.
22. *Ren S.L., Wang Y., Rao A.M. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. P. 2678.
23. *Misurkin I.A., Zhuravleva T.S., Geskin V.M. et al.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 7178.
24. *Мисуркин И.А., Титов С.В.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. С. 1436.
25. *Kazaoui S., Ross R., Minami N.* // Solid State Commun. 1994. V. 90. P. 623.
26. *Salkola M.I., Kivelson S.A.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 13963.
27. *Sadlej A.J.* // Theor. Chim. Acta. 1991. V. 79. P. 123.

## КВАНТОВАЯ ХИМИЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.64

### ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 1999 г. Л. И. Трахтенберг, Э. Н. Телешов, Г. Н. Герасимов

*Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва*

Обсуждены механизмы воздействия давления и температуры на кинетику твердофазных реакций. Отмечено, что эти факторы влияют и на туннельный перенос частиц, и на классический надбарьерный. На примере твердофазной полимеризации показано, что в зависимости от вида мономера давление может как ускорять процесс, так и замедлять его, причем существенным оказывается влияние давления не только на барьер химической природы, но и на реорганизацию среды.

Хорошо известно, что температура влияет на скорость как классического надбарьерного перехода, так и квантового туннельного переноса частиц в процессе реакции. Она же определяет и механизм реакции – туннельный или надбарьерный [1–3].

Основным фактором, определяющим роль температуры в процессе переноса в твердой фазе являются межмолекулярные колебания. При межмолекулярных колебаниях реагенты сближаются, потенциальный барьер, преодолеваемый частицей, уменьшается, а константа скорости реакции (туннельной и классической) возрастает. Этот механизм и обуславливает температурную зависимость константы скорости.

Вслед за работой [4], где впервые в теории твердофазных низкотемпературных радикальных реакций была продемонстрирована важная роль межмолекулярных колебаний, дающих экспоненциальную зависимость константы скорости от температуры, отличную от закона Аррениуса, появился ряд публикаций (см., например, [5, 6]), в которых обсуждался и развивался такой механизм.

Подробное описание теории твердофазных химических реакций дано в монографии [2]. Можно выделить три основных температурных интервала [3]. Первый – низкотемпературный интервал, когда квантовыми являются и перенос частицы, и движение молекулярного окружения. Температурная зависимость константы скорости при этом определяется типом межмолекулярных колебаний реагентов: в случае локальной моды зависимость имеет вид низкотемпературного плато, а для идеальной кристаллической решетки логарифм константы скорости пропорционален четвертой степени температуры. Следующий участок соответствует классическим межмолекулярным движениям и квантовому переносу частицы. Логарифм константы скорости в этом диапазоне оказывается пропорциональным температуре. И, на-

конец, в области достаточно высоких температур, классическими оказываются как межмолекулярные колебания, так и перенос частицы. Зависимость константы скорости от температуры – аррениусовская.

Частота межмолекулярных колебаний влияет и на фактор Франка–Кондона, определяющего роль энергии реорганизации среды в абсолютной величине и температурной зависимости константы скорости (см., например, [7, 8]).

Здесь мы не будем останавливаться на методах расчета константы скорости туннельных твердофазных химических реакций. Отметим только, что можно выделить два основных подхода: а) аналитический, базирующийся на модифицированной теории безызлучательных переходов [2–6], и б) численный, в основе которого лежит вычисление действия при движении системы по мнимым траекториям [9]. Более разумным, с нашей точки зрения, при описании закономерностей химических реакций, особенно, если имеются экспериментальные данные, использовать аналитические подходы, позволяющие качественно описать результаты экспериментов.

Численные методы могут оказаться предпочтительнее только в случае необходимости получения точного значения константы скорости. Для этого необходимы техника и программное обеспечение с большим вычислительным ресурсом. Именно это позволит учесть все изменения потенциала при различных внутри- и межмолекулярных движениях, определяющих траекторию движения частицы. Насколько нам известно, реализации таких расчетов в настоящее время не существует.

Наряду с изучением влияния температуры в кинетике химических реакций в конденсированной фазе, в последнее время появилось большое число работ, в которых изучалась роль другого фактора – давления.



Ранее рассматривались различные механизмы влияния давления на протекание активационных химических реакций. Так, приложенное внешнее давление меняет такие свойства среды и реагентов как свободный объем реакции [10, 11], энергетический профиль пути реакции [12], геометрические параметры решетки [13], а также упругие постоянные [14], вязкость [15] и энергия реорганизации среды [16]. От всех указанных параметров может зависеть как абсолютная величина константы скорости, так и ее температурная зависимость, причем следует иметь в виду, что различие некоторых из перечисленных параметров, и это уже отмечалось ранее [16], заключается лишь в терминологии.

Отметим также, что механизм воздействия прикладываемого давления зависит от его величины. Так, в работах [15, 17, 18] изучалось влияние давления на константу скорости изомеризации сложных молекул. При этом давление меняло величину вязкости растворителя. Оказалось, что в некоторых веществах (с низкой вязкостью) константа скорости вначале растет при увеличении вязкости среды (прикладываемого давления), а затем, пройдя через максимум, уменьшается. Это можно объяснить, если учесть, что для проведения химического процесса необходимо сосредоточить на молекуле (точнее на разрываемой или перестраиваемой химической связи) энергию, равную активационному барьеру реакции. Скорость данного процесса в случае слабой связи молекулы со средой будет возрастать при увеличении вязкости (давления). Затем при дальнейшем росте вязкости лимитирующей стадией реакции изомеризации сложных молекул станет процесс реорганизации окружения. Действительно, в результате изомеризации молекула меняет свою конфигурацию, для чего необходимо перестроить окружение. Энергия активации этого процесса возрастает при увеличении вязкости (давления), а скорость процесса уменьшается.

При низких температурах многие реакции, особенно с переносом атома водорода, протекают по туннельному механизму. В этом случае физическая картина влияния среды на закономерности переноса другая. В работе [16] подробно обсуждаются возможные механизмы влияния приложенного давления на константу скорости низкотемпературного переноса частиц – туннелирования. При сжатии образца меняются равновесные расстояния между реагентами и частоты межмолекулярных колебаний, от которых зависит константа скорости химической туннельной реакции. При этом равновесное расстояние между реагентами определяет положение низкотемпературного плато, а частота межмолекулярных колебаний – температуру, при которой константа скорости туннельной реакции начинает увеличиваться. Угол наклона среднего участка графика температурной зависи-

мости в координатах  $\ln k-T$  зависит от параметров поверхности потенциальной энергии реакции и частоты межмолекулярных колебаний, которые, в свою очередь, зависят от давления.

Многочисленные эксперименты показали, что скорость реакции (туннельной и надбарьерной) может как возрастать, так и уменьшаться под действием прикладываемого давления. Это связано с изменениями, которые вызывает давление в реакционном комплексе и молекулярном окружении, и зависит от конкретной химической системы. В данной работе рассматриваются закономерности влияния давления на процесс твердофазной полимеризации. Рассмотрение закономерностей иллюстрируется экспериментальными данными, полученными в работах, где изучалась полимеризация различных видов диацетиленов. Заметим, что температурный диапазон, в котором проводились исследования и масса частиц, участвующих в реакциях, соответствуют активационному преодолению барьера, и влияние давления будет проявляться в изменении энергии активации.

Для процессов полимеризации энергия активации состоит из двух слагаемых: высоты преодолеваемого потенциального барьера, для получения которого используется поверхность потенциальной энергии, соответствующая газофазной реакции, и энергии реорганизации среды (следует иметь в виду, что время перестройки химической подсистемы в твердой фазе много меньше времени релаксации матрицы, поэтому в среде возникают механические напряжения):

$$E_a = E_{\text{хим}} + E_n$$

Здесь  $E_{\text{хим}}$  – барьер химической природы,  $E_n$  – энергия механических напряжений. Нетрудно видеть, что эти слагаемые по разному зависят от давления. Часть энергии активации, соответствующая взаимодействиям в реакционном комплексе ( $E_{\text{хим}}$ ), как правило, становится меньше при уменьшении (вызванном давлением) расстояния между реагентами. Второе слагаемое ( $E_n$ ) – энергия реорганизации среды – вследствие затруднения перестройки межмолекулярного окружения при уменьшении межмолекулярных расстояний в среде возрастает. Таким образом, если в системе основной вклад в энергию активации дает слагаемое химической природы, то скорость реакции возрастает в результате увеличения давления. В случае, когда основной является энергия реорганизации среды, то прикладываемое давление приводит к уменьшению скорости реакции.

Возникновение напряжений в матрице во время протекания реакции, отмеченное выше, может привести к появлению метастабильных конфигураций с повышенной реакционной способностью. Так, в работе [19] исследовалась ступенчатая фототермополимеризация кристаллов диэтилового

эфира *n*-фенилендиакриловой кислоты с участием возбужденных молекул. Квантовый выход димеризации исходных молекул (зарождение цепей) монотонно растет в интервале 150–300 К, а квантовый выход роста цепей в этом же интервале температур сначала возрастает, достигая максимума в области 230 К, а затем резко уменьшается, стремясь к нулю при ~300 К.

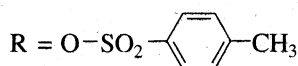
Было показано [19], что реакция роста цепи обусловлена метастабильными конфигурациями, образующимися на стадии зарождения цепей. Эти конфигурации устойчивы при низких температурах, а выше 230 К происходит размораживание релаксации матрицы. Релаксация матрицы приводит к перестройке напряженных метастабильных конфигураций активных центров (концевых групп) растущих цепей и резкому уменьшению их реакционной способности. В то же время димеризация исходных молекул связана со стабильными конфигурациями, которые не меняются при повышении температуры, поэтому ее квантовый выход монотонно растет во всем изученном интервале температур.

Роль энергии, запасенной в среде и выделяемой в процессе химической реакции и релаксации матрицы, рассматривалась также в работах [20–22] для объяснения экспериментальных данных по гидробромированию этилена [23], хлорированию и бромированию этилена [24] и фотохлорированию хлористого бутила в стеклах [25]. Эта энергия инициирует химические превращения, которые, в свою очередь, вызывают дальнейшее освобождение энергии, запасенной в веществе.

Перейдем к обсуждению результатов экспериментов по полимеризации диацетиленовых мономеров (эти данные интересны тем, что в исследуемых процессах главную роль играет только одно из слагаемых:  $E_{\text{хим}}$  или  $E_{\text{и}}$ )



Здесь R – объемный заместитель диацетиленовой группировки, который определяет кристаллическую структуру мономера. Начнем со случая тиосульфо(TS)-мономера, когда

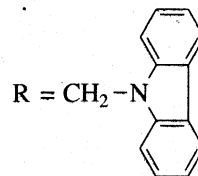


и период решетки в направлении роста цепи ( $l_m = 5.11 \text{ \AA}$ ) больше периода стабильной полимерной цепи ( $l_p = 4.91 \text{ \AA}$ ). Полимеризация в TS-кристаллах исследовалась в работах [26, 27]. Так, в [26] изучалась термическая полимеризация ( $T = 313 \text{ K}$ ) при различных давлениях. Эта реакция является автокаталитической с большим индукционным периодом, который уменьшается при увеличении давления и исчезает при 3 кбар. Наблюдаемый эффект обусловлен торможением релаксационных процессов под действием давления, приводящим к увеличению деформации (растяжению) полимер-

ных цепей [19]. Соответственно геометрические ограничения предельной длины цепей  $L_{\text{lim}}$  в индукционном периоде, вызванные различием периодов растущей цепи и решетки, уменьшаются, так что значение  $L_{\text{lim}}$  растет с повышением давления (цепь растягивается). При ~3 кбар деформация полимерной цепи в мономерной решетке возрастает настолько, что период деформированной цепи совпадает с периодом решетки (цепь “подстраивается” под решетку), геометрические ограничения роста цепей исчезают, отпадает необходимость перестраивать среду, и реакция определяется химическими факторами.

В работе [27] методом импульсного фотолиза исследовалось влияние давления и температуры на элементарный акт роста цепи в кристалле. TS для самых начальных (тример, тетрамер) фрагментов цепи, когда геометрические ограничения роста цепи еще не проявляются в полной мере. В случае TS-мономера ориентация реагентов (растущая цепь и соседняя молекула мономера) в решетке близка к оптимальной [27] (к тому же  $l_m > l_p$ ) и нет необходимости реорганизовывать среду, и следовательно, основную роль в формировании величины энергии активации играет  $E_{\text{хим}}$ . Это слагаемое уменьшается при увеличении давления, вместе с ним уменьшается и полная энергия активации, а константа скорости возрастает, что и наблюдалось в работе [27].

Исследование полимеризации под давлением для другого мономера – 1,6-дикарбазолилгексадиена (DCH)



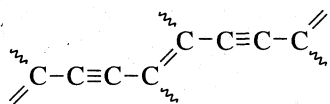
проводилось в работах [19, 28]. Изучены выход полимеризации в зависимости от температуры при нормальном давлении и 4 кбар [28], а также фотополимеризация при  $T = 298 \text{ K}$  и давлениях 1 и 1000 бар [19]. Оказалось, что в тех и других экспериментах прикладываемое давление замедляет реакцию. Для интерпретации этих результатов сравним, как и ранее, величины  $l_m$  и  $l_p$ . Для DCH-мономера их значения равны  $l_m = 4.55 \text{ \AA}$  и  $l_p = 4.91 \text{ \AA}$ . Кроме того, ориентация молекул в решетке неблагоприятна для реакции [19]. В этом случае период решетки увеличивается, для протекания процесса полимеризации следует раздвинуть решетку, реорганизовать молекулярное окружение, и основным становится слагаемое  $E_{\text{и}}$ . Необходимо отметить, что для DCH-мономера, несмотря на увеличение периода решетки, объем элементарной ячейки уменьшается (так же как и для TS-мономера). Следовательно, решающее значение имеет не

изменение свободного объема, что обычно принимается во внимание (см., например, [10, 11]), а изменение линейного размера в важном для протекания реакции направлении. Слагаемое  $E_n$  растет при увеличении давления, возрастает полная энергия активации, а скорость полимеризации становится меньше. Именно такой результат наблюдался экспериментально [19, 28].

Рассмотрим снова влияние давления на реакцию с участием молекул диацетиленового мономера, однако, уже встроенных в полимерную цепь. Для этого изучим влияние давления на термические процессы в полиамиде (ПА), где, как известно, при атмосферном давлении происходит кросс-полимеризация диацетиленовых групп [29, 30], т.е. в данном случае молекулы диацетилена не будут свободными, и слагаемое  $E_n$  может играть уже существенную роль. Измерения УФ- и видимых спектров поглощения продуктов реакции проводились под давлением 4 кбар. Пленки ПА получали из раствора ПА в N-метилпирролидоне в результате удаления растворителя в вакууме.

Термические реакции при нагревании ПА и связанные с этим тепловые эффекты не дают возможности определить температуру стеклования ( $T_{ст}$ ) ПА. Однако известно, что для полиамидов аналогичного строения она лежит в интервале 150–300°C [31]. В данной работе реакцию проводили при 150°C, т.е., вероятнее всего, на нижней границе области стеклования полимера (тем более, что значение  $T_{ст}$  несколько растет с повышением давления). Как показано в работе [30], кросс-полимеризация диацетиленовых фрагментов ПА протекает различным образом в кристаллических и аморфных областях полимера:

В кристаллических областях, где эти фрагменты объединены в пачечные агрегаты, аналогичные существующим для кристаллических диацетиленовых мономеров [30, 32, 33], кросс-полимеризация развивается в твердой матрице уже при температурах значительно ниже  $T_{ст}$  и приводит к образованию полидиацетиленовых (ПДА) структур 1,4-типа



с протяженной регулярной системой сопряженных связей. Такие структуры имеют полосы поглощения в видимом спектре при ~600 нм и характерные линии двойных и тройных связей в спектре комбинационного рассеяния (КР) [34, 35]. В данной работе определялось влияние давления на формирование 1,4-ПДА-структур, т.е. только на реакцию упорядоченных диацетиленовых агрегатов в твердом ПА, которая представляет наибольший интерес для фундаментальной твердофазной химии. К тому же именно 1,4-ПДА-структуры с протя-

женной системой сопряженных связей определяют нелинейные оптические свойства материала.

Спектры с характерными полосами поглощения этих структур в области 550–600 нм показывают, что даже сравнительно невысокое давление (4 кбар) сильно тормозит кросс-полимеризацию 1,4-типа. Длительное выдерживание полимерной пленки под давлением при комнатной температуре (т.е. гораздо ниже  $T_{ст}$ ), когда кросс-полимеризация практически не протекает, резко увеличивает этот эффект. Существенно, что в данном случае торможение реакции сохраняется и после снятия давления и обусловлено, по-видимому, необратимой перестройкой матрицы в результате действия давления.

Можно предполагать, что перестройка, связанная с уменьшением свободного объема в аморфных областях матрицы под давлением, необратимо переводит диацетиленовые агрегаты в менее реакционноспособное состояние вследствие их деформации и (или) усиления связей с матрицей. Медленные процессы перестройки аморфных областей полимера с изменением свободного объема возможны и при температурах значительно ниже  $T_{ст}$  [36].

По широким полосам поглощения в видимой области электронного спектра трудно оценить влияние давления на структуру образующихся ПДА-сшивок: положение полос поглощения 1,4-структур, возникающих под давлением 4 кбар и при атмосферном давлении, примерно одинаково. Более информативны в этом отношении спектры КР. Согласно КР-спектрам, увеличение давления приводит к образованию в ПДА 1,4-структур с повышенными частотами колебаний сопряженных двойных связей (в области 1500  $\text{см}^{-1}$ ) и тройных связей (в области 2100  $\text{см}^{-1}$ ), свидетельствующими о деформации полимера.

Характерно, что деформация полимера, так же как и кинетические эффекты, проявляется и после снятия давления, т.е. является необратимой. Сопоставление данных электронной и КР-спектроскопии позволяет предположить, что эта деформация представляет собой сжатие в сочетании с некоторым скручиванием ПДА-структур в результате чего сжатие сопряженных связей не дает заметного сдвига полосы поглощения 1,4-ПДА-структур в длинноволновую область.

Таким образом, в результате проведенного исследования обнаружено заметное замедление процесса кросс-полимеризации под действием давления. Вместе с тем, расположение диацетиленовых молекул с амидными заместителями, в мономерном ван-дер-ваальсовом кристалле примерно такое же, как и в кристалле TS. По аналогии с рассмотренной выше полимеризацией TS-мономера в данном случае можно было бы ожидать ускорения

реакции при повышении давления, чего не происходит. Очевидно, при кросс-полимеризации диацетиленовых групп проявляется специфическое влияние полимерной матрицы на реакцию, которое легко объясняется в рамках нашей модели.

Действительно, фиксация диацетиленового мономера в полимерной цепи уже не позволяет ему свободно поменять положение для образования химической связи как это было, когда он находился в ван-дер-ваальсовом кристалле [26, 27]. Следовательно, основную роль в формировании энергии активации кросс-полимеризации будет играть член  $E_n$ , который увеличивается при росте давления. Этот эффект будет усиливаться тем, что вследствие затруднения сближения реагентов не будет происходить заметного уменьшения  $E_{хим}$  под действием давления. В результате суммарная энергия активации будет расти с увеличением давления, а скорость кросс-полимеризации уменьшаться.

Необходимо иметь в виду, что хотя в работе рассматриваются свободные объемы или линейные размеры, соответствующие реагентам и продуктам реакции, авторы отдают себе отчет, что сравнивать следует параметры системы в начальном и переходном состояниях. Именно соотношения между этими параметрами определяют влияние прикладываемого давления на скорость реакции. Однако свойства переходного состояния, как правило, неизвестны, и для анализа приходится использовать конечное состояние системы.

В заключение заметим, что как указывалось ранее [16], при рассмотрении влияния давления на процесс полимеризации можно воспользоваться известным феноменологическим принципом Ле Шателье. Пусть в результате реакции образуются продукты, расстояние между молекулами которых отличается от расстояния между молекулами реагентов. Это отвечает появлению свободного объема, или другими словами – возникновению энергии реорганизации среды и реагентов. Причем давление меняет условия, определяющие положение равновесия, а именно расстояние между начальным и конечным электронными термами.

В случае, когда молекулы продуктов находятся на расстоянии, меньшем нежели молекулы реагентов, то давление, уменьшая межмолекулярное расстояние, способствует протеканию реакции и уменьшает энергию реорганизации. Согласно принципу Ле Шателье, химический процесс как бы компенсирует влияние давления и ослабляет его действие. Для реакций, которые протекают с увеличением межмолекулярного расстояния в реакционной системе, давление увеличивает энергию реорганизации и тем самым препятствует этому процессу. Скорость такого процесса уменьшается при увеличении давления, т.е. компенсация заключается в устранении причины, которая может вызвать еще больший рост давления.

Таким образом, давление является важным фактором, влияющим на скорость различных химических процессов, причем это влияние может затрагивать как поверхность потенциальной энергии, так и среду. В зависимости от этого прикладываемое давление будет либо ускорять, либо замедлять реакцию.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта № 96-03-32899а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольданский В.И. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 124. С. 1261.
2. Goldanskii V.I., Trakhtenberg L.I., Fleurov V.N. Tunneling Phenomena in Chemical Physics. N.Y.: Gordon and Breach Sci. Publ., 1989.
3. Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 1995. Т. 14. С. 96.
4. Клочихин В.Л., Пшежецкий С.Я., Трахтенберг Л.И. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. С. 879.
5. Trakhtenberg L.I., Klochikhin V.L., Pshezhetskii S.Ya. // Chem. Phys. 1982. V. 69. P. 121.
6. Иванов Г.К., Кожушнер М.А. // Хим. физика. 1983. Т. 2. С. 1039.
7. Marcus R.A. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. P. 867.
8. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. Кинетика химических реакций в полярных растворителях. Итоги науки и техники. Сер. Физическая химия, кинетика. Т. 2. М.: ВИНТИ, 1973.
9. Benderskii V.A., Makarov D.E., Wight C.A. Chemical Dynamics at Low Temperatures. N.Y.: John Wiley & Sons, 1994.
10. Asano T., Okada T. // J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 4454.
11. Milinchuk V.K., Klinshpont E.R., Kiryukhin V.P. // Radiat. Phys. Chem. 1986. V. 28. P. 331.
12. Basilevskii M.V., Weinberg N.N. // Can. J. Phys. 1995. V. 73. P. 267.
13. Chan I.Y., Wong C.M., Stehlik D. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 219. P. 187.
14. Chan I.Y., Dornis M.S., Wong C.M., Stehlik D. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 2959.
15. Sumi H., Asano T.J. // Chem. Phys. 1995. V. 102. P. 9565.
16. Трахтенберг Л.И. // Хим. физика. 1997. Т. 16. С. 31.
17. Waldeck D.H. // Chem. Res. 1991. V. 91. P. 415.
18. Anderton R.M., Kauffman J.F. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 12125.
19. Gerasimov G.N. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1990. V. 187. P. 215.
20. Тимашев С.Ф., Трахтенберг Л.И. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 401.
21. Трахтенберг Л.И. // Там же. 1995. Т. 69. С. 827.
22. Grigoriev E.I., Trakhtenberg L.I. Radiation-Chemical Processes in Solid Phase. Theory and Application. N.Y.: L.: Tokio: CRC Press, 1996.
23. Barkalov I.M., Goldanskii V.I., Kiryukhin D.P., Zarin A.M. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 73. P. 273.

24. *Benderskii V.A., Goldanskii V.I.* // *Int. Rev. Phys. Chem.* 1992. V. 11. P. 1.
25. *Бендерский В.А., Мисочко Е.Я., Филиппов П.Г.* // *Хим. физика.* 1994. Т. 68. С. 2144.
26. *Lochner K., Bassler H., Hinrichsen Th.* // *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 1979. B. 83. S. 899.
27. *Braunschweig F., Bassler H.* // *Chem. Phys.* 1985. V. 93. P. 307.
28. *Gerasimov G.N., Pankratov A.N., A.P. Orlenko et al.* // *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* 1989. V. 26. P. 131.
29. *Герасимов Г.Н., Фомин С.М., Попова Е.Л., Телешов Э.Н.* // *Высокомолекуляр. соединения.* 1995. Т. 37Б. С. 137.
30. *Gerasimov G.N., Popova E.L., Fomin S.M. et al.* // *Macromol. Rapid Commun.* 1995. V. 16. № 2. P. 155.
31. *Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.* *Химическое строение и физические свойства полимеров.* М.: Химия, 1983.
32. *Beckham H.V., Rubner M.F.* // *Macromolecules.* 1993. V. 26. P. 5192.
33. *Lovell P.A., Stanford J.L., Wang Y.-F., Young R.L.* // *Polymer Int.* 1994. V. 34. P. 2.
34. *Lewis W.E., Batchelder D.N.* // *Chem. Phys. Lett.* 1977. V. 60. P. 232.
36. *Виноградов Г.А.* // *Успехи химии.* 1984. Т. 53. С. 135.
36. *Ruong-Joon Roe, Hynn-Hoon Song* // *Macromolecules.* 1985. V. 18. P. 199.

ДИНАМИКА  
АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

УДК 541.1

КАЧЕСТВЕННАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА РЕАКЦИИ  
В РЕЛАКСИРУЮЩИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 1999 г. А. М. Бережковский\*, Ю. А. Дьяков\*, В. Ю. Зицерман\*\*

\* Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

\*\* Российская академия наук, Институт высоких температур, Москва

Рассмотрен подход авторов к теории химической реакции в условиях медленной релаксации растворителя. Суть подхода, обобщающего стохастический метод Крамерса, состоит в построении упрощенной модели совместной эволюции химических мод и медленной моды среды. Полученные соотношения на качественном уровне показывают влияние среды на картину элементарного акта (путь реакции, лимитирующая стадия, кинетический закон распада), а также возможные виды зависимостей константы скорости от параметров системы. Адекватность теории проиллюстрирована на многих опытных фактах, касающихся скорости реакций в растворителях с медленной подстройкой.

Данная статья носит обзорно-аналитический характер и посвящена новому подходу к описанию динамики химического превращения в растворителях, характеризующихся медленной подстройкой. Обзор [1] был посвящен стохастическим методам трактовки реакций, основанным на теории Крамерса [2]. Выполненный там анализ показал, что при всем разнообразии используемых численных и аналитических методов традиционная теория Крамерса не может воспроизвести ключевые особенности процессов для многих растворителей, а именно, изменение энергии активации с вязкостью среды, переход к неэкспоненциальной кинетике при замораживании растворителя, смену лимитирующей стадии и т.д. За прошедшее десятилетие эти ограничения традиционного подхода удалось в значительной степени снять. Новый стохастический метод, обобщающий теорию Крамерса, был развит в серии работ авторов [3–11]. Суть метода заключается в выделении характерных медленных мод растворителя и анализе совместной эволюции химической подсистемы и медленно релаксирующей среды. При этом удается: в широком диапазоне получить явную зависимость константы скорости (КС) от параметров потенциала и трения; указать причины и границы перехода к многоэкспоненциальной кинетике, характерной для стекол и биополимеров; воспроизвести многие качественные моменты реакционного акта – путь реакции, характер механического движения реагентов, неравновесность процесса.

Термин “качественная теория” в заголовке принят по аналогии с качественной теорией дифференциальных уравнений и подчеркивает ее нацеленность на классификацию и объяснение воз-

можных сценариев элементарного акта и их последовательной смены при вариации параметров растворителя и реагентов.

Построение теории элементарного акта в среде – фундаментальная по сложности задача физической химии, весьма далекая от полного решения. Среди факторов, затрудняющих ее разработку, можно указать на недоступность детальных сведений о потенциальной поверхности системы “реагенты + среда”, неразработанность подходов для совместного анализа динамики внутри- и межмолекулярных процессов, отсутствие характерных малых параметров. По сути, все эти трудности связаны с многочастичным характером проблемы, поскольку протекание реакции “включает в игру” множество степеней свободы растворителя.

К настоящему времени сложились два подхода к описанию реакционной динамики в среде. Первый основан на молекулярной динамике и таких ее разновидностях как ланжевеновская и броуновская динамика; его возможности и ограничения широко обсуждаются в литературе [12]. Этот путь сопряжен с необходимостью в детальной информации о потенциале, а для ланжевеновской или броуновской динамики – и в диссипативных характеристиках. Громоздкий численный счет многомерной динамики затрудняет анализ на больших временах, необходимый для оценки КС. В качестве альтернативы давно используются упрощенные (стохастические) трактовки, как правило, восходящие к знаменитой работе Крамерса [2], цель которых выявить качественную картину процесса при весьма ограниченном объеме данных о растворителе. Подход авторов продолжает именно эту линию. Потребовалась, однако, весьма серьезная переработка традиционной теории,



прежде чем удалось на качественном уровне воспроизвести многообразие форм динамического влияния растворителя.

В предлагаемой работе авторы собрали разбросанные по разным публикациям результаты последних лет с тем, чтобы без детализации математических аспектов изложить текущее состояние и возможности теории химического процесса в сложных средах. Читателю, интересующемуся используемым аппаратом, можно рекомендовать обзор авторов [8] и оригинальные работы [4, 5].

Материал изложен в следующем порядке. В разделе 1 результаты традиционных теорий элементарного акта в среде (Эйринга, Крамерса и Гроте–Хайнса) сопоставлены с основными опытными фактами, характеризующими динамическую роль растворителя. Существо нового метода, развивающего подход Крамерса на случай медленной подстройки растворителя, изложено в разделе 2. В разделе 3 показано, как этот метод соотносится с известными в литературе подходами к описанию реакций в неравновесных средах, а именно, с методом Гроте и Хайнса [13] и теорией Суми–Маркуса [14]: очерчены границы их применения, указаны возможности и преимущества развиваемого авторами подхода. В разделе 4 описан механизм элементарного акта при “квази-баллистическом” движении реагентов, происходящем на фоне медленной релаксации среды. Один из основных результатов теории, касающийся резкого различия в протекании обратимых и необратимых процессов в релаксирующих средах, приведен в разделе 5. В заключении суммированы результаты и намечены перспективы развития предложенного подхода.

## 1. ТРАДИЦИОННЫЕ ТЕОРИИ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ФАКТЫ

Первой и широко применяемой по сей день моделью влияния среды является сформулированная Эйрингом теория переходного состояния (TST) [15]. В ее основе лежит предположение о полном термодинамическом равновесии для всех степеней свободы, как растворителя, так и реагентов. В системе устанавливается равновесие между реагентами и активированным комплексом, что дает для скорости реакции известное соотношение

$$\Gamma_{\text{TST}} = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \frac{Z^{\ddagger}}{Z} \exp(-E_{\text{act}}/RT), \quad (1)$$

где  $Z$  и  $Z^{\ddagger}$  – статсуммы для состояний реагентов и активированного комплекса. Статическое влияние среды в рамках теории TST учитывается за счет ее влияния на энергию активации  $E_{\text{act}}$  и силовые постоянные для реагентов и переходного состояния, в то время как динамическое влияние

полностью игнорируется. Исходная информация для расчета КС ограничена параметрами потенциала, из которых, как правило, достаточно знать энергию активации и характерные частоты. Особенно простой вид приобретает оценка для одномерной модели:

$$\Gamma_{1d, \text{TST}} = \frac{\omega_0}{2\pi} \exp(-E_{\text{act}}/RT),$$

где  $\omega_0$  – частота осцилляций в яме реагентов. Фактически в качестве энергии активации в TST фигурирует изменение энергии Гиббса

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta U^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger} + p\Delta V^{\ddagger},$$

$\Delta U^{\ddagger}$ ,  $\Delta S^{\ddagger}$ ,  $\Delta V^{\ddagger}$  – разность значений энергии, энтропии и молярного объема для активированного комплекса и реагентов. Последнее слагаемое обуславливает барическую зависимость КС, которую следует отделять от влияния вязкости, также меняющейся с ростом давления. В то же время в рамках TST полностью отсутствует зависимость от диссипативных параметров типа вязкости или трения.

Следующий шаг в теории реакций в среде сделан Крамерсом [2], который допускал отклонение от равновесия для координаты реакции (или химической моды), в то время как растворитель принимался в состоянии теплового равновесия, подстроенного к ее текущему значению. Для одномерной модели, согласно Крамерсу,

$$\Gamma = \Gamma_{1d, \text{TST}} \left\{ \left[ 1 + \left( \frac{\gamma_x}{2\omega_b} \right)^2 \right]^{1/2} - \frac{\gamma_x}{2\omega_b} \right\}, \quad (2)$$

так что динамическое влияние среды определяет единственный параметр  $\gamma_x/\omega_b$ , где  $\gamma_x$  – коэффициент трения вдоль химической моды и  $\omega_b$  – барьерная частота. Отношение  $\kappa = \Gamma/\Gamma_{1d, \text{TST}}$ , показывающее степень отклонения КС от TST-оценки, называется трансмиссионным фактором. Если к тому же принять, что коэффициент трения пропорционален вязкости ( $\gamma_x \sim \eta$ ), то по наблюдаемым в эксперименте значениям КС можно проверить наличие зависимости

$$\Gamma_{\text{набл}} \exp(E_{\text{act}}/RT) = F(\eta) = A_1 \left[ \left( 1 + \left( \frac{\eta}{A_2} \right)^2 \right)^{1/2} - \frac{\eta}{A_2} \right], \quad (3)$$

где  $A_1$ ,  $A_2$  и  $E_{\text{act}}$  – подгоночные константы, причем при сильной вязкости  $F(\eta) \sim 1/\eta$ . Именно несоблюдение этой закономерности или нереалистическая оценка для энергии активации привели к заключению [16, 17] о неспособности простой те-



ории Крамерса передать сложный характер динамического влияния среды.

Среди многочисленных обобщений теории Крамерса [1, 8] наиболее пригодной для учета влияния среды считается теория Гроуте–Хайнса (GH-theory [13]). В этой теории снято ключевое положение Крамерса о быстрой подстройке среды, т.е. о броуновском движении вдоль химической моды. Оказалось, что учесть медленную подстройку можно, заменив обычную силу трения  $\gamma_x \dot{x}$  на запаздывающее трение

$$\int_0^t \gamma(t-t') \dot{x}(t') dt',$$

где  $\gamma(t)$  – функция памяти, учитывающая последствие на временном масштабе  $\tau$ , характерном для релаксации среды. Модель Крамерса следует из этой теории в пределе малых  $\tau$ , когда параметр  $\omega_b \tau \ll 1$ , в то время как теория GH снимает ограничения на величину этого параметра. Согласно GH-теории, трансмиссионный коэффициент определяется из соотношения

$$\kappa = \Gamma/\Gamma_{1d, TST} = \frac{\lambda}{\omega_b} = \frac{\omega_b}{\lambda + \hat{\gamma}(\lambda)}, \quad (4)$$

в котором фигурирует лаплас-образ функции памяти  $\hat{\gamma}(\lambda)$ ; при быстрой подстройке ( $\omega_b \tau \ll 1$ ) из (4) следует оценка Крамерса (2) с  $\gamma_x \approx \hat{\gamma}(\lambda = 0)$ .

Анализ возможного применения теории GH к анализу реальных экспериментов неоднократно проводился в литературе [16, 17]. Основной результат, который следует из теории, – замедленный вязкостный ход КС по сравнению с крамерсовской зависимостью  $1/\eta$ . В то же время, формально сняв ограничения на скорость подстройки, теория GH по сути игнорирует ряд важных последствий релаксации растворителя. В существенных моментах трактовки Эйринга, Крамерса и GH дают идентичные результаты. Согласно их оценкам, не меняется энергия активации, оставаясь равной той величине, которую определяет равновесная сольватация, т.е. статическое воздействие среды. Динамическое влияние среды (по Крамерсу или GH) учитывается только изменением предэкспонента. Во всех трех теориях нет каких-либо указаний на возможность неэкспоненциальной кинетики, поскольку оценивается только КС. Наконец, упомянутые теории дают оценку КС только для прямого процесса реагенты  $\Rightarrow$  продукты, полагая неявно, что та же оценка может быть использована и для обратного процесса, причем их отношение должно удовлетворять принципу детального баланса. Все эти положения, как мы увидим, в действительности нарушаются (точнее, могут нарушаться) при достаточном замедлении процессов в среде. Более общая теория, развитая нами в рабо-

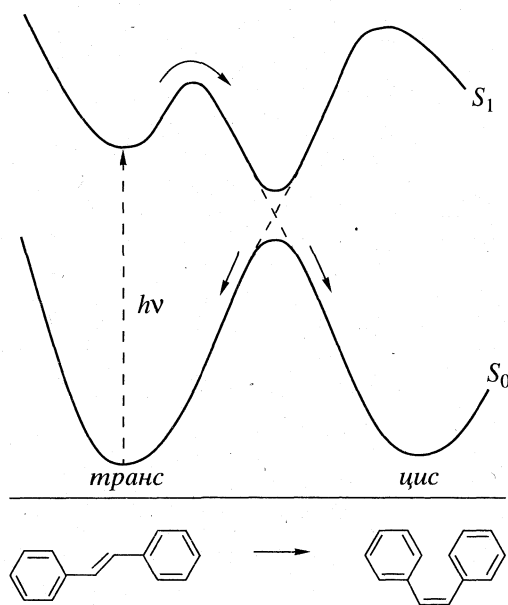


Рис. 1. Схематичное изображение реакции фотоизомеризации стилибена.

тах [3–11], показала, как можно на качественном или полуколичественном уровне учесть более сложные сценарии элементарного акта, при которых меняется энергия активации, возникает многоэкспоненциальный распад, кинетика подвержена влиянию обратных потоков из ямы продуктов и т.д. При этом удается очертить границы применения теории GH, как более простой модели, способной учесть медленную релаксацию среды.

Рассмотрим теперь экспериментальные данные, иллюстрирующие качественные аспекты кинетики в релаксирующих средах. Среди реакций, протекание которых подвержено сильному влиянию среды, наиболее детально изучены процессы фотоизомеризации стилибенов и их производных в различных растворителях. Имеется несколько обзорных работ, в которых суммированы опытные данные и различные варианты их теоретического истолкования [18–20]. Ход процесса иллюстрирует рис. 1, где схематично показана структура поверхностей для основного и возбужденного состояний. Возможность реакции в основном состоянии исключена за счет высокого барьера. При фотовозбуждении система оказывается на верхнем “листе”, затем, преодолевая относительно невысокий барьер (~15 кДж/моль), оказывается на вершине нижнего барьера, откуда быстро попадает с равной вероятностью в ямы реагентов и продуктов. Лимитирующей стадией всей реакции является преодоление барьера на поверхности возбужденного состояния. В эксперименте изучался температурный и вязкостный ход КС для гомологических рядов неполярных и полярных растворителей: алканов, нитрилов и

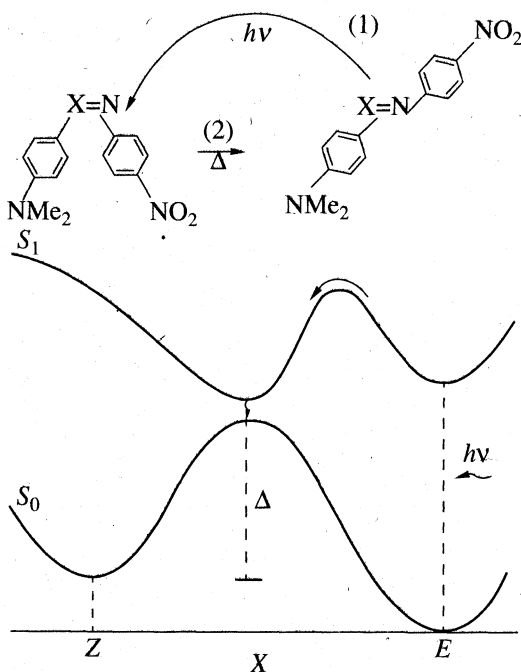


Рис. 2. Схематичное изображение реакции фотоизомеризации 4-(диметиламино)-4'-нитробензола (ДНАБ, X = N) и N-[4-(диметиламино)-бензилиден]-4-нитроанилина (ДБНА, X = CH).

спиртов. Практически во всех случаях поведение КС передает формула

$$\Gamma \sim \eta^{-\alpha} \exp(-E_{\text{act}}/RT)$$

с показателем  $\alpha < 1$  и сильной зависимостью энергии активации от выбранного растворителя. Чтобы исключить искажение  $E_{\text{act}}$ , связанное с температурным ходом самой вязкости

$$\eta = \eta_0 \exp(E_f/RT),$$

обработку данных проводили по так называемому *изовязкостному* методу. Для стильбена результат обработки дает величину 3.5–4 ккал/моль в углеводородных растворителях, 2.6 ккал/моль в нитрилах и менее 1 ккал/моль в спиртах. Для 4,4'-диметоксистильбена соответствующие цифры в ккал/моль: 5.7, 4.2 и 2.8. При этом для спиртов фиксировалось заметное изменение наклона кривых  $\ln \Gamma - 1/T$  в зависимости от самой величины вязкости, хотя изовязкостный эксперимент исключал прямое влияние ее температурного хода. Растворитель заметно влияет и на величину параметра  $\alpha$ ; данные по изомеризации стильбена в алканах дают 0.32, в нитрилах 0.51 и в спиртах 0.6. Эти факты указывают на полную неадекватность теории TST, исключающей влияние вязкости, или теории Крамерса, предсказывающей в основной области зависимость  $1/\eta$ . К тому же для ряда стильбенов (диметоксистильбен и дигидрокси-

стильбен) процессы в спиртах сопровождались неэкспоненциальным распадом.

В принципе, ослабленную вязкостную зависимость  $1/\eta^\alpha$  можно получить в рамках теории ГН, тем более, что в литературе имеется ряд примеров ее эффективного применения (см., например, обзоры [16, 17], где приведены данные по обменной реакции  $\text{Cl} + \text{Cl}_2$  в Ag или реакции иод + винилиодид). В данном случае оказалось, что обработка с использованием формулы (4) возможна только, если принять неразумно малые значения барьерной частоты  $\omega_b$ . Существенно также, что в этой теории нет никаких указаний на вариацию высоты барьера  $E_{\text{act}}$  с изменением типа растворителя и его вязкости, равно как и возможность неэкспоненциальной кинетики.

В поисках адекватной модели автор обзора [18] впервые использовал нашу работу [4], в которой была выдвинута идея совместного анализа химического процесса и релаксации растворителя на двумерной поверхности потенциальной энергии. В следующем разделе мы покажем, как в рамках этой теории удастся объяснить основные проявления динамического влияния среды. В разделе 3 мы очертим рамки использования теории ГН и покажем причину ее неадекватности при описании процессов фотоизомеризации.

К настоящему времени появились новые данные по фотоизомеризации в полярных средах. Изучались процессы в молекулах азобензолов и бензилиденаминов [21, 22], схема протекания которых несколько отлична от той, что имела место для стильбенов (рис. 2). Здесь на больших временах процесс сводится к возвращению в исходную яму на поверхности основного состояния и, следовательно, преодолению высокого барьера  $\sim 50$  кДж/моль. Это отличие радикально повлияло и на вязкостный ход КС. Поскольку вязкость жидкости экспоненциально растет с давлением, в эксперименте изучалась барическая зависимость скорости в диапазоне давлений до сотен мегапаскалей. Вязкость при этом менялась на  $\sim 8$  порядков. Характерные типы зависимостей  $\Gamma(p)$  приведены на рис. 3. Для ДБНА в широком диапазоне вязкостей (при давлении до 100 МПа) КС оставалась постоянной, что дало авторам [21, 22] основание отождествить наблюдаемую скорость с оценкой по TST. Для ДНАБ вплоть до давлений  $\sim 400$  МПа наблюдался слабый рост скорости процесса, связанный с отрицательной величиной активационного объема  $\Delta V^\ddagger$  для переходного состояния. Иначе говоря, начальный участок зависимости  $\Gamma(\eta)$  подпадает, на первый взгляд, под описание в рамках TST-теории. Однако при дальнейшем росте вязкости (вслед за давлением) определяющей оказывается динамика среды, и скорость процесса спадает по закону  $\Gamma \sim 1/\eta^\alpha$ . На обеих ветвях также резко отличается и температурный ход. Попытка

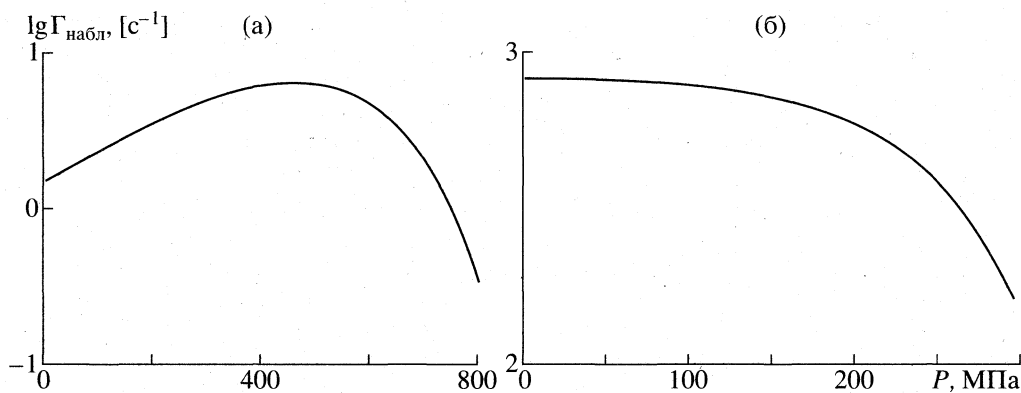


Рис. 3. Характерные типы зависимостей КС от давления для ДНАБ (а) и ДБНА (б).

использования теории ГН также дала неразумные оценки для характерных значений барьерных частот (на несколько порядков меньше характерной цифры  $10^{13}$ – $10^{14}$  с $^{-1}$ ).

Авторы [21, 22] использовали для интерпретации своих данных теорию Суми и Маркуса (SM) [14], предложенную ранее для реакций переноса электрона, а в дальнейшем использованную Суми [23, 24] для разнообразных реакций в среде, типа изомеризации или переноса тяжелых частиц. Так же, как и наша теория, она описывает процесс в среде в рамках двумерной картины, учитывающей неравновесную сольватацию и химическое превращение. Мы в дальнейшем детально проанализируем соотношения нашей теории с теорией SM, и покажем, что в ряде существенных моментов они приводят к принципиально различным результатам.

Аналогичные явления, связанные с динамическим воздействием среды, наблюдались во многих биохимических реакциях, в частности в реакциях связывания лигандов CO, O $_2$ , NO с миоглобином, которые испытывают воздействие конформационной динамики протеина [25]. В разделе 4 мы рассмотрим также реакции внутри- и межмолекулярного переноса заряда, которые полностью контролируются поляризационной динамикой растворителя. Общим для всех рассмотренных процессов является неравновесность среды, приводящая к возможному искажению пути реакции и, как следствие, сильному изменению в температурном и вязкостном ходе КС.

## 2. ДВУМЕРНАЯ СТОХАСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ С ВКЛЮЧЕНИЕМ СОЛЬВАТАЦИОННОЙ КООРДИНАТЫ

Физическая картина, принятая нами в работах [3–11], рассматривает реакцию в неравновесной среде как движение по двум модам: химической моде  $x$ , ответственной за собственно превращение, и сольватационной координате  $y$ . Прочие мо-

ды отнесены к тепловому резервуару. Динамика реакционной системы описывается тогда системой уравнений Ланжевена

$$\begin{aligned} \dot{x} + \gamma_x \dot{x} + \partial V(x, y) / \partial x &= f_x(t), \\ \gamma_y \dot{y} + \partial V(x, y) / \partial y &= f_y(t), \end{aligned} \quad (5)$$

где потенциал  $V(x, y) = U(x) + (1/2)K[y - y_{\text{eq}}(x)]^2$  имеет типичную форму для задач о неравновесной сольватации [26];  $U(x)$  – одномерный потенциал для химической моды, имеющий барьер высотой  $\Delta U \gg k_B T$ ;  $y_{\text{eq}}(x)$  – равновесное значение координаты растворителя;  $K$  – силовая постоянная, определяющая степень связи реакционной моды и среды;  $\gamma_{x,y}$  – тензор коэффициентов трения. Масса для химической моды принята равной единице, а для координаты среды – нулю, что отвечает диффузионному движению вдоль  $y$ .

Аналитическое решение для КС уравнения (5) дают только при определенных требованиях на параметры. Так в пределе  $\gamma_y \rightarrow 0$  мода  $y$  действует на химическую моду так же, как и прочие моды растворителя, и мы имеем обычный результат Крамерса (2). В обратном пределе  $\gamma_y \rightarrow \infty$ , мы приходим к той же задаче Крамерса, но с потенциалом  $V(x, y = \text{const})$  (вместо  $U(x)$ ), который представляет собой сечение двумерной поверхности. Если это сечение имеет двухъямную структуру (рис. 4а), как и исходный потенциал  $U(x)$ , то скорость реакции  $k(y)$  можно вычислить по формуле (2), с тем различием, что в ней должны фигурировать параметры сечения вместо  $U(x)$ . КС и энергия активации  $\Delta W(y)$  существенно отличаются от предсказываемых Крамерсом и зависят от значения  $y$ . Поэтому закон распада

$$N(t) = N(0) \int f(y, 0) \exp[-k(y)t] dy,$$

где  $N(t)$  – заселенность ямы реагентов, имеет многоэкспоненциальный характер, определяемый начальным распределением  $f(y, 0)$ , т.е. условиями приготовления системы. Таким образом, заморо-

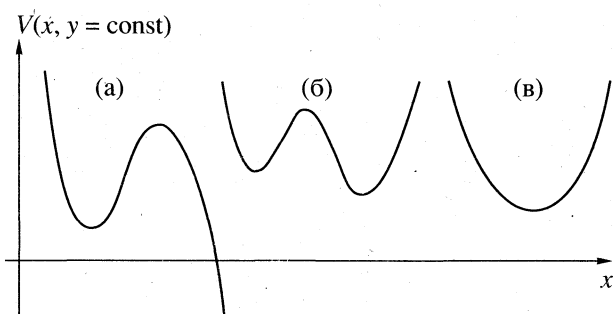


Рис. 4. Возможные формы сечения двумерной поверхности  $V(x, y = \text{const})$ .

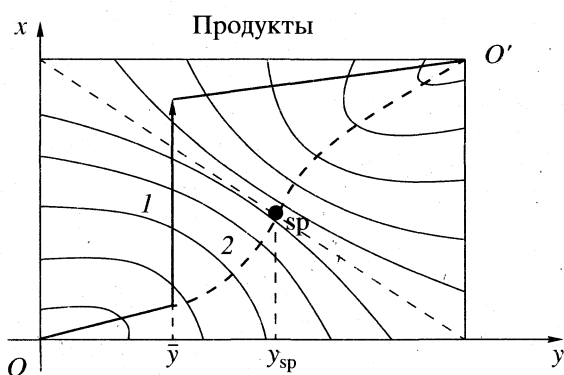


Рис. 5. Схематичная картина реакции на двумерной поверхности  $x, y$ ;  $x$  – химическая координата, ответственная за превращение,  $y$  – координата среды.

женный растворитель резко меняет и скорость процесса, и закон распада.

Наибольший интерес представляет режим, при котором скорость подстройки имеет малую, но конечную величину, так что экспоненциальный закон  $e^{-\Gamma t}$  еще не нарушается. В соответствии со вторым из уравнений (5), частица диффундирует вдоль координаты  $y$ , в то время как по  $x$  устанавливается равновесие, подстроенное к текущему значению координаты среды. Диффузия происходит в эффективном потенциале  $V_{\text{ef}}(y)$ , полученном путем усреднения по быстрой координате в зоне реагентов:

$$\exp(-\beta V_{\text{ef}}(y)) = \int \exp(-\beta V(x, y)) dx,$$

в соответствии с уравнением

$$\frac{\partial f(y, t)}{\partial t} = D_y \frac{\partial}{\partial y} \left[ \frac{\partial}{\partial y} + \beta \frac{dV_{\text{ef}}(y)}{dy} \right] f(y, t) - k(y) f(y, t). \quad (6)$$

Частица движется вплоть до некоторой границы  $\bar{y}$ , где скорость выхода  $k(y)$  оказывается соизмеримой со скоростью диффузионной релаксации:

$$D_y [\beta V'_{\text{ef}}(\bar{y})/2]^2 = k(\bar{y}). \quad (7)$$

Элементарные построения, приведенные в наших работах [3, 4, 6], показывают, что потенциал имеет вид параболы  $V_{\text{ef}}(y) = k_0 y^2/2$ , возрастающая по мере удаления от центра ямы реагентов  $y_w = 0$ , в то время, как высота барьера  $\Delta W(y)$  в сечении потенциала  $V(x, y = \text{const})$  снижается по мере удаления от дна. Тогда из (7) следует, что при снижении  $D_y = k_B T/\gamma_y$  (замедлении подстройки) граница  $y$  последовательно смещается ко дну. Анализируя процесс на двумерной поверхности (рис. 5), можно уяснить определяющую роль подстройки растворителя. Линия 1 соответствует движению до координаты  $\bar{y}$ , которая находится слева от координаты седловой точки  $y_{\text{sp}}$ , после чего перемещение в направлении  $x$  приводит частицу в яму продуктов. Выход из ямы происходит в стороне от седловой точки, и активационный процесс достижения границы  $\bar{y}$  идет с энергией активации  $k_0 \bar{y}^2/2$ . Если же скорость подстройки не столь мала, так что  $\bar{y} > y_{\text{sp}}$ , траектория 2 проходит через седловую точку, и высота барьера не отличается от исходно заданной  $\Delta V$ .

Решение уравнений (5), найденное в работе [3], дает общее выражение

$$\Gamma(\bar{y}) = \int_{-\infty}^{\bar{y}} f_c(y) k(y) dy + \Gamma_{\text{ВПВ}}(\bar{y}). \quad (8)$$

Интеграл учитывает вероятность выхода слева от границы  $\bar{y}$ , в предположении, что сток не искажает равновесное распределение  $f_c(y) \propto \exp(-\beta V_{\text{ef}}(y))$ . Второе слагаемое

$$\Gamma_{\text{ВПВ}}(\bar{y}) = V''_{\text{ef}}(0)/\gamma_y (\beta V_{\text{ef}}(\bar{y})/\pi)^{1/2} \exp(-\beta V_{\text{ef}}(\bar{y}))$$

дает вероятность выхода вблизи от границы  $y$  как обратное время первого достижения границы при диффузии по  $y$ . Если  $\bar{y} > y_{\text{sp}}$ , где  $y_{\text{sp}}$  – координата седловой точки, второе слагаемое пренебрежимо мало, и КС дается оценкой по теории возмущений:

$$\Gamma_c = \int_{-\infty}^{\infty} f_c(y) k(y) dy.$$

Поскольку  $\Gamma_c$  не зависит от параметра  $\bar{y}$ , то нет зависимости и от коэффициента трения  $\gamma_y$  (или  $D_y$ ). При снижении  $D_y$  до уровня, при котором корень (7) совпадает с  $y_{\text{sp}}$ , происходит переход к новому режиму (названному в работах [3, 4] аномальным), для которого предложена формула (8). При этом КС монотонно снижается с ростом  $\gamma_y$ , а вклад второго слагаемого  $\Gamma_{\text{ВПВ}}(\bar{y})$  нарастает. В работах [4, 6, 11] приведены несколько более сложные формулы, чем (8), однако, имеющие ту же структуру, отвечающую описанной картине реакции.

Качественное поведение КС, приведенное на рис. 6, является одним из основных результатов теории. При весьма общих предположениях, а именно, медленность подстройки растворителя ( $\gamma_y \rightarrow \infty$ ) и наличие барьера в сечении  $V(x, y = \text{const})$  (рис. 4а), теория предсказывает вполне определенное поведение КС в весьма широком диапазоне параметров. На кривой можно выделить три характерных участка. На участке 3 (аномальный режим) необходимо учитывать оба слагаемых в формуле (8), причем по мере замедления релаксации КС падает по величине; активационный процесс сводится в грубом приближении к достижению границы  $\bar{y}$  при диффузии в потенциале  $V_{\text{ef}}(y)$ . Конец этого участка на рис. 6 определяется по приближению границы  $\bar{y}$  ко дну ямы, когда  $V'(y_w = 0)/\gamma_y = k(\bar{y})$ ; при большем трении  $\gamma_y$  начинается многоэкспоненциальный распад.

На участке 2 КС не зависит от  $\gamma_y$  (плато). Аналитическое выражение для  $\Gamma_e$  напоминает по форме ответ Крамерса (2)

$$\Gamma_e = \Gamma_{1d, \text{TST}} \left\{ \left[ 1 + \left( \frac{\gamma_x}{2\omega_b} \right)^2 - K/\omega_b^2 \right]^{1/2} - \frac{\gamma_x}{2\omega_b} \right\}. \quad (9)$$

Начальный участок 1 описывает теория Крамерса, обобщенная Лангером [27] на многомерный случай при соизмеримых величинах трения  $\gamma_{x,y}$ , т.е. при скорости подстройки, соизмеримой со скоростью превращения. Так же, как и в теориях Крамерса и ГН, КС здесь определяется через трансмиссионный коэффициент  $\kappa = \Gamma/\Gamma_{1d, \text{TST}} = \lambda/\omega_b$ , причем зависимость  $\lambda(\gamma_y)$ , посчитанная по уравнению

$$(\lambda^2 + \gamma_x \lambda + K - \omega_b^2)(\gamma_y \lambda + K) = K^2 \quad (10)$$

относится к участкам 1 и 2, где КС меняется от крамерсовской оценки (2) до величины (9), соответствующей плато.

Соотношения (7)–(10) предсказывают зависимость КС от параметров потенциала и трения:  $\Delta V$ ,  $\omega_0$ ,  $\omega_b$ ,  $K$ ,  $\gamma_{x,y}$ . Анализ, использующий соображения размерности [10], показал, что из этих величин можно построить меньшее число безразмерных комплексов, которые определяют качественное поведение кривой на рис. 6. Из параметров потенциала – это приведенная высота барьера  $\beta\Delta V$  и некоторый фактор  $A$ , выражаемый через силовые постоянные. Будучи больше 1, параметр  $A$  определяет снижение высоты барьера в седловом сечении  $\Delta W(y_{\text{sp}}) = \Delta V/A$ . Наиболее существенные характеристики кривой на рис. 6 (ширина плато и участка 3), как оказалось, связаны с этим параметром. Ширина плато пропорциональна  $\exp(\beta\Delta V/A)$ . При высоком барьере и  $A \approx 1$  плато охватывает много порядков по  $\gamma_y$ , а фактически по вязкости.

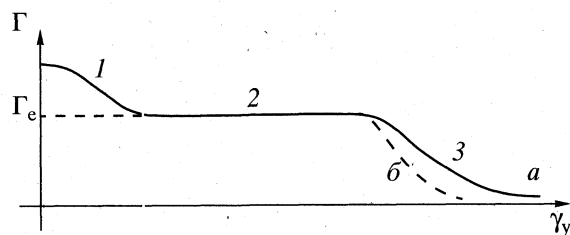


Рис. 6. Качественное поведение КС в зависимости от трения вдоль медленной моды: а – необратимые реакции; б – обратимые.

Участок 3, где начинается некрамерсовское поведение КС, может оказаться недостижимым в эксперименте. С другой стороны, при умеренной высоте барьера в седловом сечении  $\beta\Delta V/A \approx 5-10$ , плато резко сужается; тот же эффект имеет место и при умеренной величине параметра  $\beta\Delta V$ . Протяженность участка 3, правая граница которого смыкается с областью неэкспоненциальной кинетики, оценивается, как удалось показать, по разности двух экспонент:  $\exp(\beta\Delta V/A)$  и  $\exp(\beta\Delta V)$ . Если параметр  $A$  близок к единице, например  $A = 1.1-1.2$ , то эта область сужается; в противном случае сужается плато, а протяженность аномального участка охватывает много порядков по трению. Эти соображения разумеется верны при высоком барьере, когда  $\beta\Delta V \gg 1$ ; в противном случае оба участка 2 и 3 перекрывают небольшой интервал  $\gamma_y$ , после чего сразу начинается область неэкспоненциальной кинетики. Проведенный анализ объясняет различие в процессах фотоизомеризации для стилибенов и азобензолов. В первом случае невысокий барьер по сути исключил участок с плато, и уже при умеренном трении начался аномальный распад с зависимостью  $\Gamma \sim 1/\eta^\alpha$ . Во втором случае имеется обширная область, где КС не зависит от вязкости за счет высоты как исходного барьера, так и, по-видимому, барьера в сечении  $V(x, y = y_{\text{sp}})$ , задаваемого параметром  $A$ .

Вязкостный ход КС определяется также не отдельно параметрами  $\gamma_{x,y}$ , а некоторым безразмерным комплексом  $z = (\gamma_y/\omega_b)\kappa_e$ , где фактор  $\kappa_e = \Gamma_e/\Gamma_{1d, \text{TST}}$  дается формулой (9). Масштабированная КС описывается одной кривой  $\Gamma/\Gamma_e = f(z)$  почти во всей области изменения  $\gamma_y$ , кроме короткого участка  $\gamma_y \leq \omega_b$ . На участке 3 теория предсказывает ту самую дробно-степенную зависимость  $\Gamma/\Gamma_e \sim z^{-\alpha}$ ,  $\alpha < 1$ , что наблюдалась в экспериментах [23–25]. Сама же размерная величина КС зависит от параметров трения согласно формуле

$$\Gamma = \Gamma_e f(z) \sim \gamma_y^{-\alpha} \kappa_e^{1-\alpha}. \quad (11)$$

Уравнение предсказывает вязкостную зависимость КС лишь косвенно, если известно, как меняются с вязкостью коэффициенты трения  $\gamma_{x,y}$ .

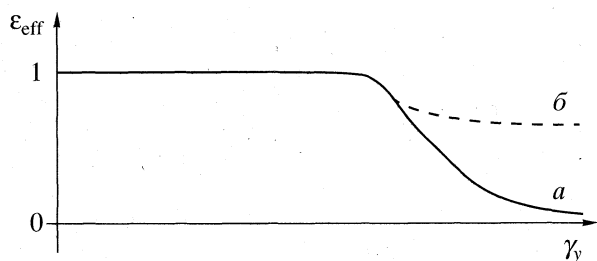


Рис. 7. Зависимость эффективной энергии активации от трения вдоль медленной моды; *a* – необратимые реакции; *b* – обратимые. Параметр  $\epsilon_{\text{ef}} = \Delta V_{\text{ef}}/\Delta V$ , где  $\Delta V_{\text{ef}} = -d \ln \Gamma/d\beta$ .

Разумное приближение состоит в том, чтобы перенести вязкостную зависимость на трение вдоль координаты среды. Тогда на плато КС не меняется с вязкостью, а на участке 3 имеем  $\Gamma \sim \eta^{-\alpha}$ , вне зависимости от  $\gamma_x$ . Приведенные выше опытные данные, как будто, свидетельствуют в пользу такой картины. Если же оба коэффициента трения  $\gamma_{x,y} \sim \eta$ , то с ростом вязкости  $\Gamma \sim (\gamma_y/\gamma_x)^{-\alpha}$ , КС выходит на плато, и участок 3 не реализуется. Возможны и промежуточные типы зависимостей, когда  $\gamma_x$  лишь слабо возрастает с вязкостью.

Что касается энергии активации, то ее снижение с ростом  $\gamma_y$  следует уже из рис. 5, где показан путь с обходом седла; активационный процесс состоит в необходимом подъеме по энергии до уровня  $V_{\text{ef}}(\bar{y})$ , после чего происходит переход в яму продуктов. В частности на границе перехода к аномальному режиму, когда  $\bar{y} = y_{\text{sp}}$ , имеем  $V_{\text{ef}}(\bar{y}) = \Delta V(1 - A^{-1})$ , что дает резкое снижение энергии активации при  $A \approx 1$ . Изменение энергии активации с ростом параметра трения (вязкости) иллюстрирует рис. 7, *a*. Максимально энергия активации может измениться от уровня  $\Delta V$ , характерного для традиционной кинетики, до уровня  $\Delta V_{\text{ef}}(\bar{y}) \approx 1/\beta$ , где начинается неэкспоненциальный распад. Иной тип зависимости (рис. 7, *b*) возникает в случае обратимых реакций (см. раздел 5).

### 3. ДИНАМИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ: МОДЕЛЬ АВТОРОВ В СОПОСТАВЛЕНИИ С АЛЬТЕРНАТИВНЫМИ ТРАКТОВКАМИ

Описанная выше модель ясно показывает отличия в кинетике, контролируемой неравновесным растворителем, от традиционной: сложный вязкостный ход КС, снижение энергии активации, неэкспоненциальный распад; изменение пути реакции с обходом седловой точки. В рамках традиционных теорий, включая теорию ГН, подобные явления необъяснимы.

При определенных значениях параметров наша теория совпадает с традиционной, в частнос-

ти, с теорией ГН. Последняя, как уже отмечалось, основана на учете запаздывания трения в уравнении Ланжевена. Нам удалось показать [6], что если принять функцию памяти в виде

$$\gamma(t) = 2\gamma_x \delta(t) + \gamma_y / \tau \exp(-t/\tau),$$

где  $\tau = \gamma_y/K$ , то теория ГН дает величину  $\Gamma_e$  (9), которая соответствует плато на рис. 6. Таким образом, в определенной области параметров, пока  $\bar{y} > y_{\text{sp}}$ , обе теории (наша и ГН) дают идентичные результаты. Формулу (8) можно переписать так, чтобы в нее была включена оценка по ГН

$$\Gamma(\bar{y}) = \Gamma_{\text{ГН}} \frac{1 + \text{erf}(\delta)}{2} + \Gamma_{\text{ВПВ}}(\bar{y}). \quad (12)$$

Здесь  $\Gamma_{\text{ГН}} = \Gamma_{1d, \text{TST}} \lambda/\omega_b$  оценка КС по ГН, вычисляемая через корень уравнения (10);  $\text{erf}(z)$  – функция ошибок, а параметр  $\delta = (A\beta k_0/2)^{1/2}(\bar{y} - y_{\text{sp}})$  определяет, как сильно отклоняется КС от предсказываемой по ГН. Только при  $\delta \gg 1$  величина  $\Gamma(\bar{y}) \approx \Gamma_{\text{ГН}}$ , в то время, как при  $\delta < 0$  имеем  $\Gamma(\bar{y}) < \Gamma_{\text{ГН}}$ . Важнее, однако, качественные различия. В теории ГН нет никаких указаний на возможное изменение пути реакции с уклонением от барьерной области, как на рис. 5, и следовательно, на возможное изменение энергии активации за счет динамического влияния среды.

Еще одна теория для истолкования эффектов динамического влияния среды предложена в последние годы Суми [23, 24], как развитие известной теории электронного переноса SM [14]. В ряде пунктов подход Суми аналогичен нашему. В частности, он описывает движение по координате среды посредством того же диффузионного уравнения со стоком (6). Однако наша теория дает его строгий вывод путем адиабатического исключения быстрой моды в многомерной модели Крамерса. Все параметры у нас выражены через исходный потенциал  $V(x, y)$  и трение  $\gamma_{x,y}$ , а не приняты ad hoc, как в подходе Суми [23, 24]. При этом сток возникает только для двухъямных сечений  $V(x, y = \text{const})$ , (рис. 4а, 4б), что накладывает ограничение на силу связи реагентов и среды ( $K < \omega_b^2$ );

при  $K > \omega_b^2$  (рис. 4в) значение  $k(y) = 0$ , а диффузионное уравнение без стока дает ответ, совпадающий с теорией ГН [6, 8]. В этом случае КС имеет крамеровское поведение  $\Gamma \sim 1/\gamma_y$ , и никаких аномалий типа обхода седла или снижения энергии активации не наблюдается.

Теория Суми, так же как и наша, предсказывает наличие двух режимов: контролируемого растворителем, когда  $\Gamma \sim \eta^{-\alpha}$ , и не зависящего от скорости подстройки среды, когда скорость реакции оценивается по теории возмущений ( $\Gamma = \Gamma_e$ ). Однако при детализации поведения КС в теории [23, 24] сделан ряд приближений, искажающих картину

процесса. Прежде всего, величина  $\Gamma_e$  интерпретируется как TST-оценка вследствие отсутствия вязкостной зависимости. В действительности этот режим, как показано выше, отвечает приближению ГН, и КС отличается от TST-оценки согласно (4) и (9). *Отсутствует зависимость не от вязкости, а от параметра  $\gamma_y$* . В то же время КС зависит от параметра  $\gamma_x$  и может иметь вязкостный ход, если  $\gamma_x$  изменяется с ростом вязкости.

Переход к режиму, контролируемому средой, Суми описывает, следуя схеме Линдемана для мономолекулярных реакций: система из состояния реагентов переходит в промежуточное состояние  $R \rightarrow R^*$ , которое дезактивируется  $R^* \rightarrow R$  или переходит в продукты  $R^* \rightarrow P$ . Скорость процесса оценивается по правилу

$$\Gamma^{-1} = \Gamma_e^{-1} + \Gamma_f^{-1}, \quad (13)$$

где  $\Gamma_e$  – скорость в условиях равновесия между реагентами и промежуточным комплексом, равная  $\{\Gamma(R \rightarrow R^*)/\Gamma(R^* \rightarrow R)\}\Gamma(R^* \rightarrow P)$ , и  $\Gamma_f = \Gamma(R \rightarrow R^*)$  – скорость процесса в условиях, когда дезактивация идет много медленнее, чем переход в продукты. В модели, основанной на уравнении со стоком (6), величина  $\Gamma_e$  есть не что иное, как оценка по теории возмущений (как и в нашей теории), а скорость  $\Gamma_f$  отождествлялась с вероятностью достижения координаты  $y_{sp}$ , т.е. с величиной  $\Gamma_{ВПВ}(y_{sp})$  (см., например, формулу (7.6) из работы [23]). Последнее приводит к ряду существенных искажений в трактовке реакций в неравновесной среде. Во-первых, величина  $\Gamma_{ВПВ}(y_{sp}) \sim D_y \sim \eta^{-1}$ , что расходится как с опытными данными, так и с численными расчетами [9–11] по уравнению (6), в том числе, и приводимыми в [23]. Во-вторых, величине  $\Gamma_f$  отвечает вполне определенная энергия активации  $V_{ef}(y_{sp}) = k_0 y_{sp}^2 / 2 = \Delta V(1 - A^{-1})$ , меньшая высоты барьера  $\Delta V$ , но остающаяся постоянной при последовательном нарастании вязкости. Наши результаты показывают, напротив, плавное снижение энергии активации  $\Delta V_{ef}(\gamma_y)$ , вплоть до уровня  $\approx k_B T$ , когда вмешательство стока столь активно, что кинетика становится многоэкспоненциальной. Наши соотношения (8) и (11), а также более точные, приведенные в работах [4, 6, 11], ясно показывают, что: 1) вклад в КС дают области как слева от характерной границы  $\bar{y}$ , так и вблизи от нее, и процесс не сводится к последовательному прохождению двух стадий согласно (13); 2) кинетику определяет достижение координаты  $\bar{y}$ , которая приближается ко дну ямы при замедлении подстройки, а не координаты  $y_{sp}$ , как принято в работах Суми. Последняя величина задает лишь условие перехода к аномальному режиму (соотношение (7) при  $\bar{y} = y_{sp}$ ).

Наша модель дает, таким образом, более полный охват всех воздействий неравновесного растворителя на картину реакции. Теория ГН, в которой влияние среды ограничено изменением предэкспонента, возникает у нас как предельный случай, отвечающий умеренной скорости подстройки. При замедлении подстройки и ограничении на силу связи со средой ( $K < \omega_b^2$ ) мы приходим к модели SM [14], параметры которой оказываются выраженными через исходный потенциал и трение. В то же время кинетика не укладывается в рамки двухстадийной схемы Суми (13), которая искажает влияние вязкости на энергию активации. Наконец, в условиях сильной связи ( $K > \omega_b^2$ , рис. 4в) наша теория предсказывает крамерсово поведение КС ( $\Gamma \sim 1/\gamma_y$ ) при сколь угодно медленной подстройке.

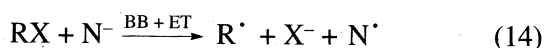
#### 4. ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ДИФФУЗИЯ ПРИ МЕДЛЕННОЙ ПОДСТРОЙКЕ СРЕДЫ

В недавних работах [28–31] авторы обратили внимание еще на один механизм элементарного акта, возможный при медленной подстройке среды. Его особенность в том, что реакционная система вовлекается в два типа движения: диффузионное вдоль медленной координаты среды и баллистическое для некоторой внутренней координаты, ответственной за химическое превращение. Теория, изложенная выше, не рассматривала такие процессы, поскольку скорость выхода из ямы  $k(y)$  оценивалась в приближении Крамерса (2) для сильного или промежуточного трения, когда считается, что реагенты находятся в равновесии при  $\gamma_x \rightarrow 0$ . Между тем, уже в одномерной теории Крамерса рассматривалось баллистическое движение, при котором частица осциллирует, выход происходит за счет медленной диффузии по энергии и КС пропорциональна  $\gamma_x$ . Эта зависимость верна лишь вблизи нуля, при  $\gamma_x < \omega_0/\beta\Delta V$ ; последовательно наращивая трение, мы приходим к величине  $\Gamma_{1d, TST}$ , а далее согласно [2] наблюдаем переход к зависимости  $\sim 1/\gamma_x$  (turnover). В нашей теории [28–31] результат Крамерса распространен на ситуации, когда идет конкурентное протекание двух медленных процессов: энергетическая диффузия (ЭД) по химической моде и пространственная диффузия по координате среды.

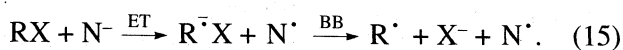
Характерный тип реакции, при котором система вовлечена одновременно в процесс ЭД для внутримолекулярной координаты и пространственной для координаты растворителя, – перенос электрона, сопровождающийся разрывом связи, так называемый bond breaking (BB) electron transfer (ET)) [32, 33]. В литературе детально изучены реакции арил (или алкил) галлогенов (RX) с раз-



личными нуклеофилами ( $N^-$ ), протекающие по схеме диссоциативного переноса электрона



или  $S_N 1$ -реакции



В обоих случаях перераспределение электронной плотности сопровождается растяжением связи, описываемым как ЭД вдоль координаты связи, с последующим ее разрывом.

Другой тип химического процесса с многомерной динамикой элементарного акта – конформационная перестройка, сопровождаемая переносом заряда. Реакции тяжелых частиц обсуждаются в работе [34] (см. также цитированную там литературу). Конформационный переход, сопровождаемый переносом электрона, так называемый “твистовый” внутримолекулярный перенос заряда (twist intramolecular charge transfer) изучался в работах [35, 36]. Адиабатическому переносу оказывается подвержено возбужденное состояние донорно-акцепторного ароматического соединения. Естественной координатой реакции служит торсионный угол, причем за счет зарядовой перестройки динамика конформации оказывается связанной с динамикой поляризационной моды. Недавнее исследование [37] показало, что надбарьерный переход вдоль торсионной координаты может наблюдаться при всех режимах трения, а зависимость скорости процесса от трения меняется с возрастающей на убывающую (turnover).

Наконец, весьма интересным примером возможного применения развиваемой в проекте многомерной теории является процесс связывания малых лигандов ( $CO$ ,  $O_2$ ,  $NO$ ) с гемом протеина [25]. Особенность процесса связывания в том, что для каждой конформации протеина можно задать характерную высоту барьера и скорость реакции. Включение “в игру” динамики конформационных переходов приводит к согласованному движению лиганда и окружения, причем в зависимости от температуры и типа лиганда его движение может носить как “баллистический” характер, так и напоминать обычную пространственную диффузию.

Основные шаги при построении теории ЭД повторяют перечисленные в разделах 2 и 3. Двумерная задача редуцируется к одномерной, описываемой уравнением со стоком (6). Сток, ранее вычисленный по формуле (2) для потенциала  $V(x, y = \text{const})$ , теперь необходимо вычислить, используя одномерное решение Крамерса для режима ЭД. Если прежний сток обозначить через  $k_{кр}(y)$ , то сток для ЭД

$$k_{эд}(y) = k_{кр}(y)\Delta(y), \quad \Delta(y) = a\gamma_x + b/\gamma_y \quad (16)$$

Выражения для констант  $a$ ,  $b$  через параметры сечения  $V(x, y = \text{const})$  приведены в нашей работе [31].

Фактор  $\Delta(y) \ll 1$ , что отражает ослабление реакции при  $\gamma_x \rightarrow 0$ . В отличие от Крамерса, наше решение включает слагаемое  $\sim 1/\gamma_y$ , что связано с “закачкой” энергии от медленной моды. Поэтому даже при  $\gamma_x \rightarrow 0$  скорость выхода остается конечной.

Второй шаг, связанный с решением уравнения (6), в основных деталях повторяет описанный в разделе 2. Так же, как и там, возможны два типа решений. При умеренной скорости подстройки сток учитывают по теории возмущений, что дает выражение

$$\Gamma_{эд} = \Gamma_e \Delta(y_{sp}) \quad (17)$$

Здесь ЭД проявляется только в снижении КС по сравнению с оценкой  $\Gamma_e = \Gamma_{ГН}$ ; энергия активации и путь реакции остаются без изменений. Этот режим имеет место, пока при  $y = y_{sp}$ ,  $k_{эд} \leq D_y [\beta V'_{ef} / 2]^2$  или  $\bar{y} > y_{sp}$  (см. (7)). Неравенство может нарушиться либо при замедлении диффузии, либо при усилении стока за счет роста  $\gamma_x$ ; тогда для КС можно использовать формулу (8), которая предсказывает характерные аномалии: изменение пути реакции и снижение энергии активации. В недавней работе авторов [31] построена теория, которая охватывает весь диапазон трения по химической моде: от слабого, отвечающего режиму ЭД, до сильного, соответствующего пространственной диффузии по  $x$ .

Возможны и другие сценарии элементарного акта в режиме ЭД. Во-первых, снижая скорость подстройки (т.е. наращивая  $\gamma_y$ ), мы неизбежно приходим к ситуации с неэкспоненциальным распадом, когда  $\beta V'_{ef}(y) = 1$ . В режиме ЭД она возникает лишь при значительно более высоком уровне трения  $\gamma_y$ . Второй сценарий реализуется при сильной связи моды среды с химической модой, когда сечение  $V(x, y = \text{const})$  лишено барьера (рис. 4в). В этом случае диффузия по  $y$  идет без стока, и скорость процесса не чувствительна к ЭД. Так же, как и в случае промежуточного по силе трения  $\gamma_x$ , КС описывается теорией ГН и не обнаруживает каких-либо аномалий типа снижения энергии активации.

## 5. ДАЛЬНИЕ “РЕКРОССИНГИ” И ОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

Изложенная выше теория рассматривала только необратимые процессы, когда яма продуктов считается настолько глубокой, что можно пренебречь обратной реакцией. В традиционной постановке учет потока из ямы продуктов не вносит принципиально новых моментов. Между ямами устанавливается равновесие со скоростью  $\Gamma$ , равной сумме скоростей прямой и обратной реакций  $\Gamma_f$  и  $\Gamma_b$ . Поскольку их отношение равно константе равновесия, данные по прямой (необрати-

мой) реакции достаточны для описания процесса с учетом ямы продуктов.

Однако в условиях медленной релаксации среды наличие обратного потока резко меняет зависимость КС от параметров и всю картину процесса [5, 7, 37, 39, 40]. Для начала примем, что среда “заморожена” ( $y = \text{const}$ ) и сопоставим ход реакции для двух форм сечения, рис. 4а, 4б (напомним, что в случае “b” медленная подстройка не приводит к отклонению от традиционной теории). Если в случае “a” надбарьерные переходы опустошают яму со скоростью  $k(y)$ , то в случае “b” стоки действуют в обе стороны, устанавливая по  $x$  больцмановское равновесие  $f_e(x) \propto \exp[-\beta V(x, y = \text{const})]$ , подстроенное к фиксированному значению  $y$ . Поскольку равновесие охватывает только моду  $x$ , а  $y = \text{const}$ , реакция оказывается заторможенной. Химическое превращение может происходить только за счет диффузии по медленной моде. Эта диффузия сопровождается перескоками между двумя ямами в сечении по  $x$ ; мы назвали эти перескоки “дальними рекроссингами”, отличая их от ближних, которые в обычной теории Крамерса ответственны за отклонение КС от TST-оценки.

Пока диффузия достаточно медленна, можно считать, что равновесие по  $x$  не нарушается в ходе реакции. Мы приходим к уже изученной картине диффузии в силовом поле с эффективным потенциалом  $V_{ef}(y)$ , полученным усреднением по  $x$ . Есть однако несколько отличий от того сценария, что рассматривался в разделах 2 и 3. Там по  $x$  устанавливалось квазиравновесие, нарушаемое вблизи барьера в соответствии с теорией Крамерса [2]; здесь равновесие охватывает всю область  $x$ , включая барьерную зону и яму продуктов. Там эффективный потенциал имел вид параболы  $V_{ef} = k_0 y^2 / 2$ , а выход из ямы происходил за счет действия стока; здесь же сток отсутствует, а потенциал  $V_{ef}(y)$  имеет форму двухъямной кривой, напоминающей исходный потенциал  $U(x)$  для задачи Крамерса. Для двухъямного потенциала из (2) следует выражение для КС в пределе сильного трения

$$\Gamma_f = \frac{\omega'_0 \omega'_b}{2\pi\gamma_y} \exp(-\beta \Delta V_{R,ef}), \quad (18)$$

где  $\omega'_{1,R}$ ,  $\omega'_b$  – частоты вблизи дна ямы реагентов и барьера в потенциале  $V_{ef}(y)$ ,  $\Delta V_{R,ef}$  – глубина ямы реагентов в том же потенциале. Для обратной реакции можно выписать такое же соотношение. Заметим, что потенциал  $V_{ef}(y)$  не имеет ничего общего с исходно заданным потенциалом  $U(x)$  для химической моды, отличаясь, в частности, меньшей энергией активации. Из формулы (18) следует, что учет рекроссингов при медленной подстройке дает зависимость  $\Gamma_f \sim 1/\gamma_y$ , а не дробно-степенную (11). Химическая мода и мода среды поменялись ролями. Мода  $x$  включается в

тепловой резервуар, а реакция сводится к преодолению барьера при движении по  $y$ . Зависимость (18) возникает, естественно, лишь при достаточно больших  $\gamma_y$ ; конкретные оценки, аналогичные проделанным в разделах 2 и 3, приведены в наших работах [5, 7, 8, 37]. До того, как параметр  $\gamma_y$  достигнет некоторого предельного уровня, можно для КС прямой реакции использовать прежнюю оценку  $\Gamma_e$  (9), полученную без учета обратной реакции. Энергия активации до этого уровня совпадает с исходно заданной высотой барьера  $\Delta V_R$ , а КС не зависит от трения  $\gamma_y$  (рис. 7).

Изложенный случай реализуется в симметричном потенциале или при соизмеримых глубинах ям реагентов и продуктов. Для асимметричного потенциала динамика элементарного акта рассмотрена в [5, 7, 38, 39]. В этом случае можно на кривой  $\Gamma(\gamma_y)$  обнаружить промежуточную область, где традиционная оценка уже не действует, а по  $x$  еще не установилось полное равновесие. Кроме того, в асимметричном потенциале возможно частичное смещение координаты барьера  $V_{ef}(y)$  от координаты седловой точки. В симметричном случае обе точки совпадают, и никакого обхода седла не наблюдается.

В целом учет обратного потока существенно меняет динамику процесса, как в сравнении с традиционной, так и в сравнении с динамикой необратимой реакции, описываемой уравнением (12). Роль координаты реакции переходит к координате среды, а релаксация среды понижает энергию активации. Однако в отличие от необратимых процессов выход частиц идет вблизи барьера, и невозможен переход к неэкспоненциальной кинетике.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ: ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ТЕОРИИ

Изложенная теория дает описание элементарного акта реакции в среде на уровне, не более сложном, нежели теории Эйринга, Крамерса и их обобщения. Вместе с тем, она “ухватывает” наиболее существенные моменты в динамическом влиянии среды: обход седловой точки, неэкспоненциальность кинетики, определяющая роль обратного потока и ряд других. Удастся получить достаточно определенные заключения о вязкостном и температурном ходе КС в зависимости от параметров задачи, иллюстрируемые рис. 6 и 7. Практическое использование предложенной модели облегчается тем обстоятельством, что удастся сократить число значимых параметров, контролирующих ход реакции. Так, вместо двух коэффициентов трения  $\gamma_x$  и  $\gamma_y$  в ответ входит один диссипативный параметр  $z = \gamma_y \Gamma_e / \omega_b \Gamma_{1d, TST}$ , и данные, полученные при разных  $\gamma_x$ , ложатся на одну кривую. На качественном уровне многие опытные факты согласуются с предсказаниями тео-

рии: дробно-степенная зависимость  $\Gamma \sim \eta^{-\alpha}$ , изменение энергии активации при замедлении подстройки, наличие или отсутствие плато на кривой  $\Gamma(\eta)$  в зависимости от параметров потенциала. Если доступны опытные или молекулярно-динамические данные, изложенная здесь качественная теория может быть использована для обработки и рационализации результатов, точно так же, как теории Крамерса или ГН.

Вместе с тем, предложенная теория в ряде отношений переупрощена. Гипотеза о единственной медленной моде среды, вдоль которой происходит диффузия на параболическом терме, часто не соответствует действительности. Сложный характер диэлектрической релаксации, как известно, требует учесть целый набор переменных, чтобы описать динамику среды [26]. С другой стороны, форма потенциала  $V(x, y)$  предполагает квадратичную зависимость энергии Гиббса при отклонении среды от равновесной конфигурации. Картина выглядит сложнее в конфигурационно-мобильных системах типа молекул протеина, где среда может находиться в нескольких метастабильных состояниях, между которыми происходят переходы, обусловленные тепловыми флуктуациями. Тогда диффузионное движение происходит на фоне стока, но в мультистабильном потенциале  $V_{ef}(y)$ . Наложение химических процессов и надбарьерных переходов по  $y$  дает, по видимому, большее число возможных сценариев и типов зависимостей для КС. Наконец, далеко не всегда движение среды может быть представлено как диффузия. Медленность процесса не обязательно исключает инерционное слагаемое  $m_y \ddot{y}$ ; кроме того, во многих случаях более адекватную картину дает скачковая модель, что приводит к замене диффузионного уравнения на кинетические уравнения (master equations).

Очевидно, в перспективе теория химического процесса в растворителях должна развиваться в направлении снятия указанных ограничений. Однако существенные моменты проведенного выше анализа целесообразно сохранить в будущей теории. Это, прежде всего, конечное число релаксирующих координат, адиабатическое исключение быстрых мод на фоне медленной релаксации, выделение малого числа характерных параметров, определяющих поведение КС.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 96-03-32733).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бережковский А.М., Дроздов А.Н., Цицерман В.Ю. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2599.
2. Kramers H. // Physica. 1940. V. 7. № 4. P. 284.
3. Berezhkovskii A.M., Zitserman V.Yu. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 158. № 2. P. 141.
4. Berezhkovskii A.M., Zitserman V.Yu. // Physica. A. 1990. V. 166. № 3. P. 585.
5. Berezhkovskii A.M., Zitserman V.Yu. // Ibid. 1992. V. 187. № 3, 4. P. 519.
6. Berezhkovskii A.M., Zitserman V.Yu. // J. Phys. A. 1992. V. 25. № 8. P. 2077.
7. Berezhkovskii A.M., Zitserman V.Yu. // Chem. Phys. 1991. V. 157. № 1, 2. P. 141.
8. Бережковский А.М., Цицерман В.Ю. // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 9. С. 106.
9. Бережковский А.М., Дьяков Ю.А., Цицерман В.Ю. // Тез. докл. Всероссийск. конф. по теоретической химии. Казань 6–9 октября 1997 г. Казань: Изд. Ин-та органической и физической химии им. А.Е. Арбузова. КНЦ РАН, 1997. С. 46.
10. Бережковский А.М., Дьяков Ю.А., Цицерман В.Ю. // Тр. IX Междунар. летней школы-семинара "Современные проблемы химической физики", Туапсе, 1997. М.: Изд-во МГУ, 1998.
11. Berezhkovskii A.M., D'yakov Yu.A., Zitserman V.Yu. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 11. P. 4182.
12. McCammon J., Harvey S.C. Dynamics of protein and nucleic acids. Cambridge: Cambridge University Press, 1987. P. 234.
13. Grote R.F., Hynes J.T. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 6. P. 2715.
14. Sumi H., Marcus R.A. // Ibid. 1986. V. 84. № 9. P. 4894.
15. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. 528 с.
16. Hynes J.T. // Theory of Chemical Reaction Dynamics / Ed. by M. Bayer. N.Y.: Boca Raton, 1985. V. 4. P. 171.
17. Hynes J.T. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1985. V. 36. P. 573.
18. Waldeck D.H. // J. Mol. Liquids. 1993. V. 57. P. 127.
19. Raftery D., Sension R.J., Hochstrasser R.M. // Activated Barrier Crossing / Ed. by G.R. Fleming and P. Hänggi. Singapore: World Scientific, 1993. P. 163.
20. Schroeder J., Troe J. // Activated Barrier, Crossing / Ed. by G.R. Fleming, P. Hänggi. Singapore: World Scientific, 1993. P. 206.
21. Asano T., Furuta H., Sumi H. // J. Amer. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 13. P. 5545.
22. Sumi H., Asano T. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 24. P. 9565.
23. Sumi H. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 8. P. 3334.
24. Sumi H. // J. Mol. Liquids. 1995. V. 65/66. № 1. P. 65.
25. Frauenfelder H., Wolynes P.G. // Sci. 1985. V. 229. № 4711. P. 337.
26. Berezhkovskii A.M., Dudko S.A. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 8. P. 5949.
27. Langer J.S. // Ann. Phys. 1969. V. 54. № 2. P. 258.
28. Berezhkovskii A.M., Zitserman V.Yu. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 212. № 3&4. P. 413.
29. Бережковский А.М., Цицерман В.Ю. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 3. С. 574.
30. Бережковский А.М., Цицерман В.Ю. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 4. С. 66.

31. *Berezhkovskii A.M., Zitserman V.Yu., Sheu S.Y. et al.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 24. P. 10539.
32. *Zhu J., Spirina O.B., Cukier R.I.* // Ibid. 1994. V. 100. № 11. P. 8109.
33. *Spirina O.B., Cukier R.I.* // Ibid. 1996. V. 104. № 2. P. 538.
34. *Berezhkovskii A.M., Zitserman V.Yu., Yang D.-Y. et al.* // Proc. of the Conf. "Electron and ion transfer in condensed media. Theoretical physics for reaction kinetics" / Ed. by A.A. Kornyshev, M. Tosi, J. Ulstrup. Singapore: World Scientific, 1997. P. 198.
35. *Polimeno A., Barbon A., Nordio P.L., Rettig W.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 47. P. 12158.
36. *Nordio P.L., Polimeno A.* // Int. J. of Quant. Chem. 1996. V. 60. № 1. P. 321.
37. *Бережковский А.М., Цицерман В.Ю., Янг Д., Лин С.Г.* // Хим. физика. В печати.
38. *Berezhkovskii A.M., Pollak E., Zitserman V.Yu.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 4. P. 2422.
39. *Berezhkovskii A.M., Frishman A., Pollak E.* // Ibid. 1994. V. 101. P. 4778.
40. *Berezhkovskii A.M., Zitserman V.Yu., Polimeno A.* // Ibid. 1996. V. 105. № 15. P. 6342.

**ДИНАМИКА  
АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ**

УДК 543.422.25

**МЕТОД ЯМР С ИМПУЛЬСНЫМ ГРАДИЕНТОМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ  
В ИССЛЕДОВАНИЯХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ  
В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ**

© 1999 г. В. Д. Скирда\*, В. И. Волков\*\*

\* Казанский государственный университет

\*\* Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

Рассмотрены основы метода ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР ИГМП) и применение этого метода к исследованию структуры и динамики сложных молекулярных систем. На основании универсальной молекулярно-массовой зависимости коэффициентов самодиффузии макромолекул обобщены результаты по самодиффузии растворов гибкоцепных полимеров. На примере процесса гелеобразования рассмотрены особенности формирования трехмерных макромолекулярных сеток. Показаны возможности метода ЯМР ИГМП в исследовании фазового расслоения систем полимер–растворитель и построения полных фазовых диаграмм (системы: полиоксибутадиендиол–вода, полиоксибутадиендиол–гексан, полипропиленгликоль–вода, полистирол–циклогексан). Проанализированы результаты исследования самодиффузии в пористых средах и полимерных мембранах. Обсуждено влияние эффектов ограничений и проницаемости на самодиффузию малых молекул в пористых системах. Проведен анализ основных факторов, определяющих ионный и молекулярный транспорт в ионообменных мембранах. Выявлена взаимосвязь между структурой транспортных каналов, характером взаимодействия диффузанта–полимерная матрица и трансляционным перемещением ионов и молекул. Сформулированы основные принципы избирательного электромагнитного переноса в ионообменных мембранах.

Трансляционная подвижность молекул при термодинамическом равновесии (самодиффузия) является важнейшей характеристикой физико-химического состояния любой молекулярной системы. В связи с интенсивным развитием экспериментальных методов исследования динамики молекул, таких как нейтронное рассеяние, релеевское рассеяние света, ядерный магнитный резонанс (ЯМР) большой интерес представляет изучение процессов диффузии в сложных системах. К таким можно отнести растворы и расплавы полимеров, системы с химическими взаимодействиями, гетерогенные и, в том числе, пористые среды, мембраны. Возросший в последние годы интерес к исследованию трансляционной динамики молекул обусловлен также существенным развитием метода ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР ИГМП), предложенным еще в 1965 г. [1].

Размеры журнальной статьи не позволяют в достаточной полной мере изложить все имеющиеся на настоящий момент результаты и области применения метода. В настоящем кратком обзоре демонстрируются только некоторые, наиболее характерные, возможности метода ЯМР ИГМП и результаты его применения, полученные авторами в течение ряда лет при исследовании физико-химических процессов в различных типах объектов.

**ОБЩИЕ ОСНОВАНИЯ**

Применение метода ЯМР с ИГМП для исследования трансляционной динамики молекул заключено в регистрации потери фазовой когерентности спинов за счет их трансляционных перемещений в градиенте магнитного поля. Информацию о диффузионном процессе в методе ЯМР с градиентом магнитного поля получают из анализа диффузионного затухания  $A(\bar{q}, t)$  – зависимости амплитуды сигнала спинового эха от параметров градиента магнитного поля и времени  $t$ . Величина  $\bar{q} = (2\pi)^{-1}\gamma\delta\bar{g}$  ( $\gamma$  – гиромангнитное отношение резонирующих ядер) непосредственно связана с амплитудой  $\bar{g}$  и длительностью  $\delta$  действия градиента магнитного поля, она является аналогом волнового вектора, например, в методах нейтронного рассеяния. Таким образом, диффузионное затухание  $A(\bar{q}, t)$  может быть представлено динамической корреляционной функцией Ван-Хова

$$A(q, t) = \iint \rho(r) P_s(r; r', t) \exp(i2\pi q(r' - r)) dr dr', \quad (1)$$

где  $\rho(r)$  – начальная плотность спинов;  $P_s(r; r', t)$  – плотность условной вероятности или “пропагатор” обнаружения спина при радиус-векторе  $r'$  в момент времени  $t$ , если в начальный момент времени спин находился при радиус-векторе  $r$ . Непо-

средственная связь между  $P_s(r; r', t)$  и  $A(\bar{q}, t)$  предопределяет широкие возможности методики. Для простого случая свободной диффузии в однокомпонентной системе и временах, отличных от микроскопических,  $P_s(r; r', t)$  имеет вид функции Гаусса

$$P_s(\bar{r}, \bar{r}', t) = \frac{1}{(4\pi D_s t)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{|\bar{r}' - \bar{r}|^2}{4D_s t}\right\} \quad (1a)$$

со среднеквадратичным отклонением  $\langle [r'(t) - \bar{r}(0)]^2 \rangle = 6D_s t$  и параметром  $D_s$  – коэффициентом самодиффузии (КСД).

Таким образом, для однофазной (с точки зрения ЯМР) системы, характеризующейся одним значением  $D_s$ , диффузионное затухание в наиболее широко используемой последовательности стимулированного спинового эха (рис. 1) при условии  $\delta g \gg \tau g_0$  ( $g_0$  – постоянный градиент магнитного поля) записывается в виде

$$A(2\tau, \tau_1, g^2) = A(2\tau, \tau_1, 0) \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 D_s t_d). \quad (2)$$

Для случая экспоненциальной релаксации

$$A(2\tau, \tau_1, 0) = (A(0)/2) \exp(-2\tau/T_2 - \tau_1/T_1), \quad (2a)$$

где  $A(0)$  – начальная амплитуда сигнала свободной индукции после первого  $90^\circ$  импульса;  $T_2$  – время спин-спиновой релаксации;  $T_1$  – время спин-решеточной релаксации;  $\tau$  и  $\tau_1$  – временные интервалы между первым и вторым, и вторым и третьим  $90^\circ$  радиочастотными (р/ч)-импульсами соответственно;  $\Delta$  – интервал между импульсами градиента;  $t_d = (\Delta - \delta/3)$  – время диффузии.

Для таких простых систем непринципиально какой из параметров импульсной последовательности является переменным:  $\Delta$ ,  $\bar{g}$  или  $\delta$ . Разрешающая способность метода определяется величиной  $\bar{q} = (2\pi)^{-1} \gamma \delta \bar{g}$ . Получение больших градиентов магнитного поля сопряжено с серьезными техническими проблемами. Тем не менее, если в 80-е годы максимальное значение  $\bar{g}$  в импульсных методиках не превышало 10 Тл/м, то к настоящему времени в некоторых научных группах получены градиенты магнитного поля порядка 100 Тл/м и выше, что позволяет регистрировать трансляционные смещения меньше 1000 Å. Этот успех существенно расширяет возможности метода и диапазон его приложений.

### МНОГОФАЗНЫЕ СИСТЕМЫ

Простые объекты, строго описываемые соотношением (2), являются скорее исключением, чем правилом. В то же время, примеров многофазных с точки зрения ЯМР (под “фазами” понимаются не обязательно фазы термодинамические, поэтому здесь и ниже термин “фаза” заключен в

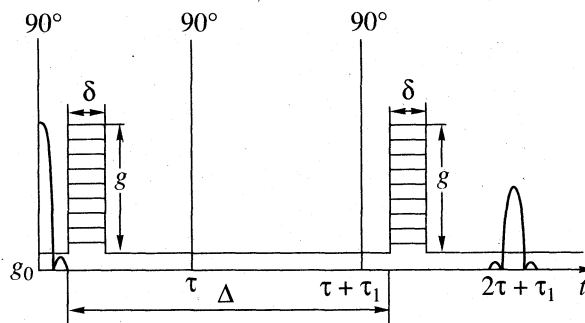


Рис. 1. Последовательность стимулированного спинового эха с импульсным градиентом магнитного поля.

кавычки) молекулярных систем бесчисленное множество. В таких системах, характеризующихся набором времен релаксации и коэффициентов самодиффузии (если диффузионный “пропагатор” каждой фазы подчиняется (1a), диффузионное затухание (ДЗ) может быть представлено суммой экспоненциальных составляющих

$$A(g^2) = \sum_i^N p_i' \exp(-\gamma^2 \delta^2 g^2 D_{si} t_d), \quad (3)$$

где кажущаяся населенность  $p_i'$  определяется как

$$p_i' = \frac{p_i \exp(-2\tau/T_{2i} - \tau_1/T_{1i})}{\sum_i p_i \exp(-2\tau/T_{2i} - \tau_1/T_{1i})}, \quad (3a)$$

$N$  – число фаз,  $p_i$  – истинная населенность (доля) резонирующих ядер, характеризующаяся параметрами  $T_{2i}$ ,  $T_{1i}$  и  $D_{si}$ . Очевидно, что эксперимент должен проводиться таким образом, чтобы временные параметры  $\tau$  и  $\tau_1$  были постоянными. Это возможно, если ДЗ получают путем варьирования величины градиента магнитного поля  $\bar{g}$  или, реже, длительности импульсов градиента  $\delta$ . В частности, по этой причине в дальнейшем под диффузионным затуханием мы будем понимать зависимость амплитуды сигнала спинового эха от величины градиента магнитного поля ( $A(g^2)$ ). При этом предполагается, что все остальные параметры эксперимента выбираются постоянными.

Часто, в силу недостаточных возможностей аппаратуры и сложности объекта анализируют усредненную характеристику – средний коэффициент самодиффузии ( $\bar{D}_s$ ). Он однозначно определяется по начальному наклону диффузионного затухания, и для (3) будет равен

$$\bar{D}_s = \sum_i p_i' D_{si}. \quad (4)$$

Следует вновь обратить внимание на то, что в общем случае доли  $p_i'$  в (4) кажущиеся и зависят от

временных параметров эксперимента в соответствии с (3а).

В целом, возможность получения информации о поведении всех молекулярных компонентов многофазной системы является замечательным свойством метода, определяющим его информативность. Тем не менее, учитывая (3а), необходимо всегда достаточно осторожно интерпретировать получаемые результаты. Действительно, для обычной последовательности стимулированного спинного эха форма диффузионного затухания будет функцией времени диффузии, поскольку изменение  $t_d$  в (3) связано с интервалом  $\tau_1$  в (3а), а это приводит к кажущейся зависимости от  $t_d$  населенностей  $p_i'$ . Один из способов учета такого нежелательного эффекта заключается в перенормировке результатов диффузионных исследований по данным дополнительных измерений ядерной релаксации. Более достоверная информация о зависимости характеристик трансляционной динамики молекул от времени диффузии может быть получена при использовании специальной пятиимпульсной последовательности, позволяющей варьировать время диффузии при постоянных временных параметрах для ЯМР-релаксации. Подробно проблемы учета ядерной релаксации рассмотрены в [2].

Для многофазных систем всегда корректен вопрос о природе отдельных "фаз" (компонентов) и о взаимодействии между ними. Часто равновесие между "фазами" контролируется процессами обмена. Исследование характеристик обмена является одной из фундаментальных задач физикохимии.

## МНОГОФАЗНЫЕ СИСТЕМЫ С ОБМЕНОМ

Впервые задача измерения коэффициентов самодиффузии при наличии обмена между "фазами" была рассмотрена в [3] на примере двухфазной системы в предположении экспоненциальных функций распределения времен жизни в "фазах". В [2] был рассмотрен более общий случай. Для условий медленного и быстрого обменов результаты совпадают. В условиях медленного обмена диффузионное затухание описывается выражением (3), а при быстром обмене

$$A(g^2) = \exp(-\gamma^2 \delta^2 g^2 \bar{D}_s t_d).$$

Наиболее интересна ситуация в условиях промежуточного обмена. Например, даже для двухфазной системы ("фазы" "а" и "b") форма диффузионного затухания описывается непрерывным спектром коэффициентов самодиффузии. Главный результат состоит в том, что крайние значения этого спектра вполне однозначно определены величинами  $D_{sa}$  и  $D_{sb}$ , а населенности  $p_a$  и  $p_b$  этих

компонентов есть убывающие функции времени диффузии  $t_d$ :

$$\frac{p_{a,b}(t_d)}{p_{a,b}(t_d=0)} = 1 - \int_0^{t_d} \psi_{a,b}(\tau_{a,b}) d\tau_{a,b},$$

где  $p_{a,b}(t_d=0)$  – истинная населенность "фазы" "а" или "b", а интеграл – накопленная за время  $t_d$  вероятность покинуть соответствующую "фазу" хотя бы один раз.

Таким образом, анализ зависимостей  $p_{a,b}(t_d)$  дает принципиальную возможность определения вида функции  $\psi(\tau)$  распределения времен жизни в "фазах", а по ней легко найти среднее время жизни в "фазе". Наиболее просто поддается анализу населенность "фазы" с наименьшим значением коэффициента самодиффузии. Одним из важнейших критериев обмена является независимость от времени диффузии среднего коэффициента самодиффузии  $\bar{D}_s = \sum p_i D_{si}$ . Эта отличающаяся от классического подхода [3] методика была применена при исследовании причин зависимости от времени диффузии формы диффузионного затухания в расплавах и растворах полимеров [4], а также бинарных смесей полимера с разными молекулярными массами. В результате были получены достаточно серьезные основания к тому, чтобы утверждать о наличии в полимерных системах динамических макромолекулярных кластеров и оценить их времена жизни. Концепция о существовании динамических кластеров, как максимальных кинетических единиц в самодиффузии макромолекул, играет важную роль в понимании особенностей процессов трансляционной динамики полимерных цепей и требует адекватного отражения в теоретических разработках.

В ряде последних исследований по анализу зависимости  $A(g^2)$  от времени диффузии удалось получить данные о существовании ассоциатов в таких системах, как эпоксидные смолы. Интереснейшие результаты применения методики были получены при изучении водных растворов сахаридов [5], в которых впервые методом ЯМР ИГМП был обнаружен протонный обмен. По результатам диффузионного эксперимента удалось определить средние "времена жизни" протонов в состояниях гидроксильных групп сахаридов и вид функции  $\psi(\tau)$ . Была получена концентрационная зависимость характерного времени протонного обмена, имеющая сложный вид с резким изменением характера зависимости при переходе из состояния разбавленных растворов в концентрированные. Полученные данные позволяют сделать предположение о наличии общих факторов, контролирующих процессы протонного обмена и самодиффузию молекул воды в исследованных растворах. Работа [5] демонстрирует новые возможности метода в изучении обменных процессов,



причем информацию удается получить даже в тех случаях, когда традиционные методики ЯМР высокого разрешения неприменимы, например, из-за слишком высокой скорости обмена.

В [6] методические аспекты метода ЯМР ИГМП были распространены на случай процессов межфазного обмена в системах с пространственными ограничениями. Так, в ряде работ (см., например, [7]) было обнаружено “аномальное” поведение КСД молекул жидкости, частично заполняющей пористое пространство и было высказано предположение, что это вызвано быстрым, с точки зрения ЯМР, обменом между молекулами жидкости и насыщенным паром. В [6] этот обмен был впервые зафиксирован методом ЯМР с ИГМП и установлен вид функции распределения времен жизни в фазе жидкости. Было показано, что вид этой функции очень чувствителен к величине взаимодействия жидкости с поверхностью, которая при неполном насыщении пористой среды жидкостью определяет характер расположения ее по пористому пространству.

### САМОДИФфуЗИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ И РАСПЛАВАХ ПОЛИМЕРОВ

Динамика макромолекул для молекулярных масс, меньших критической ( $M_c$ ), формируется на представлениях модели Рауза. При этом зависимость коэффициента самодиффузии от молекулярной массы удовлетворяет зависимости типа:  $D_s \propto M^{-1}$ . В области более высоких молекулярных масс, состояние которых характеризуется наличием так называемого эффекта зацеплений, основы современных представлений связаны с концепциями динамического скейлинга и феноменологической модели рептации [8]. Ее предсказания относительно молекулярно-массовой зависимости коэффициента самодиффузии ( $D_s \propto M^{-2}$ ) достаточно хорошо согласуются с большинством экспериментальных данных.

Анализ накопленных аргументов за и против концепции рептационной модели выходит за рамки настоящей работы. Отметим только наиболее важные, на наш взгляд, результаты, полученные методом ЯМР ИГМП. Первый из них касается ситуации с концентрационными зависимостями коэффициентов самодиффузии гибкоцепных макромолекул. На примере исследования более 20 различных систем полимер–растворитель было показано [9], что трансляционная динамика макромолекул подчиняется некоторой универсальной зависимости  $f(\phi/\hat{\phi})$ , инвариантной к температуре, молекулярной массе и химическому строению полимера, а также к качеству растворителя в пределах от идеального ( $\theta$ -растворитель) до “хорошего”. При этом было выяснено, что предварительно требуется нормировка исходных концентрационных зависимостей среднего коэффи-

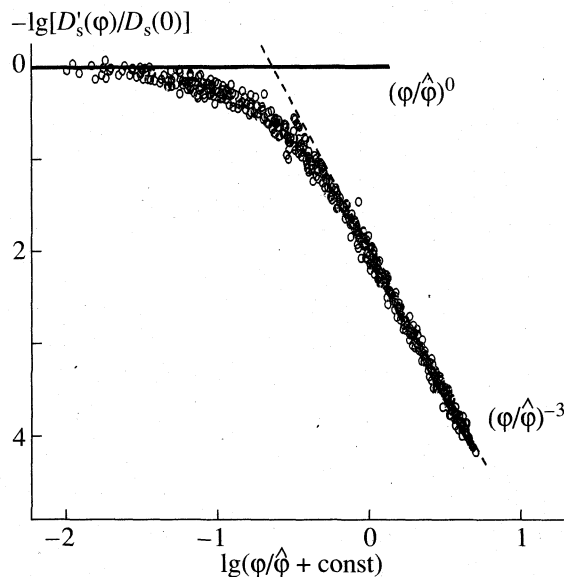


Рис. 2. Универсальная концентрационная зависимость  $D'_s(\phi)/D_s(0) = f(\phi/\hat{\phi})$ , построенная [9] по данным более 130 исходных зависимостей  $\bar{D}_s(\phi)$  макромолекул для 20 различных систем полимер–растворитель.

циента самодиффузии  $\bar{D}_s(\phi)$  на зависимость от концентрации локальных динамических характеристик ( $L(\phi)$ ) полимерной цепи. Эта операция может быть осуществлена по данным ядерной магнитной релаксации, получаемым из независимых измерений для каждой индивидуальной системы полимер–растворитель. Для высокотемпературного приближения  $L(\phi) = T_1(\phi)/T_1(0)$ , что позволяет коэффициент самодиффузии, нормированный на локальные характеристики полимерной цепи, записать в следующем виде:

$$D'_s(\phi) = D_s(\phi)L^{-1}(\phi) = D_s(\phi)[T_1(0)/T_1(\phi)],$$

где  $T_1(\phi)$  и  $T_1(0)$  – времена спин-решеточной релаксации для протонов полимера при текущей концентрации  $\phi$  и  $\phi \rightarrow 0$  соответственно. Удивительные результаты такой операции приведены на рис. 2. Примечательно, что при этом для каждой системы потребовалось введение только одной критической концентрации  $\hat{\phi}$ , зависящей от молекулярной массы полимера как  $\hat{\phi}(M) \propto M^{-(2-\beta)/3}$ . Здесь величина  $\beta$  характеризует молекулярно-массовую зависимость коэффициента самодиффузии полимера в разбавленных растворах:  $\lim_{\phi \rightarrow 0} \bar{D}_s(M) \propto M^{-\beta}$ .

Функция  $f(\phi/\hat{\phi})$  отражает существование наиболее общих закономерностей в трансляционной динамике гибкоцепных макромолекул в растворах полимеров. Все специфические свойства системы полимер–растворитель содержатся в значе-

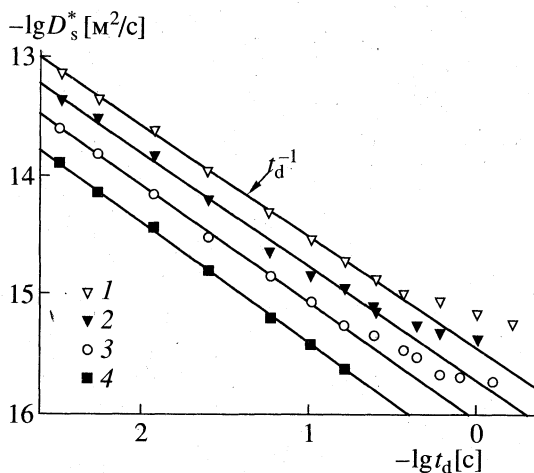


Рис. 3. Зависимости  $D_s^*(t_d)$  в радиационно-сшитых полибутадиенах с  $M_{cc} = 1.9 \times 10^4$  (1),  $8.8 \times 10^3$  (2),  $6.8 \times 10^3$  (3),  $3.8 \times 10^3$  (4) в условиях равновесного набухания в бензоле,  $T = 303\text{--}333$  К.

ниях параметров  $\bar{D}_s(0) = \lim_{\phi \rightarrow 0} \bar{D}_s(\phi)$ ,  $\hat{\phi}$ ,  $\beta$  и виде функции  $L(\phi)$ . На основании результатов по концентрационным зависимостям было показано также существование универсальной молекулярно-массовой зависимости коэффициентов самодиффузии макромолекул. При некоторой критической молекулярной массе  $M_{cD}$ , зависящей от концентрации как  $M_{cD}(\phi) \propto \phi^{-3/(2-\beta)}$ , осуществлялся переход молекулярно-массовой зависимости от  $\bar{D}_s(M) \propto M^{-1}$  к виду  $\bar{D}_s(M) \propto M^{-2}$ . Для всех изученных систем значение  $M_{cD}$  оказалось существенно (от 3 до 10 раз) меньше величины критической молекулярной массы  $M_{c\eta}$ , определяемой в реологии. Из этого следует, что зацепления в процессах самодиффузии проявляются при меньших молекулярных массах.

Для полимеров характерно распределение по молекулярным массам. Это приводит к тому, что форма диффузионного затухания, как правило, не экспоненциальна и по ней можно судить о величине молекулярно-массового распределения (ММР). Высокая чувствительность метода ЯМР ИГМП к ММР полимера была продемонстрирована на примере исследования полиэтилена, подверженного деструкции на воздухе после  $\gamma$ -облучения [10].

### ТРАНСЛЯЦИОННАЯ ДИНАМИКА МАКРОМОЛЕКУЛ, ОБРАЗУЮЩИХ ТРЕХМЕРНУЮ СЕТКУ

Трехмерная сетка представляет собой аналог макромолекулы с бесконечной молекулярной массой. Поэтому интерес представляет трансляционная подвижность не всей макромолекулы, а ее

элементов. Очевидно, что она сильно отличается от динамики свободно диффундирующей частицы и может быть охарактеризована некоторым эффективным, зависящим от времени диффузии  $t_d$ , коэффициентом самодиффузии  $D_s^*(t_d) = \langle r^2(t_d) \rangle / 6t_d$ . Для полимерных сеток наибольший интерес представляют исследования в режиме больших времен  $t_d$ , когда величина среднеквадратичного смещения  $\langle r^2(t_d) \rangle = \text{const}$  и связана непосредственно с параметрами сетки: молекулярной массой ( $M_{cc}$ ) цепей между шивками, их конформацией и функциональностью шивок. Для зависимости  $D_s^*(t_d)$  при этом выполняется режим полностью ограниченной диффузии:  $D_s^*(t_d) \propto t_d^{-1}$ .

В этом случае  $D_s^*(t_d)$  не зависит от температуры. В качестве примера первых подобных исследований на рис. 3 показаны данные [11] для радиационно-сшитых полибутадиенов (ПБ) с различной плотностью сетки в условиях равновесного набухания в бензоле. Как видно, в большом диапазоне изменения  $t_d$  выполняется условие  $D_s^*(t_d) \propto t_d^{-1}$  и наблюдается ожидаемая зависимость от плотности сетки:  $\langle r^2(t_d) \rangle \propto M_{cc}$ . Все эти результаты показывают, что метод ЯМР ИГМП может с успехом использоваться в исследованиях процессов гелеобразования, результатом которых как раз и является формирование трехмерной макромолекулярной сетки.

### ТРАНСЛЯЦИОННАЯ ДИНАМИКА МОЛЕКУЛ И ПРОЦЕССЫ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ

Трансляционная подвижность молекул в гелях изучена нами [12] на примере трех систем: желатин–вода, агароза–вода и триацетат целлюлозы–бензиловый спирт. Все они при понижении температуры образуют термообратимые гели. В системе желатин–вода исследовались также гели, полученные путем химического сшивания (дублированием). Общий вид диффузионного затухания подчиняется выражению

$$A(g^2, \tau, \tau_1) \approx p_a \exp(-2\tau/T_{2a} - \tau_1/T_{1a}) \times \\ \times \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_{sa}) + p_b \exp(-2\tau/T_{2b} - \tau_1/T_{1b}) \times \\ \times \int_0^\infty \rho_w(D_{sb}) \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_{sb}) dD_{sb} + \\ + p_c \exp(-2\tau/T_{2c} - \tau_1/T_{1c}) \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_{sc}^*(t_d)) + \\ + p_e \exp(-2\tau/T_{2e} - \tau_1/T_{1e}) \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_{se}^*(t_d)).$$

Фаза "а" характеризует молекулы растворителя. Коэффициент самодиффузии  $D_{sa}$ , в отличие от

времени релаксации  $T_{2a}$ , как правило, не испытывает никаких существенных изменений в результате гелеобразования. Это обстоятельство согласуется с представлениями о “свободном” и “связанном” состояниях молекул растворителя и быстром обмене между ними. Доля “связанного” растворителя мала. Остальные фазы относятся к молекулам полимера. Параметры с индексом “b” характеризуют свободные (не входящие в сетку геля) макромолекулы; “c” – участки макромолекул между узлами сетки; “e” – участки макромолекул, находящиеся непосредственно в узлах сетки; в растворах  $p_c = 0$ ,  $p_e = 0$ . Зависимости от времени диффузии  $t_d$  для  $D_{sa}$  и  $D_{sb}$  отсутствовали, а зависимости  $D_{sc}^*(t_d)$  и  $D_{se}^*(t_d)$  удовлетворяли режиму полностью ограниченной диффузии.

По мере приближения (понижение температуры) к условиям, способствующим гелеобразованию, растет ширина спектра коэффициентов  $D_{sb}$ , достигая максимума вблизи момента начала процесса гелеобразования. Последний фиксируется по появлению отличных от нуля значений  $p_c$ ,  $p_e$  и уменьшению значения  $p_b$ . Как правило, уменьшение  $p_b$  характеризуется аномальным (даже при дальнейшем понижении температуры) ростом среднего значения  $\bar{D}_{sb}$  и уменьшением ширины спектра. Все это отражает формирование широкого спектра кластеров макромолекул по размерам в условиях, близких к гелеобразованию, и тот факт, что пространственная структура геля формируется, прежде всего, из кластеров максимальных размеров. Это приводит к обрезанию спектра значений  $D_{sb}$  со стороны малых значений и соответствующему росту среднего значения  $\bar{D}_{sb}$  для остающихся в фазе “b” макромолекул. Дополнительная причина роста  $\bar{D}_{sb}$  связана с фактором заузливания этих макромолекул самих на себя и уменьшением, тем самым, их гидродинамического радиуса. Естественно, что при гелеобразовании необходимо учитывать эффект фракционирования по молекулярным массам полимера. Тем не менее, специальные эксперименты показали, что этот фактор недостаточен для объяснения всей совокупности полученных данных.

Величины  $p_{sol} = p_d/(p_b + p_c + p_e)$  и  $p_{gel} = (p_c + p_e)/(p_b + p_c + p_e)$  характеризуют доли золь- и гель-фракций соответственно. Кинетические зависимости  $p_{gel}(t)$  отражают процесс гелеобразования в изотермических условиях и подчиняются уравнению Колмогорова–Авраама

$$p_{gel} = p_{gel}^{\infty} [1 - \exp(-k^n t^n)],$$

где  $p_{gel}^{\infty} = \lim_{t \rightarrow \infty} p_{gel}(t)$ ,  $k$  и  $n$  – константы скорости и ускорения процесса. В большинстве случаев для

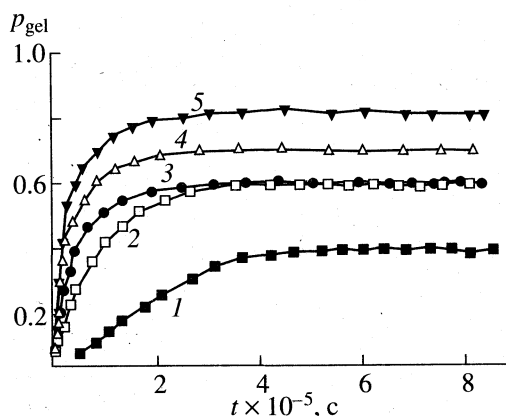


Рис. 4. Зависимости доли  $p_{gel}$  от времени гелеобразования в водных растворах желатинины с  $M_n = 9 \times 10^4$  при концентрациях 5 (1, 2) и 10 мас. % (3–5) и температурах 303 (1, 3), 300 (2, 4) и 265 К (5).

процессов гелеобразования получали  $n \approx 1$ . Величина  $p_{gel}^{\infty}$  сильно зависит от концентрации и молекулярной массы полимера, температуры и т.д., но практически никогда не достигает единицы. Равновесное значение  $p_{gel}^{\infty}$  в изотермических условиях, как правило, достигается относительно быстро. Затем, в течение существенно большего периода времени, в экспериментах наблюдалось уменьшение величин  $D_{sc}^*(t_d)$ , что соответствует уменьшению  $M_{cc}$ . Это свидетельствует о возможности выделения в процессе гелеобразования, по крайней мере, двух этапов: вначале формируется сетка геля из существующих в растворе кластеров макромолекул, а затем без существенного изменения золь–гель-состава происходит упрочение этой сетки (либо за счет образования новых узлов, либо за счет увеличения размеров старых). По разнице величины  $T_{2b}$  и  $T_{2c}$  могут быть высказаны дополнительные суждения о жесткости сетки. Из указанных выше систем наименее “жесткая” сетка формируется в гелях желатина. Это связано с химической внутримолекулярной неоднородностью макромолекул желатина, ограничивающей размер узлов сетки. В заключение отметим, что возможности регистрации в экспериментах диффузионного затухания для фазы “e” в ряде систем ограничены вследствие слишком малых времен релаксации  $T_{2e}$ . Оценки показывают, однако, одинаковый порядок значений  $D_{sc}^*$  и  $D_{se}^*$ . В гелях химической природы фазы “c” и “e”, как правило, не различаются.

На рис. 4 на примере гелей желатина показаны кинетические зависимости  $p_{gel}(t)$ , а на рис. 5 – типичные температурные зависимости  $\bar{D}_{sb}$  и  $p_{gel}$ , имеющие вид гистерезисных кривых. Заметим,

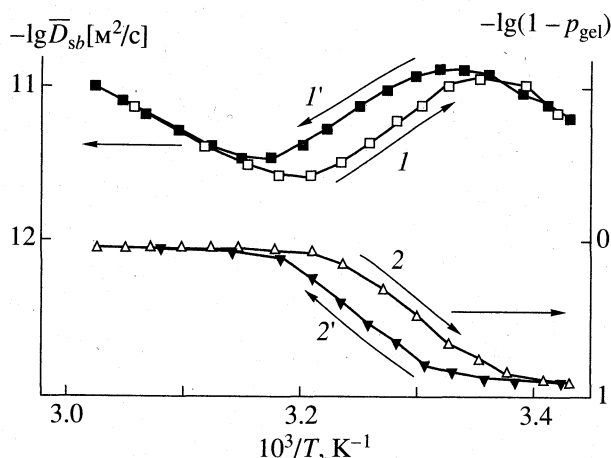


Рис. 5. Температурные зависимости среднего коэффициента самодиффузии  $\bar{D}_{sb}$  (1, 1') и доли "золь"-фракции  $(1 - p_{gel})$  (2, 2') в водном растворе желатина при концентрации 10 мас. %. Кривые 1 и 2 относятся к режимам понижения, а кривые 1' и 2' – повышения температуры выдержки.

что метод ЯМР ИГМП в данном случае является одним из немногих, дающих информацию о структуре геля без его разрушения.

### САМОДИФФУЗИЯ И ФАЗОВОЕ РАССЛОЕНИЕ

На основе исследования систем: полиоксипропилендиол (ПОБД)–вода и ПОБД–гексан, полипропиленгликоль (ППГ)–вода, а также полистирол (ПС)–циклогексан (ЦГ) были получены [13] следующие наиболее характерные результаты.

В общем случае форма диффузионного затухания для системы полимер–растворитель с учетом расслоения на две фазы имеет вид

$$A(g^2, \tau, \tau_1) \approx \sum_j^2 \left\{ p_{aj} \exp\left(-\frac{2\tau}{T_{2aj}} - \frac{\tau_1}{T_{1aj}}\right) \times \right. \\ \times \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_{saj}) + p_{bj} \exp\left(-\frac{2\tau}{T_{2bj}} - \frac{\tau_1}{T_{1bj}}\right) \times \\ \left. \times \int_0^\infty \rho_{wj}(D_{sbj}) \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_{sbj}) dD_{sbj} \right\}. \quad (5)$$

Параметры с индексом "a" относятся к молекулам растворителя, а с индексом "b" – к полимеру. Для последнего учтена возможность наблюдения спектра  $D_{sb}$ , хотя релаксационный вклад макромолекул для упрощения представлен в экспоненциальном виде. Индекс  $j$  характеризует низкоконцентрированную ( $j = 1$ ) и высококонцентрированную ( $j = 2$ ) по полимеру термодинамические фазы.

Для каждой фазы существуют также средние коэффициенты  $\bar{D}_{sbj}$  и параметры ширины распределения  $D_s$ . Характеристики для гомогенного раствора будем обозначать параметрами без индекса. Для относительно простой задачи – определения состава фаз – число одновременно регистрируемых в (5) параметров даже избыточно. Непосредственная информация о составе фаз содержится в значениях  $p_{aj}$  и  $p_{bj}$ . Концентрации компонентов системы в фазах могут быть успешно определены и по значениям коэффициентов самодиффузии  $D_{saj}$  и  $\bar{D}_{sbj}$ . При этом, естественно, используется предварительно полученная информация о температурных и концентрационных зависимостях значений  $D_{sa}$  и  $\bar{D}_{sb}$  в гомогенных растворах.

В ряде систем удается построить полную фазовую диаграмму, исследуя температурную зависимость формы  $A(g^2, \tau, \tau_1)$  только одного образца с фиксированной исходной концентрацией компонентов. При этом в области температур, соответствующих гомогенному раствору, параметры  $p_a$  и  $p_b$  не изменяются, а значения  $D_{sa}$  и  $\bar{D}_{sb}$  характеризуются обычной температурной зависимостью.

В области фазового расслоения температурные зависимости  $D_{sa1}$ ,  $\bar{D}_{sb1}$ ,  $D_{sa2}$  и  $\bar{D}_{sb2}$  испытывают существенные и, как правило, противоположные изменения. Они полностью определяются температурной зависимостью концентрации компонентов в фазах в соответствии с формой фазовой диаграммы, что проявляется также в температурных зависимостях величин  $p_{aj}$  и  $p_{bj}$ .

В изотермических условиях эксперимента область фазового расслоения характеризуется независимостью от исходной концентрации полимера в образце всех значений коэффициентов самодиффузии в (5). При фазовом расслоении могут наблюдаться (например, в системе ПС–ЦГ) значительные изменения во временах ядерной релаксации, что приводит к проблеме корректного определения населенностей фаз.

В процессе исследований были получены также следующие характерные результаты: значения параметров ширины спектра коэффициентов самодиффузии макромолекул всегда максимальны в момент начала фазового расслоения. При этом аномально велики и определенные по вышеупомянутой методике времена усреднения спектра, что вызвано возникновением долгоживущих крупномасштабных флуктуаций концентрации и ассоциатов макромолекул. Температурные зависимости среднего коэффициента самодиффузии  $\bar{D}_{sb}$  в критической области не проявляют, в отличие от вязкости, никаких аномалий. При температурах, близких к температуре расслоения, могут наблюдаться эффекты кинетического

САМОДИФФУЗИЯ  
В ПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ

характера, которые проявляются, прежде всего, в зависимости от времени параметров ширины распределения КСД. На примере исследования системы ПОБД–вода преимущества метода ЯМР ИГМП проявились в возможности уточнения вида фазовой диаграммы и установления причин разброса данных, полученных другими методами.

При температурах, близких к температуре расслоения, могут наблюдаться эффекты кинетического характера, которые проявляются, прежде всего, в зависимости от времени параметров ширины распределения КСД. Таким образом, значительная зависимость КСД макромолекул от концентрации дает возможность исследования процессов фазового расслоения в полимерных системах по характеристикам трансляционной динамики. При этом оказывается важным и то обстоятельство, что, согласно полученным нами данным, состав фаз устанавливается уже на стадии микрорасслоения.

Эффективность методики ЯМР ИГМП особенно ярко проявляется в тех случаях, когда невозможно применение традиционных методов, например, для оптически непрозрачных систем. Так, на примере системы ППГ–вода были исследованы особенности фазового расслоения для случаев, когда раствор был введен в силикагель с радиусом пор от 2.34 до 7 нм и в сетку геля. В качестве последней использовали шитые дивинилбензолом сульфополистирольные смолы (трехмерные сетки), имеющие 1, 2 и 4 сшивки на 100 мономерных звеньев сульфополистирола.

Наиболее характерной особенностью самодиффузии в этих системах в условиях фазового расслоения оказался быстрый обмен между сосуществующими фазами вследствие малости их размеров. Это привело к невозможности наблюдения парциальных значений  $D_s$  для каждой фазы. По этой причине процесс фазового расслоения регистрировался по искажению температурных зависимостей усредненного по фазам значения коэффициента самодиффузии. Возможность такого анализа была подтверждена расчетами. Было обнаружено влияние на температуры фазового расслоения как размеров пор, так и плотности сетки геля. Так, разница температур расслоения системы в силикагеле и обычном растворе оказалась обратно пропорциональна размеру пор. В то же время влияние плотности сетки геля на температуру расслоения неоднозначно, что указывает на существование нескольких конкурирующих факторов: размеры стерических ограничений, различие во взаимодействии каркаса сетки с молекулами ППГ и воды и др.

При рассмотрении поведения среднего КСД жидкости в пористой структуре можно выделить три основных временных режима.

1) Коротковременной режим – когда среднеквадратичные смещения молекул жидкости меньше линейных размеров пор и существенного влияния поверхности пор на измеряемый коэффициент самодиффузии не наблюдается:  $D^* \approx D$ , где  $D$  – коэффициент самодиффузии объемной жидкости.

2) Режим промежуточных времен диффузии, когда среднеквадратичные смещения молекул жидкости сравнимы с размерами пор. В этом режиме эффективный коэффициент  $D^*$  зависит от времени диффузии.

3) Длинновременной режим. Здесь ситуация определяется конкретной структурой пористого пространства.

В случае замкнутых пор в длинновременном режиме возможно наблюдение признака полностью ограниченной диффузии, а именно:  $D^* \propto t^{-1}$ . Из данных этого режима можно извлечь параметры линейных размеров ограничений, используя соотношение Эйнштейна  $\bar{R}_p^2 = 6D(t)t$ .

В случае связанных пор в длинновременном режиме среднеквадратичные смещения молекул жидкости больше размеров пор, и движение жидкости оказывается усредненным по пространству системы. В этом случае для пористых систем со случайной структурой диффузионные затухания, как правило, экспоненциальны и характеризуются эффективным КСД, не зависящим от времени диффузии.

Таким образом, поведение среднего КСД молекул в системе ограничений определяется тремя слагаемыми: КСД чистой жидкости, самим эффектом ограничений и эффектом проницаемости. В работе [6] для корректного разделения указанных эффектов предложены скейлинговые выражения, позволяющие получить информацию о размерах ограничений (характеристике пористой среды) по полному анализу всей зависимости КСД от времени диффузии, включающей все три основных режима.

Для системы связанных пор с пространственной периодичностью ожидаемая форма диффузионных затуханий в длинновременном режиме существенно отличается от экспоненты и характеризуется отчетливо наблюдаемым эффектом “диффузионной” дифракции [14]. Одним из ярких примеров пористой системы с регулярной структурой являются трековые мембраны. В них методом ЯМР ИГМП удается [15] получить информацию о размерах каналов пор и разбросе их по на-

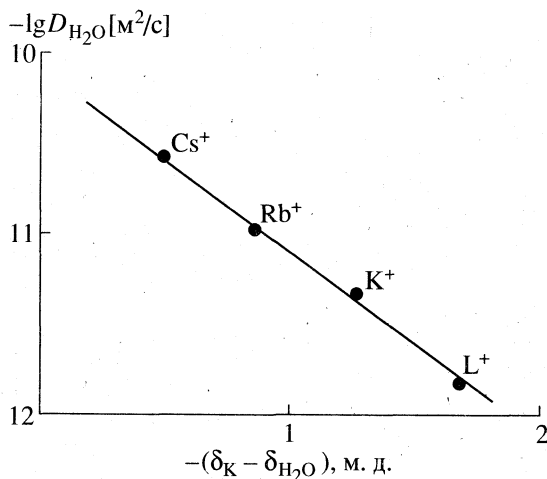


Рис. 6. Коэффициенты самодиффузии и протонные химические сдвиги воды при гидратации ионов Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> в перфторированных сульфокатионитовых мембранах,  $n = 2.5$  [24].

правлениям, наблюдаются эффекты дифракции и молекулярного обмена.

### САМОДИФФУЗИЯ В ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ

Одной из важных и интересных областей применения метода ЯМР ИГМП являются ионообменные мембраны. В этих системах функциональные группы, молекулы воды и подвижные ионы организуют сеть транспортных каналов для избирательного переноса ионов и молекул [16, 17]. Выявление механизмов ионного и молекулярного транспорта – одна из основных научных проблем мембранного разделения. Решение данной проблемы требует установления взаимосвязи между структурой транспортных каналов, степенью взаимодействия диффузанта–функциональная группа и трансляционной подвижностью ионов и молекул [17]. Метод ЯМР ИГМП обладает уникальными возможностями, позволяющими проводить исследования такого рода. С помощью этого метода можно изучать процессы самодиффузии в пространственных масштабах от  $10^{-7}$  до  $10^{-3}$  м (что особенно важно в случае ограниченной диффузии, так как имеется возможность установить корреляцию между структурой мембраны и трансляционной подвижностью диффузанта) [18–21].

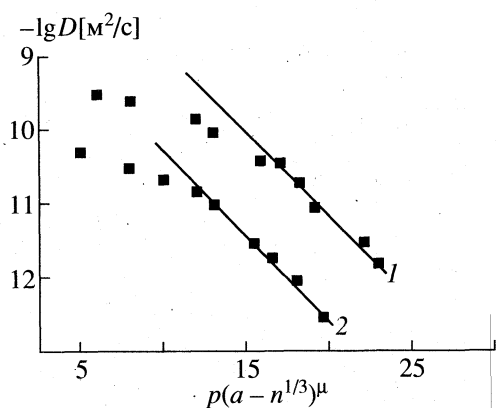
Влияние геометрии транспортных каналов на самодиффузию наиболее ярко проявляется при сопоставлении перфторированных сульфокатионитовых мембран (ПСМ) и ионообменников на основе стирола с дивинилбензолом (МК-40, КУ-2). В перфторированных мембранах транспортные каналы занимают около четверти объема и имеют довольно регулярную структуру (ши-

рина канала ~5 нм) [16]. По этой причине перенос диффузанта складывается из множества трансляционных перескоков частиц между сульфогруппами, происходящих с близкими частотами [22, 23]. В отличие от ПСМ, в МК-40 и КУ-2 сульфогруппы образуют сеть последовательно соединенных кластеров и каналов. Основная доля сульфогрупп, а следовательно, катионов металлов и молекул воды находится в кластерах, где катионы и молекулы воды имеют высокую подвижность. Каналы образованы одиночными сульфогруппами, а подвижность ионов и молекул воды в каналах значительно ниже, чем в кластерах [17–19]. При этом лимитирующей стадией диффузионного транспорта ионов и молекул является перенос частиц в межкластерном канале.

Регулярность в расположении функциональных групп в ПСМ по сравнению с КУ-2 и МК приводит к тому, что селективность и транспортные свойства ПСМ существенно лучше, чем КУ-2 и МК. Очевидно, это обусловлено тем, что именно благодаря такой регулярности в перфторированных мембранах могут быть контролируемым образом реализованы остальные факторы избирательного диффузионного переноса, к которым, прежде всего, следует отнести взаимодействие диффузанта–функциональная группа.

Определяющую роль в таком взаимодействии играют процессы гидратации (сольватации). Было установлено, что молекулы воды преимущественно взаимодействуют с катионами металлов, которые разрушают сетку водородных связей между молекулами воды и структурируют воду. Индивидуальность иона металла в структурировании воды в канале проявляется наиболее ярко при  $n < h_0$ , где  $n$  – количество молекул воды, входящих на ионную пару сульфогруппа–катион,  $h_0$  – максимальное число гидратации катиона [24]. В этих условиях катион металла непосредственно связан с сульфогруппой и образуется контактная ионная пара. Это обстоятельство приводит к следующим особенностям процесса самодиффузии воды и ионов в мембранах при низких влагосодержаниях.

Трансляционная подвижность воды уменьшается по мере роста гидратирующей способности катиона, как это следует из рис. 6. На этом рисунке сопоставлены коэффициенты самодиффузии и протонные химические сдвиги воды; химические сдвиги характеризуют взаимодействие катион–вода [24]. Важно отметить, что эти данные получены при одних и тех же  $n = 2.5$ , что меньше значения  $h_0$ , которое минимально для иона Cs<sup>+</sup> ( $h_0 = 3.0$  [24]). Кроме этого, при фиксированных значениях  $n$  геометрические размеры каналов примерно одинаковы для разных ионных форм мембран. Все это позволяет нам достаточно корректно выявить



**Рис. 7.** Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) зависимости коэффициентов самодиффузии молекул воды (кривая 1) и ионов  ${}^7\text{Li}^+$  (кривая 2) от влагосодержания  $n$  в  $\text{Li}^+$ -форме ПСМ с обменной емкостью 0.97 мг-экв/мл. Расчет по (6) при значениях параметров  $p = 9.3$ ,  $a = 3.3$ ,  $\mu = 1.1$  [25].

сутствует. Другой причиной сохранения высокой подвижности воды при температуре ниже  $0^\circ\text{C}$  могут быть стерические препятствия для создания структуры льда вследствие малой ширины транспортных каналов [27]. Таким образом, в области  $n \leq h_0$  основной вклад в диффузионный перенос дает энтропийная составляющая, для которой на основании представленной теории протекания было получено следующее выражение:

$$D = D_0 \exp(p(a - n^{1/3})^\mu), \quad (6)$$

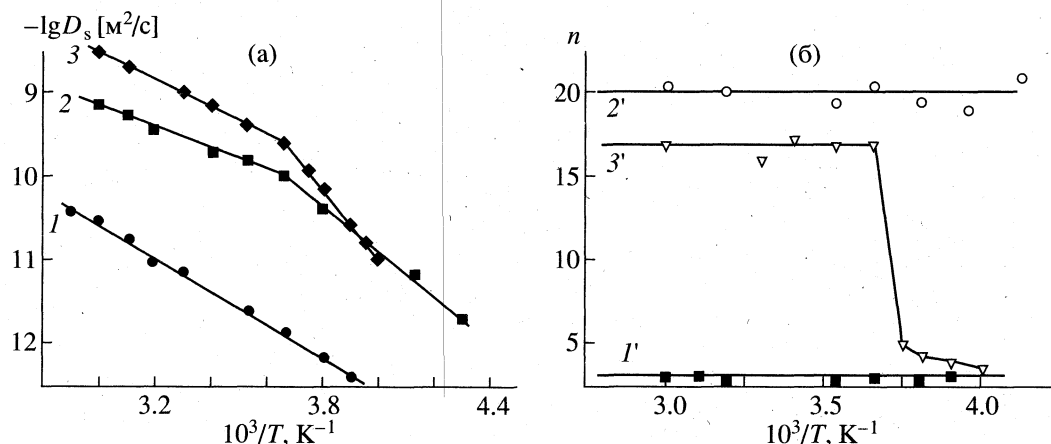
где  $p$  и  $\mu$  характеризуют вероятность перескока молекул воды и ионов между смежными функциональными группами, а параметр  $a$  определяет плотность упаковки молекул воды в гидратной оболочке противоиона [16]. Как видно и рис. 7, соотношение (6) хорошо описывает зависимость от влагосодержания коэффициентов самодиффузии воды и ионов  $\text{Li}^+$  в  $\text{Li}^+$ -форме ПСМ. Перкаляционная модель позволяет также предсказать изменение коэффициентов самодиффузии при варьировании структуры транспортных каналов в процессе синтеза мембран. Так, увеличение концентрации сульфогрупп в ПСМ сопровождалось резким возрастанием коэффициентов самодиффузии воды, к тому же результату приводило введение дополнительных центров гидратации в виде амидных групп в моносulfосодержащих ароматических полиамидах ПА-1 [28]. В обоих случаях уменьшалось расстояние между смежными функциональными группами и увеличивалась вероятность трансляционного перескока молекул от группы к группе, что сопровождалось ростом коэффициента самодиффузии.

Увеличение влагосодержания мембран приводило к образованию следующих гидратных оболочек ионов и соответственно к разрыву кон-

влияние взаимодействия вода-катион на самодиффузию воды.

Трансляционные перемещения воды и ионов скоррелированы между собой. Так, например, при уменьшении влагосодержания коэффициенты самодиффузии ионов  $\text{Li}^+$  и воды сближаются и их зависимости от  $n$  носят одинаковый характер (рис. 7) [25], а коэффициенты самодиффузии ионов  $\text{F}^-$  и молекул воды в анионообменных мембранах практически совпадают [26].

Для воды в ионных каналах мембран при  $n < h_0$  характерно также отсутствие фазового перехода в области  $0^\circ\text{C}$  – кривая 1 на рис. 8 [22, 23]. Очевидно, что в данных условиях водородные связи между молекулами воды разрушены настолько, что возможность создать дальний порядок для них от-



**Рис. 8.** Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии воды (кривые 1–3) и количества подвижной воды (кривые 1'–3'): 1, 1' и 2, 2' –  $\text{Li}^+$ -форма перфторированных сульфокатионитовых мембран при  $n = 3$  и  $n = 20$  соответственно; 3, 3' –  $\text{Na}^+$ -форма макропористого катионита КУ-23.



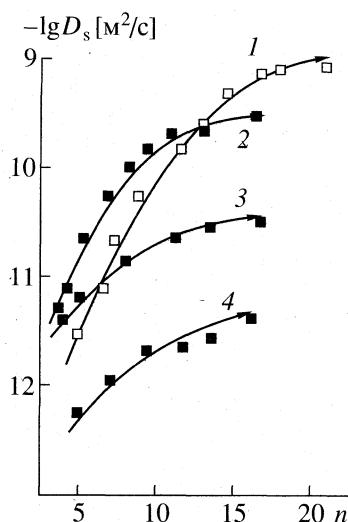


Рис. 9. Зависимости от содержания диффузанта  $n$  коэффициентов самодиффузии воды и предельных одноатомных спиртов в перфторированной сульфокатионитовой мембране в  $\text{Li}^+$ -форме: 1 –  $\text{H}_2\text{O}$ , 2 –  $\text{MeOH}$ , 3 –  $\text{EtOH}$ , 4 –  $\text{PrOH}$ .

тактных ионных пар. В этом случае самодиффузия воды и ионов в мембранах была во многом аналогична их самодиффузии в водных растворах электролитов.

Представляется интересным рассмотреть самодиффузию воды в мембранах различного типа в областях температур выше и ниже  $0^\circ\text{C}$  при  $n \geq h_0$ . Здесь возможны две ситуации. Первая – вода по-прежнему является связанной и доля подвижной воды не изменяется при переходе через  $0^\circ\text{C}$ , однако ниже  $0^\circ\text{C}$  вода находится в более ассоциированном состоянии и энергия активации самодиффузии воды выше, чем в области положительных температур – кривые 2, 2' на рис. 8 [22]. Вторая ситуация характерна, прежде всего, для систем с неоднородной структурой транспортных каналов, типичный пример представлен кривыми 3 и 3' на рис. 8, изображающими соответственно температурные зависимости коэффициентов самодиффузии и количества подвижной воды в макропористом сульфокатионите КУ-23 [18, 19]. Очевидно, что при понижении температуры основная часть воды, расположенной в макропорах, замерзает, а вода, находящаяся в узких ионогенных каналах, сохраняет высокую подвижность при низких температурах, и ее самодиффузия характеризуется большой энергией активации. Таким образом, анализ температурных зависимостей коэффициентов самодиффузии и интенсивности сигнала спинового эха (пропорциональной количеству подвижных молекул воды) весьма полезен. Заметим, что метод ЯМР ИГМП удачно дополняет калориметрические методы. Так, например, с помощью метода ДСК наблюдали переход в области  $0^\circ\text{C}$  не только

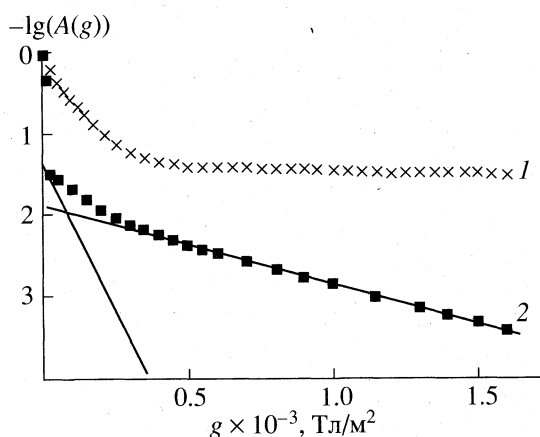
во втором, но и в первом случае, когда, по данным ЯМР, вся вода оставалась подвижной ниже  $0^\circ\text{C}$ .

В связи с важностью процессов разделения водно-органических смесей на мембранах с катионообменными группами представляет интерес рассмотреть самодиффузию органических молекул в мембранах. На рис. 9 приведены зависимости коэффициентов самодиффузии воды, метанола, этанола и пропанола от содержания данных диффузанта в ПСМ. Видно, что эти зависимости имеют одинаковый характер. Было установлено, что самодиффузия спиртов в ионогенных каналах во многом аналогична самодиффузии воды, однако, в отличие от воды, молекулы спирта могут внедряться в гидрофобную часть матрицы. В области больших  $n$  коэффициенты самодиффузии уменьшаются в ряду вода, метанол, этанол, пропанол, бутанол в той же последовательности, что и коэффициенты самодиффузии объемных жидкостей. При малых  $n$  трансляционная подвижность метанола и этанола больше по сравнению с водой – рис. 9 [29]. Таким образом, как и в случае разделения ионов, варьируя  $n$ , можно регулировать степень разделения вода–органическая фракция.

Установленные закономерности характерны для широкого класса мембран и сорбентов. В частности, нами исследовались перфторированные сульфокарбоксилсодержащие мембраны, ионообменные смолы на стиролдивинилбензольной основе КУ-2, КУ-23, АВ-17 и мембраны МК; пленки ароматических моно- (ПА-1) и бисульфоксодержащих (ПА-2) полиамидов [17, 28]; пленки пространственно сшитых полиакриловых кислот [30]; ацетатцеллюлозные мембраны [27]. Эти системы различаются морфологией транспортных путей и химической природой функциональных групп, включенных в каналы.

Особенностью перечисленных систем является то обстоятельство, что в них невозможно независимо изменять структуру транспортных каналов и степень взаимодействия диффузанта–полимерная матрица, что существенно затрудняет интерпретацию эксперимента. Для более глубокого понимания природы взаимосвязи структура–взаимодействие–самодиффузия необходимы исследования модельных объектов. Такими объектами могут стать трековые мембраны или ядерные фильтры, имеющие ориентированные поры заданного параметра, который варьируется от 10 нм до 1 мкм. Эти мембраны могут быть модифицированы различными физико-химическими способами с целью изменения взаимодействия диффузанта–поровая поверхность, при неизменной структуре пор [31].

Еще одно достоинство ЯМР ИГМП заключено в возможности измерять парциальные коэффициенты самодиффузии и растворимости диффундирующих компонентов жидких смесей в гетерогенных мембранных системах [17, 30]. В качестве



**Рис. 10.** Зависимости амплитуды сигнала спигового эха от  $g$  ( $1 - \delta = 0.1$  мс,  $2 - \delta = 0.5$  мс) для композитной мембраны ПАК + ПСФ, уравновешенной с водно-этанольной смесью при  $70^\circ\text{C}$  (80% EtOH),  $A/\text{ПАК} = 0.05$ . Для пленки ПАК:  $\rho_{\text{EtOH}} = 0.013$ ,  $D_{\text{EtOH}} = 1.6 \times 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с;  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.04$ ,  $D_{\text{H}_2\text{O}} = 1.8 \times 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с.

примера на рис. 10 представлена зависимость амплитуды сигнала спигового эха от величины градиента магнитного поля  $A(g)$  для композитной мембраны на основе полиакриловой кислоты (ПАК), нанесенной на полисульфоновую подложку (ПСФ); мембрана была уравновешена с водно-этанольной смесью [30]. Как видно из этого рисунка, варьируя длительность градиентного импульса  $\delta$ , можно определять относительные доли и коэффициенты самодиффузии компонентов водно-этанольных смесей как в пленке ПАК, так и в ультрапористой подложке ПСФ. Исходя из этих значений, были определены факторы разделения водно-этанольных смесей для мембран различного типа [17].

Из таблицы видно, что наибольшими факторами разделения обладают пленки пространственно сшитых бисульфосодержащих ароматичес-

Коэффициенты самодиффузии компонентов водно-этанольных смесей в ПСМ, пленках ПА-1, ПА-2, ПАК + ПСФ и факторы разделения  $\alpha_s$ ,  $\alpha_m$ ,  $\alpha$  при  $50^\circ\text{C}$

Матрица	$D_s^{\text{H}_2\text{O}} \times 10^{10}, \text{м}^2/\text{с}$	$D_s^{\text{EtOH}} \times 10^{10}, \text{м}^2/\text{с}$	$\alpha_s$	$\alpha_m$	$\alpha$
ПСМ	6	1.5	12	4	48
ПА-1	0.6	0.15	15	4	60
ПА-2	40	0.1	25	400	10000
ПАК + ПСФ	1.3	0.026	16	50	800

Примечание. Факторы разделения:

$$\alpha_s = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_m [\text{EtOH}]_p}{[\text{H}_2\text{O}]_p [\text{EtOH}]_m}, \alpha_m = D_s^{\text{H}_2\text{O}} / D_s^{\text{EtOH}}, \alpha = \alpha_s \alpha_m.$$

ких полиамидов ПА-2 и композитные мембраны ПАК + ПСФ, в то время как в перфторированных сульфокатионитовых мембранах ПСМ и в пленках моносульфосодержащих ароматических полиамидов факторы разделения на порядок ниже. Этот факт обусловлен тем обстоятельством, что в ПА-2 и ПАК + ПСФ образуются два типа транспортных каналов для преимущественного переноса водного и органического компонентов соответственно, а в ПСМ и ПА-1 перенос воды и этанола осуществляется в одном и том же ионном канале [17, 30].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32668а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Steiskal E.D., Tanner J.E. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 1. P. 288.
2. Maklakov A.I., Skirda V.D., Fatkullin N.F. // Encycl. of Fluid Mechanics. 1990. Chap. 22. P. 705.
3. Karger J. // Ann. Physik. 1969. V. 24. № 1/2. P. 1.
4. Скурда В.Д., Севрюгин В.А., Маклаков А.И. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. Т. 3. С. 1499.
5. Севрюгин В.А., Скурда В.Д., Скурда М.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 873.
6. Valiullin R.R., Skirda V.D., Stapf S., Kimmich R. // Phys. Rev. E. 1997. V. 55. № 3. P. 2664.
7. Dvoyashkin N.K., Skirda V.D., Maklakov A.I. et al. // Appl. Magn. Reson. 1991. V. 2. P. 83.
8. De Gennes P.-G. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 4. P. 587.
9. Skirda V.D., Sundukov V.I., Maklakov A.I. et al. // Polymer. 1988. V. 29. № 7. P. 1294.
10. Belousova M.V., Skirda V.D., Zgadzai O.E. et al. // Acta Polymerica. 1985. № 10. P. 557.
11. Skirda V.D., Doroginikij M.M., Sundukov V.I. et al. // Macromol. Chem. Rapid. Commun. 1988. № 9. P. 603.
12. Золотухин М.Г., Скурда В.Д., Сундуков В.И. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29 Б. № 5. С. 378.
13. Хакимов А.М., Маклаков А.И., Скурда В.Д. // Там же. 1991. Т. 32 Б. № 9. С. 532.
14. Callaghan P.T. // Magn. Reson. Imaging. 1996. V. 14. № 7/8. P. 701.
15. Васина Е.Н., Скурда В.Д., Волков В.И. и др. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2.
16. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 238 с.
17. Волков В.И. Избирательный ионный и молекулярный транспорт в ионообменных мембранах по данным магнитного резонанса: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1994.
18. Салдадзе Г.К., Волков В.И., Тагирова Р.И. и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 4. С. 773.
19. Салдадзе Г.К., Тагирова Р.И., Волков В.И. и др. // Там же. 1993. Т. 67. № 9. С. 1818.

20. Салдадзе Г.К., Тагирова Р.И., Волков В.И. и др. // Там же. 1993. Т. 67. № 9. С. 1941.
21. Волков В.И., Корочкова С.А., Салдадзе Г.К. и др. Структура и динамика молекулярных систем. Ч. 2. Йошкар-Ола; Казань, М., 1996. С. 166.
22. Волков В.И., Нестеров И.А., Тимашев С.Ф. и др. // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 1. С. 128.
23. Волков В.И., Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 69.
24. Волков В.И., Сидоренкова Е.А., Тимашев С.Ф. и др. // Там же. 1993. Т. 67. № 5. С. 1014.
25. Нестеров И.А. Особенности диффузионной подвижности молекул воды и ионов  $\text{Li}^+$  в перфторированных сульфокатионитовых мембранах по данным импульсных методов ЯМР: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1996.
26. Волков В.И., Попков Ю.М., Тимашев С.Ф. и др. Структура и динамика молекулярных систем. Ч. 2. Йошкар-Ола; Казань; М., 1998.
27. Volkov V.I., Korotchkova S.A., Nesterov I.A. et al. // J. Membr. Sci. 1996. V. 110. P. 1.
28. Волков В.И., Корочкова С.А., Кириш Ю.Э. и др. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 7. С. 1310.
29. Волков В.И., Корочкова С.А., Тимашев С.Ф. // Там же. 1995. Т. 69. № 6. С. 1124.
30. Volkov V.I., Korotchkova S.A., Ohya H. et al. // J. Membr. Sci. 1995. V. 100. P. 273.
31. Mchedlishvili B.V., Beryozkin V.V., Oleinikov V.A. et al. // Ibid. 1993. V. 79. P. 285.

УДК 543.272

## РАДИОАКТИВНЫЕ АЭРОЗОЛИ ЧЕРНОБЫЛЬСКОГО ГЕНЕЗИСА

© 1999 г. А. К. Будыка, Б. И. Огородников

Государственный научный центр Российской Федерации

"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

Приведены результаты 12-летнего изучения физико-химических свойств радиоактивных аэрозолей, образовавшихся вследствие Чернобыльской аварии 1986 г.: 1) концентраций и радионуклидного состава аэрозолей–продуктов аварии; 2) дисперсности радиоактивных аэрозолей; 3) соотношения аэрозоль–газ для радионуклидов, имеющих газообразную фракцию; 4) характеристик “горячих” аэрозольных частиц. Описаны некоторые параметры аэрозолей, образующихся при пожарах на загрязненных радионуклидами территориях. Определены направления дальнейших исследований радиоактивных аэрозолей.

Чернобыльская авария, произошедшая 26 апреля 1986 г., стала одной из крупнейших техногенных катастроф.

Образованные при тепловом взрыве и последующем горении графитовой кладки IV блока радиоактивные аэрозоли и газообразные продукты аварии загрязнили огромные территории России, Украины, Белоруссии и других стран. Через несколько месяцев после аварии, особенно после возведения защитного сооружения над развалом аварийного реактора (объект “Укрытие”), значения концентраций радионуклидов в воздухе в большинстве мест 30-км зоны вокруг аварийного блока уже не превышали предельно допустимых для профессионалов (ДКА), и в дальнейшем происходило их устойчивое снижение.

Однако в результате техногенного пыления (дорожные и строительные работы, ликвидация временных “могильников” радиоактивных отходов и т.д.) локальные содержания радиоактивных веществ в воздухе порой бывают очень высокими. В почве, а следовательно, и в воздухе ближней зоны имеются высокоактивные частицы. Их структура и свойства существенны для дозиметрии внутреннего облучения. Летние пожары 1992 года в 30-км зоне ЧАЭС заставили обратить внимание на изучение механизмов образования, трансформации и переноса радиоактивных аэрозолей и газов в процессе горения лесов и торфяников. На перераспределение радиоактивных загрязнений влияют также сильные ветры и пыльные бури. Не следует также забывать, что 30-км зона представляет собой уникальный полигон для совершенствования методик исследования загрязненности окружающей среды, в частности, радиоактивных аэрозолей.

В данной работе изложены основные результаты, полученные сотрудниками ГНЦ РФ “НИФХИ им. Л.Я. Карпова”, в ходе 12-летнего исследования газо-аэрозольных продуктов Чернобыльской аварии в ближней и дальней зонах.

## ПРЕДМЕТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Контроль состояния воздушного бассейна непосредственно около аварийного блока, в ближней и дальней зонах осуществляли, используя как собственные, так и общепринятые методики исследования радиоактивных газов и аэрозолей.

Исследованию подлежали: 1) концентрация и радионуклидный состав аэрозолей–продуктов аварии; 2) дисперсность радиоактивных аэрозолей (распределение частиц по размерам); 3) соотношение аэрозоль–газ для радионуклидов, имеющих газообразную фракцию; 4) характеристики высокоактивных (“горячих”) аэрозольных частиц.

Пробы в первые недели после аварии отбирали в следующих местах:

- непосредственно над аварийным блоком (с использованием фильтровальной гондолы, размещенной на самолете-лаборатории Ан-24РР [1, 2]), – в первые дни после аварии;
- над развалом реактора (с помощью специального устройства, перемещающегося по тросу [3]), – в августе–сентябре 1986 г.;
- на промплощадке и в производственных помещениях ЧАЭС (с помощью переносных пробоотборников типа “Шмель”);
- в территории 30-км зоны (используя переносные и стационарные пробоотборные устройства);
- в дальней зоне (в Атлантическом океане использовалась корабельная пробоотборная установка большой производительности, размещенная на исследовательском судне [4], а на территории Литвы – стационарные установки Института физики [5]).

Впоследствии в 30-км зоне ЧАЭС была развернута сеть стационарных пробоотборных устройств автоматической системы контроля радиационной обстановки (АСКРО), которая, наряду с аспирационными установками (АУ), расположен-

ными в радиусе 3 км от ЧАЭС, широко использовалась при проведении наших исследований, начиная с 1987 г. Кроме того, в 30-км зоне были размещены безаспирационные пробоотборники ПБ-1 [6] и изокинетические устройства ИПА [7]. С их помощью были получены данные по концентрациям радионуклидов в точках, не обеспеченных энергопитанием.

Пробы отбирали на фильтры типа ФП [8] или на пакеты, состоящие из волокнистых фильтров, на которых оседали аэрозоли, и сорбционно-фильтрующих материалов, улавливавших газообразные вещества.

Концентрацию радиоактивных аэрозолей определяли как отношение активности отобранной пробы к объему прокачанного через фильтр воздуха.

Активность гамма-излучающих радионуклидов измеряли на полупроводниковых детекторах, а изотопы Sr и Pu предварительно выделяли радиохимическими методами и затем измеряли их активность на прецизионных радиометрических установках.

Распределение аэрозольных частиц по размерам (дисперсность) вычисляли, исходя из активности радионуклидов, уловленных последовательно установленными фильтрами с различными структурными характеристиками.

В общем виде задача восстановления функции распределения частиц по долям задержанного вещества на каждом из фильтров является некорректной. Однако при наличии априорной информации о типе распределения восстановление спектра размеров сводится к нелинейной регрессионной задаче, т.е. к поиску параметров наперед заданного распределения [9].

Известно, что размеры большинства естественных и искусственных радиоактивных аэрозолей хорошо аппроксимируются логарифмически нормальным распределением (ЛНР), плотность которого равна

$$f(d) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \ln \sigma d} \exp \left\{ -\frac{(\ln d - \ln d_0)^2}{2 \ln^2 \sigma} \right\}, \quad (1)$$

где  $d$  – диаметр частиц, а  $d_0$  и  $\sigma$  – параметры ЛНР (активный медианный аэродинамический диаметр (АМАД) и стандартное геометрическое отклонение). Таким образом, если предположить, что размеры аэрозольных частиц подчинены ЛНР, задача сводится к определению параметров ЛНР из системы уравнений

$$N_i = \int_0^{\infty} f(d) \varepsilon_i(d) dd, \quad i = 1, \dots, m, \quad (2)$$

где  $N_i$  – доля активности, уловленная  $i$ -м фильтром и определяемая из эксперимента, а  $\varepsilon_i(d)$  – эффективность  $i$ -го фильтра с учетом задержки вещества предыдущими  $i-1$  фильтрами.

Плотность ЛНР имеет два параметра. Следовательно, для их нахождения достаточно трех фильтров, причем третий должен быть высокоэффективным (улавливать практически все аэрозольные частицы). Он предназначен для расчета количеств веществ (выраженных в долях или процентах), уловленных первым и вторым фильтрами.

Задача (2) решается путем минимизации функционала

$$Q = \left[ \sum_{i=1}^3 \left( N_i - \int_0^{\infty} f(d) \varepsilon_i(d) dd \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (3)$$

Для этого используется метод симплекса Нелдера–Мида, алгоритм которого представлен в работе [10]. Подробное изложение метода многослойных фильтров приведено в [11].

Соотношение аэрозоль–газ находили, используя пакеты сорбционно-фильтрующих материалов (СФМ) [12], которые изготавливают на базе волокнистых фильтрующих материалов ФПП-70 с сопротивлением воздушному потоку 2...5 Па (при скорости 1 см/с). Во внутренние слои материала по специальной технологии вводят мелкозернистые сорбенты, предназначенные для улавливания газовых форм химических элементов и их соединений. Так, для улавливания радиоактивного йода применяют активированный уголь, импрегнированный азотокислым серебром. Высокая кинетика сорбции газообразных компонентов обеспечивается за счет разветвленной поверхности частиц угля, осажженных на полимерных волокнах. По сравнению с традиционными применяемыми для аналогичных целей аналитическими сорбционными колонками, СФМ обладают неоспоримыми преимуществами, а именно:

- низким аэродинамическим сопротивлением (не более 50 (Па с)/см);
- эластичностью, позволяющей компактно разворачивать большую поверхность фильтрации;
- возможностью использования штатных средств отбора аэрозолей;
- возможностью прессования в компактные таблетки после отбора проб, и как следствие – существенно упрощенной методикой измерения активности.

После аэрозольного аналитического фильтра размещают СФМ. По измеренным на них активностям находят соотношение аэрозоль–газ.

Газообразные формы радиоактивного йода, как правило, обнаруживают в двух основных фор-

мах. Из экспериментов, изложенных в [13], известно, что коэффициент сорбции  $\beta_s > 1$  характерен для молекулярного иода ( $I_2$ ). Значения  $\beta_s < 0.5$  свидетельствуют о наличии иода в так называемой трудносорбируемой форме. В частности, есть основания полагать, что одной из трудносорбируемых форм радиоиода является метилиодид  $CH_3I$  [14, 15].

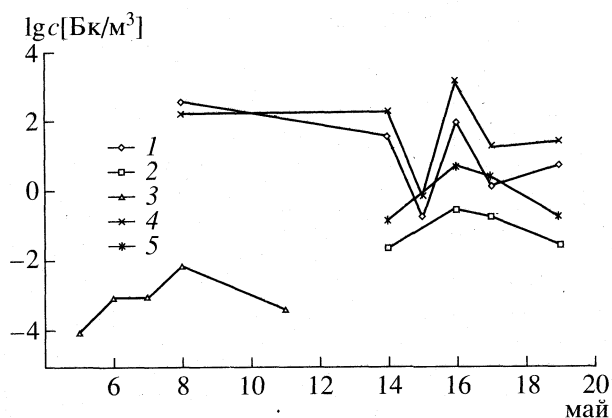
Если после аэрозольного фильтрующего слоя расположить пакет из нескольких (3–4) СФМ, то по наклону кривой изменения активности радиоиода, измеренной в последовательных слоях, можно судить о коэффициентах сорбции  $\beta_s$  и, следовательно, о превалировании той или иной его химической формы.

*Характеристики высокоактивных аэрозольных частиц* получали на основе автордиографии препаратов, приготовленных из волоконистых фильтров для улавливания аэрозолей. Их налагали на чистые стеклянные пластинки и обрабатывали дихлорэтаном или уксусом. При этом фильтры растворялись и после высыхания превращались в прозрачные пленки, в которых оставались нерастворенными уловленные частицы. Препараты приводили в контакт с фотопластинками типа МР и экспонировали 17 дней. Чтобы найти активность частиц, фотопластинки отделяли от препаратов и дополнительно экспонировали с эталонным источником  $^{137}Cs$ . Полученные фотоотпечатки анализировали с помощью оптического микроскопа.

Определению подлежали концентрация высокоактивных частиц ( $Bk/m^3$ ), счетная концентрация ( $m^{-3}$ ), средняя активность частиц, доля и активность частиц, содержащих альфа-излучатели.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**1) Концентрация, дисперсность радиоактивных аэрозолей и газообразные формы радиоиода в начальный период аварии.** Концентрация радиоактивных аэрозолей над атомной станцией варьировала в широком диапазоне значений, а радионуклидный состав был нестабильным. Это было связано с крайне сложными, нестационарными процессами, протекающими в развале реактора. Например, в промежутке с 8 по 19 мая 1986 г. концентрации радионуклидов изменялись в пределах трех порядков, при этом коэффициенты корреляции для некоторых пар радионуклидов были различны. Такую же нестабильность концентрации и радионуклидного состава аэрозолей фиксировали на значительном удалении от ЧАЭС. На рис. 1 представлены концентрации аэрозолей  $^{137}Cs$  и  $^{144}Ce$ , измеренные в мае 1986 г. непосредственно над аварийным блоком, в северных регионах России и в Атлантическом океане. Нестабильная метеобстановка приводила к еще большему разбросу в значениях концентрации аэрозолей



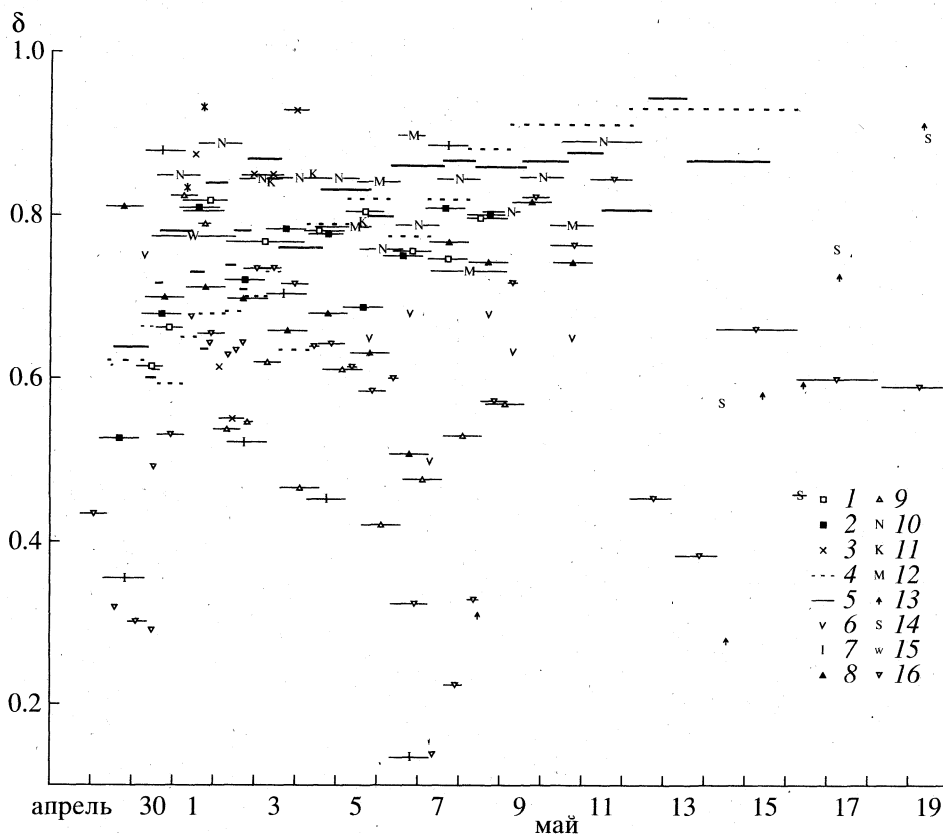
**Рис. 1.** Концентрация радиоактивных аэрозолей–продуктов аварии Чернобыльской АЭС в мае 1986 г. Экспериментальные точки для  $^{137}Cs$ : 1 – над развалом IV блока, 2 – в северных регионах России, 3 – в Атлантическом океане; для  $^{144}Ce$ : 4 – над развалом IV блока, 5 – в северных регионах России.

розолей в отдаленных регионах, о чем свидетельствуют данные, приведенные в [16, 17].

Отбор проб на пакет из трех фильтров позволял найти размеры аэрозольных частиц. В частности, установлено, что в мае 1986 г. из разрушенного реактора вылетали субмикронные частицы. Тугоплавкие изотопы или их соединения (цирконий, ниобий, лантан, церий) обнаруживали на частицах с АМАД = 0.7 мкм при  $\sigma = 1.7 \pm 0.1$ . Легколетучие радионуклиды или имеющие газообразные соединения (рутений, теллур, иод) были связаны с существенно меньшими носителями с АМАД = 0.4  $\pm$  0.1 мкм и  $\sigma = 2.4 \pm 0.1$  [18]. Полученные данные совпадают, в частности, с результатами определения размеров частиц радиоиода (АМАД = 0.33 мкм) в Финляндии [19], а также в Западной Европе и Японии [20–22].

При чернобыльской аварии радиоид распространился по всему Северному полушарию. В странах Европы его начали детектировать уже на 3–5 сутки после взрыва реактора. Перенос радиоактивных веществ происходил с восточными и северо-восточными ветрами в нижней и средней тропосфере. Одновременно продукты аварии с западными ветрами распространялись преимущественно в верхней тропосфере и нижней стратосфере. Через 10 дней радиоид был зафиксирован в Японии, еще двумя сутками позже – в западной части США.

В ряде стран удалось определить концентрации радиоиода в аэрозольной и газообразной формах. Данные, представленные на рис. 2, свидетельствуют, что на протяжении 15 дней после аварии в Финляндии [23], Чехословакии [24], Венгрии [25], Германии [23, 26], Литве [27] доля иода-131 в газообразной форме достигала 50–90%. Еще больше (73–90%) его было на маршруте движения исследу-



**Рис. 2.** Доля  $^{131}\text{I}$  в газообразной фазе в атмосферном воздухе ( $\delta$ ) различных пунктов Европы в апреле–мае 1986 г. Длина “усов” соответствует периоду пробоотбора. “Усы” отсутствуют при отборах менее 4 ч. Обозначения: 1 – Прага, Чехия; 2 – Реж, Чехия; 3 – Дармштадт, Германия; 4 – Нойхерберг (Институт радиационной защиты), Германия; 5 – Нойхерберг (Институт радиационной гигиены); 6 – Вильнюс, Литва; 7 – Братислава, Словакия; 8 – Будапешт, Венгрия; 9 – Пакш, Венгрия; 10 – Нурмиярви, Финляндия; 11 – Конала, Финляндия; 12 – научное судно СССР на маршруте из Атлантики в Ленинград; 13 – Припять (над развалом IV блока ЧАЭС), Украина; 14 – Белоруссия, Россия, Украина (отбор с самолета); 15 – Студсвик, Швеция; 16 – Варшава, Польша.

довательского судна из Атлантического океана в Ленинград [1]. В Японии радиоидод на 58–85% был представлен газообразной формой [28]. В западных штатах США отмечен наибольший диапазон соотношений аэрозоль–газ для  $^{131}\text{I}$  (16–90% в газообразной форме) [29].

Во второй половине мая 1986 г. средства пробоотбора в европейских странах уже не позволяли отдельно детектировать физико-химические формы радиоиода (период полураспада  $^{131}\text{I}$  равен 8 дням). Однако с помощью СФМ, размещенных в гондолах самолета, мониторинг продолжался [4]. Если 8 и 14 мая иод над развалом реактора фиксировали преимущественно в аэрозолях и молекулярном компоненте, то в последующие дни в газообразной форме в значительных количествах появились и органические компоненты. В целом доля газообразной формы  $^{131}\text{I}$  с 8 по 19 мая возросла с 30 до 90%.

Распределение между аэрозольной, молекулярной и органической формами иода-131 наиболее полно представлено в [27], поскольку в работе использовали как СФМ, так и сорбционные ко-

лонки. Установлено, что с 29 апреля по 10 мая 1986 г. на аэрозолях в среднем находилось 35% активности, 15% составлял молекулярный иод и около 50% – органические компоненты. Измерения в Нойхерберге (Германия) показали, что в первые дни прохождения облака это соотношение равнялось 40 : 35 : 25. Затем оно изменилось: на аэрозольный иод приходилось 23%, на молекулярный – 27% всей активности. По мнению авторов [26], это являлось следствием выпадения дождей. На наш взгляд, на изменение соотношения могли влиять также и процессы в развале IV блока, приводившие к поступлению из Чернобыля продуктов аварии с иными физико-химическими характеристиками.

Таким образом, доля газообразного радиоиода существенно изменялась во времени и пространстве, но практически всегда была более 0.5, доходя иногда до 0.9. На рис. 2 представлены данные о соотношении между газообразной и аэрозольной долями  $^{131}\text{I}$ , полученные как нами, так и исследователями различных стран.



Используя эти данные, мы показали, что участники ликвидации последствий аварии, использовавшие противоаэрозольные респираторы, подвергались внутреннему облучению за счет свободного прохождения газообразных продуктов иода, рутения и теллура в дыхательный тракт. Была рассчитана поправка  $\lambda$  к дозовому коэффициенту внутреннего облучения  $B_{in}$  (рис. 3) [30]. Таким образом, доза за счет ингаляционного поступления  $^{131}\text{I}$  могла превышать оцененную на основе только аэрозольной концентрации более чем в 5 раз. Этим, в частности, можно объяснить существенные расхождения между прогнозируемым и реальным числом заболеваний щитовидной железы ликвидаторов и населения, проживающего на загрязненных территориях.

**2) Радиоактивные продукты над развалом реактора перед завершением строительства объекта "Укрытие" (август–сентябрь 1986 г.).** В августе–сентябре 1986 г. удалось отобрать 11 проб на высоте 10–30 м над развалом реактора IV блока ЧАЭС. Результаты анализа показали следующее.

1) Концентрации аэрозолей, содержащих гамма-излучающие радионуклиды, были достаточно стабильны и их величины, как правило, не превышали предельно допустимых. В пробах не обнаружено короткоживущих радионуклидов, что свидетельствовало об отсутствии цепных реакций деления во фрагментах топлива.

2) Значения концентраций альфа-активных аэрозолей хорошо коррелировали с концентрациями гамма-излучателей (концентрация последних была выше в  $500 \pm 200$  раз).

3) По измеренной активности кюрия-242 были проведены оценки концентрации плутония-239. Их значения находились в диапазоне  $0.1 \dots 0.9 \text{ Бк/м}^3$  и обычно превышали предельно допустимое значение.

4) Несмотря на то, что к концу августа  $^{131}\text{I}$  должен был практически распастись, в одной из проб его удалось идентифицировать целиком в газообразной форме ( $0.6 \text{ Бк/м}^3$ ). Незначительное количество рутения (2–5%) также находилось в газообразной форме.

5) АМАД частиц, содержащих изотопы церия, цезия, циркония и ниобия, был одинаков и составлял  $1.06 \pm 0.08 \text{ мкм}$ . Вследствие присутствия легколетучих форм несколько меньшие размеры имели частицы, содержащие рутений ( $0.84 \pm 0.08 \text{ мкм}$ ). Отсутствие фракционирования изотопов по размерам частиц свидетельствовало о том, что температура в верхних слоях развала реактора в момент проведения исследований была близка к температуре наружного атмосферного воздуха.

Исследования, проведенные перед завершением строительства защитного сооружения над развалом IV блока (объект "Укрытие"), показали, что необходимости введения в постоянную экс-

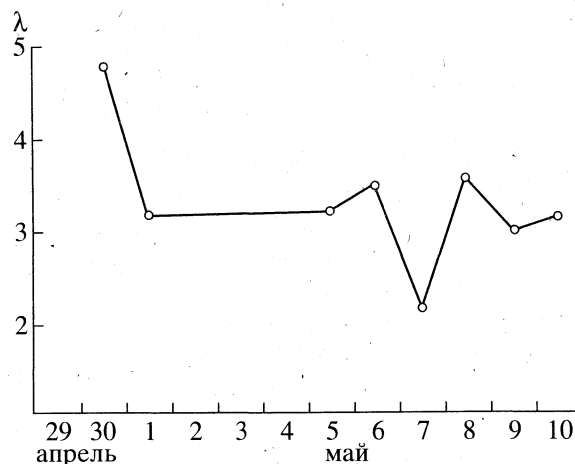


Рис. 3. Зависимость поправки к дозовому коэффициенту ( $\lambda$ ) внутреннего облучения  $^{131}\text{I}$  — продукта аварии ЧАЭС от даты измерения концентрации в воздухе (1986 г.). Улавливается только аэрозольная форма радиоиода.

плуатацию системы принудительной вентиляции, предложенной в первоначальном проекте, нет. Результаты работ были учтены в решении Правительственной комиссии по ликвидации последствий аварии.

В этот же период пробы отбирали на высоте 1 м на промплощадке приблизительно в 300 м от разрушенного блока. Здесь концентрации аэрозолей были на порядок меньше, чем над развалом реактора. Оценки (с учетом метеорологической обстановки и коэффициентов разбавления радиоактивных выбросов) показали, что вклад выбросов из развала реактора в концентрацию у поверхности земли не превышал нескольких процентов. Таким образом, уже к августу 1986 г. загрязненность воздуха радионуклидами практически полностью стала определяться аэрозольными частицами, образующимися вследствие механических или иных воздействий, на загрязненные поверхности почвы, деревьев, технических средств и т.д.

**3) Радиоактивные аэрозоли в 1987–1997 гг.** С сентября 1987 г. и по настоящее время в 30-км зоне ЧАЭС с помощью стационарных фильтровентиляционных установок мы проводим экспертные отборы проб воздуха в приземном слое атмосферы.

Концентрации радиоактивных аэрозолей уменьшаются существенно быстрее, чем это следовало бы за счет радиоактивного распада. Например, концентрация  $^{137}\text{Cs}$  снизилась в среднем в 100 раз, в то время как за 12 лет активность цезия должна уменьшиться всего на четверть от первоначального значения. Такое резкое снижение концентрации объясняется тем, что выпавшие в начальный период аварии радиоактивные продукты

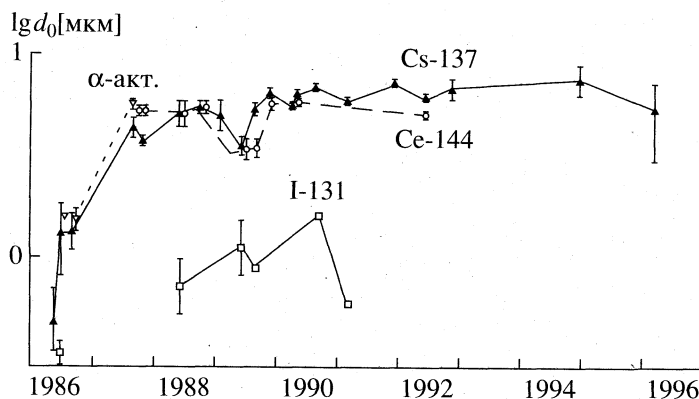


Рис. 4. Активностные медианные аэродинамические диаметры ( $d_0$ ) аэрозолей  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  и альфа-активных радионуклидов – продуктов аварии ЧАЭС на промплощадке станции в 1986–1996 гг., а также  $^{131}\text{I}$  – продукта аварии 1986 г. и выбросов от действующих энергоблоков ЧАЭС в 1988–1991 гг.

успели углубиться в землю (в 1992 г. максимальная концентрация радиоцезия в ряде мест обнаруживалась на глубине 6–7 см от поверхности), перейти в связанные химические формы и т.п. Тем не менее, нестационарные явления (деактивация территории и оборудования, пожары, сильные ветры, проведение сельхозработ и др.) приводят к резкому возрастанию концентраций аэрозолей. Более подробно мы обсудим это далее.

Для формирования представительных данных требовалось постоянное увеличение времени пробоотбора. В последние годы для проведения достоверного анализа через фильтры необходимо прокачивать более  $2 \times 10^5 \text{ м}^3$  воздуха. Ввиду того, что производительность стационарных фильтровентиляционных установок не превышает  $1500 \text{ м}^3/\text{ч}$ , для определения концентрации необходимо отбирать пробы в течение нескольких дней.

Еще более усложнен анализ дисперсности аэрозолей. Размеры вторичных “аварийных” аэрозолей лежат в микронной области. Для определения параметров распределения аэрозолей по размерам изложенным выше методом отбор проб необходимо вести при линейной скорости  $0.5 \text{ м/с}$ , что приводит к увеличению его продолжительности до 12–15 дней.

На рис. 4 представлены результаты определения дисперсного состава некоторых радиоактивных аэрозолей за весь период наблюдений. Точка пробоотбора находится приблизительно в  $500 \text{ м}$  югу от объекта “Укрытие”. Как видно из приведенных данных, размеры частиц аварийного  $^{137}\text{Cs}$  начиная с 1987 г., остаются в пределах  $4 \dots 7 \text{ мкм}$ . Есть все основания полагать, что пока концентрации “свежих” аэрозолей, образующихся при эксплуатации энергоблоков ЧАЭС, не будут сопоставимы с “аварийными”, дисперсный состав радиоактивных аэрозолей не изменится.

За все время наблюдений не выявлено связи дисперсности с временем года, наличием или отсутствием снежного покрова и состоянием подстилающей поверхности вблизи точки отбора пробы. По-видимому, размер аэрозолей-носителей радионуклидов зависит, прежде всего, от типа загрязненных почв. Измерения дисперсного состава, проведенные с помощью настоящего метода [31] и импактора [32] в близких точках и приблизительно в один период, дали практически одинаковые результаты.

В ближней зоне приблизительно в каждой третьей пробе регистрируется радиоактивный йод, причем всегда газообразные формы преобладают над аэрозольной. Зачастую среди газообразных форм преобладают трудносорбируемые. Регистрируемый йод образуется при работе атомной станции (рис. 4).

Известно, что аэрозольные частицы ответственны за формирование дозы за счет ингаляционного поступления в организм и, несмотря на невысокие приземные концентрации, при проведении некоторых работ в 30-км зоне индивидуальные дозы могут быть достаточно высокими [33].

Одновременно с изучением общего содержания и дисперсности радиоактивных аэрозолей мы проводили радиографическое исследование уловленных аэрозольных частиц в пробах, отобранных из приземного слоя воздуха на пунктах контроля внешней среды.

Из литературы известно, что в основном при исследованиях частиц-продуктов чернобыльской аварии изучали пробы, взятые из верхнего слоя почвы или с планшета для сбора радиоактивных выпадений. В работе [34] после изучения приблизительно 1000 отдельных частиц установлено, что 90% из них представляют собой топливную матрицу. Выделено две группы топливных частиц: радионуклидный состав частиц первой моди-

фикации идентичен составу тепловыделяющего элемента на момент аварии; данные частицы образованы при тепловом взрыве реактора, а 85% активности частиц второго типа было обусловлено  $^{144}\text{Ce}$ . Радионуклидов  $^{95}\text{Zr}$  и  $^{95}\text{Nb}$  в них находилось существенно больше, чем в облученном ТВЭЛе на момент аварии, а Cs и Ru гораздо меньше. Среди анализируемых частиц встречались так называемые “наездники”, т.е. такие образования, в которых одна или несколько активных частиц находились на неактивном носителе.

Радиоактивные частицы конденсационного происхождения в основном содержали летучие радионуклиды цезия и рутения. В работе [35] утверждается, что независимо от носителя, будь то атмосферная пыль или частицы грунта, распределение активности по размерам частиц близко к гранулометрическому составу почв. Кроме того, рассчитано соотношение между конденсационной и топливной компонентой выпадений в различных зонах загрязнения. Получено, что, например, на расстоянии 5 км от аварийного блока доля топливных частиц в зависимости от азимута составляет от 50 до 100%.

Активное распределение по размерам исследовано в нескольких работах. В работе [36] найдено, что в 5-км зоне вокруг аварийного блока в приземном слое воздуха практически вся активность в условиях сильного пылеобразования сосредоточена на частицах диаметром более 5 мкм; при слабом пылеобразовании 13% активности связано с субмикронными частицами, а остальная активность содержится на частицах размером более 1 мкм. Авторы [37] оценили параметры логнормального распределения первичных выпадений: АМАД равен 2 мкм, а стандартное геометрическое отклонение  $\sigma = 1.3$ .

Морфологические свойства частиц уран-циркониевого состава чернобыльской аварии изучены в работе [38]. Авторы отмечают, что частицы, отобранные в почве, содержат мелкодисперсную активную составляющую. Зернистая поверхность изучаемых частиц состоит из равновеликих полигональных блоков, размеры которых варьируют от долей мкм до 65 мкм. Прочность сцепления таких частичек была настолько небольшой, что даже при переносе со столика оптического микроскопа они распадались на множество мелких, состоящих как из групп, так и из единичных микроблоков.

В наших исследованиях мы наблюдали три типа изображений радиоактивных частиц: в виде “темных пятен” от бета-активности и гамма-излучения, в виде “звезд” с радиально расходящимися лучами (альфа-активность), а также композиции “темное пятно–звезда”. “Темные пятна” в зависимости от их размера и степени потемнения подразделяли на пять групп, соответствующих ак-

тивности менее 0.1; 0.3; 1.0; 3.0 и более 9.0 Бк. Альфа-активность частицы оценивали по числу треков в изображении.

Всего было проанализировано 16 аэрозольных проб, отобранных в 1989–1991 гг. в различных точках 30-км зоны. Максимальную концентрацию радиоактивных аэрозолей наблюдали в цехе дезактивации отходов в феврале 1989 г. На частицах идентифицированы радионуклиды  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ , а также альфа-активные нуклиды, по-видимому, топливной композиции. Активность последних находилась в пределах  $(0.5...16) \times 10^{-4}$  Бк (измерения проводили через год после отбора пробы).

Как показали проведенные исследования, концентрация аэрозольных частиц слабо зависела от времени года. Было установлено, что по мере удаления от аварийного блока концентрации радиоактивных аэрозолей и величины средней активности частицы, содержащей гамма-излучатели, снижаются. Что же касается альфа-активности отдельных частиц, то хотя тенденция к снижению этой величины имеется, но из-за малой статистики и больших диапазонов их изменения сделать определенный вывод не представляется возможным.

Дальнейшая обработка экспериментальных данных с результатами автораддиографирования отобранных проб позволила получить дополнительную информацию о распределении активности в аэрозольной частице-носителе.

Радиографированию подвергали три слоя пакета многослойных фильтров для анализа дисперсного состава. Для каждого из слоев пакета фильтров находили общее число пятен почернения и размер каждого пятна.

Известно, что если имеется логнормальное распределение числа частиц по размерам, то любые величины (масса, площадь поверхности и т.д.) также подчинено ЛНР, при этом стандартное геометрическое отклонение остается неизменным. Медианы распределения связаны между собой через уравнение

$$d_x = d_0 \exp \{x \ln^2 \sigma\}, \quad (4)$$

где  $d_0$  – счетная медиана. Параметр  $x$  определяет величину в левой части (1): так, при  $x = 2$  отклонение  $d_x$  означает поверхностную медиану распределения, при  $x = 3$  величина  $d_x$  – это объемная медиана и т.д.

Счетное распределение радиоактивных частиц по размерам найдено, исходя из характеристик слоев пакета фильтров, скорости отбора пробы и числа частиц на каждом фильтрующем слое. По измеренным активностям каждого слоя пакета фильтров определен АМАД, а с учетом (4) найдено, что  $0.68 \geq x \geq 0.07$ .

Если бы частица целиком состояла из радиоактивного вещества, параметр  $x$  равнялся бы 3. Если активность распределена по поверхности частицы,  $x = 2$ . Так как  $x < 1$  и, более того, для одной из проб он был близок к нулю, можно заключить, что аэрозольная частица в основном состоит из неактивного вещества, в котором содержится радионуклид, причем по экспериментальным данным активность аэрозольной частицы пропорциональна величине  $d$  в степени  $0.07 \dots 0.68$ .

На основании проведенных измерений и, сделав некоторые предположения, можно представить структуру частиц-носителей продуктов Чернобыльской аварии. В наших экспериментах мы получили (см. рис. 4), что медианный радиус аэрозольных частиц, содержащих активность, составляет приблизительно 3.5 мкм. Приняв плотность частиц равной  $2.5 \text{ г/см}^3$ , получим, что ее масса равна  $4.5 \times 10^{-9} \text{ г}$ . Удельная альфа-активность уловленных в приземном слое воздуха частиц составляет  $6 \times 10^4 \text{ Бк/г}$ . Удельная активность частицы, целиком состоящей из облученного топлива, через 2–30 лет после аварии равна  $6 \times 10^7 \text{ Бк/г}$  [39]. Поэтому эквивалентный диаметр радиоактивной частицы, содержащейся в носителе и состоящей из облученного диоксида урана с плотностью  $11 \text{ г/см}^3$ , равен 0.9 мкм. Радиоактивное включение может находиться как на поверхности, так и внутри носителя. Размеры частицы-носителя существенно меньше пробега альфа-частиц с энергией 5.1 МэВ в среде с плотностью  $2.5 \text{ г/см}^3$ , поэтому на автордиографических изображениях угловое распределение лучей “звезд” равномерно. Возможно, в неактивном носителе вкраплены те самые микроблоки, которые наблюдали в работе [38].

Таким образом, использование автордиографии в сочетании с методом многослойных фильтров позволило получить важную информацию о составе и свойствах высокоактивных аэрозольных частиц и, в частности, о характере распределения радиоактивности с объема частицы.

**4) Характеристики радиоактивных аэрозолей при пожарах и сильных ветрах.** При пожарах на территориях, загрязненных радионуклидами, в воздухе появляются дополнительные радиоактивные частицы [40, 41]. Их концентрации могут существенно превышать обычные для данной местности. Эти аэрозоли опасны, прежде всего, для персонала, непосредственно занятого на тушении огня. Кроме того, в результате выноса радиоактивного дыма из зоны пожара и вовлечению его в дальний перенос загрязнению могут подвергнуться “чистые” территории. Следовательно, пожары служат одним из механизмов получения дополнительных дозовых нагрузок и перераспределения первичного радиоактивного загрязнения местности.

В весенне-летний период 1992 г. в регионах, наиболее сильно пострадавших от Чернобыльской катастрофы, погодные условия (продолжительное отсутствие дождей, низкая относительная влажность воздуха при достаточно высокой температуре, сильные ветры) способствовали возникновению и развитию лесных пожаров. Данные о радиоактивных аэрозолях, полученные в этот период, нацеливают на необходимость всестороннего изучения образования, трансформации и переноса частиц, расчета дополнительных дозовых нагрузок за счет ингаляционного поступления радионуклидов в организм, а также решения ряда сопутствующих проблем.

При плановом мониторинге воздух через фильтр прокачивали в течение 7–10 дней (с производительностью примерно  $1000 \text{ м}^3/\text{ч}$ ). При возникновении пожаров на пунктах контроля вблизи очагов время отбора аэрозольных проб иногда сокращали до 1–24 ч. Это позволяло детальнее проследить за динамикой изменения концентрации аэрозолей.

После окончания экспозиции фильтры брикетировали и анализировали на гамма-спектрометре. Ряд проб, отбираемых в ближней зоне, исследовали также выделяя стронций и плутоний радиохимическим способом.

Несмотря на то, что пожары происходили в относительно “чистых” районах, а пункты АСКРО находились порой в 5–10 км от источника, эффект увеличения концентрации радиоактивных аэрозолей цезия существенен (превышение на 1...2 порядка по сравнению с “фоновой” для данной местности).

К настоящему времени установлено, что повышение концентрации аэрозолей обусловлено не только продуктами горения, но и возгонкой легколетучего  $^{137}\text{Cs}$ , который оседает на дымовых частицах субмикронного диапазона. Вычислено, что концентрации аэрозолей в зоне, непосредственно примыкающей к пожару на территории с плотностью загрязнения  $^{137}\text{Cs}$  более  $100 \text{ Ки/км}^2$ , могут превысить предельно допустимую [42].

Не менее серьезна проблема, связанная с возрастанием концентрации радиоактивных аэрозолей вследствие сильных ветров. При пыльной буре, зафиксированной 6–7 сентября 1992 г. в 30-км зоне, перенос радиоактивных аэрозолей при активной циклонической деятельности происходил на всех уровнях от приземного до средней тропосферы. Радиоактивные аэрозоли чернобыльского генезиса были обнаружены в окрестностях Вильнюса в пробе, отобранной 6–7 сентября. При этом концентрация  $^{137}\text{Cs}$  возросла в 100 раз. Обработка фильтра деионизованной водой показала, что растворимость  $^{137}\text{Cs}$  составляла около 13%. Именно такая незначительная растворимость в воде присуща радиоактивным аэрозолям, выпавшим на под-

стилающую поверхность в апреле 1986 г. На основании синоптических карт, скоростей и направлений движения воздушных масс на периферии циклона было установлено, что 6 сентября радиоактивные аэрозоли, поднятые сильным ветром в атмосферу в 30-км зоне ЧАЭС, достигали Вильнюса за 5–7 ч. При пылеподъеме с загрязненных территорий восточной части Белоруссии и западных областей России время переноса радиоактивных аэрозольных компонентов, естественно, сокращалось.

Таким образом, пыльная буря 6–7 сентября 1992 г. привела к многократному повышению содержания в атмосфере радиоактивных аэрозолей–продуктов аварии IV блока ЧАЭС, переносу их на большие расстояния и перераспределению радиоактивных веществ между “грязными” и “чистыми” территориями.

### НАПРАВЛЕНИЯ ДАЛЬНЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Перспективные направления исследований аэрозолей–продуктов Чернобыльской аварии и связанных с ними проблем можно сформулировать следующим образом:

– совершенствование методик отбора и анализа аэрозолей (среди них – поиск возможностей расширения измеряемого размерного диапазона аэрозольных частиц);

– развитие методов дозиметрии внутреннего облучения (в частности, учет растворимости и газообразных форм радионуклидов при расчетах доз за счет их ингаляционного поступления в организм);

– исследование образования, трансформации и переноса в атмосфере радиоактивных аэрозолей пожарного генезиса.

Каждое из направлений, в свою очередь, подразделяется на отдельные задачи и этапы. Здесь необходима кооперация исследователей самого разного профиля.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На протяжении 12-ти лет после Чернобыльской катастрофы проведен комплекс работ, связанных с всесторонним исследованием радиоактивных газо-аэрозольных продуктов аварии. Получены уникальные данные о физико-химических характеристиках аэрозолей и газов, исследована динамика их поведения и влияние различных природных факторов. Определены перспективные направления исследований.

В ходе выполнения исследований, помимо изложенных выше, были получены результаты, позволяющие более широко понять проблемы, связанные с образованием радиоактивных аэрозолей

и их поведением в окружающей среде. К ним относятся: исследование растворимости радионуклидов, находящихся на аэрозольных частицах [5]; дисперсность естественных радиоактивных аэрозолей  $^{7}\text{Be}$ , дочерних продуктов Rn и Th, радиоактивных аэрозолей коррозионного происхождения от действующих блоков атомной станции [43]; характеристики аэрозолей  $^{241}\text{Am}$  [44]. Кроме того, был усовершенствован ряд методик. Среди них – повышение точности определения расхода воздуха через изокинетический пробоотборник аэрозолей [7], увеличение производительности установок отбора проб воздуха за счет перехода на фильтрующий материал ФП с иными характеристиками [45], оснащение фильтровентиляционных установок АСКРО и АУ различными расходомерами и проведение их калибровок.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов Н.Б., Вербов В.В., Кауров Г.А. и др. // Охрана окружающей среды, вопросы экологии и контроля качества продукции: Науч.-техн. реферат. сб. М.: НИИТЭХИМ, 1992. Вып. 1. С. 11–17.
2. Матущенко А.М. // Чернобыль: Катастрофа. Подвиг. Уроки и выводы. М.: Интер-Весы, 1996. С. 436–456.
3. Ogorodnikov B.I. // Fission product transport processes in reactor accidents / Ed. by J.T. Rogers. N.Y.: Hemisphere, 1990. P. 799–806.
4. Борисов Н.Б., Огородников Б.И., Качанова Н.И. и др. // Охрана окружающей среды, вопросы экологии и контроля качества продукции: Науч.-техн. реферат. сб. М.: НИИТЭХИМ, 1992. Вып. 1. С. 17–24.
5. Lujaniene G., Ogorodnikov B.I., Budyka A.K. et al. // J. Environ. Radioactivity. 1997. V. 35. № 1. P. 71.
6. Басманов П.И., Будыка А.К., Гридина Е.Н. и др. // Охрана окружающей среды, вопросы экологии и контроля качества продукции: Науч.-техн. реферат. сб. М.: НИИТЭХИМ, 1992. Вып. 3. С. 9–16.
7. Огородников Б.И., Скитович В.И., Хабаров В.И., Шаранов А.Г. // Там же. Вып. 9. С. 19–29.
8. Петрянов И.В., Басманов П.И., Козлов В.И., Огородников Б.И. Волокнистые фильтрующие материалы ФП. М.: Знание, 1968.
9. Санков Ю.А., Будыка А.К. // Охрана окружающей среды, вопросы экологии и контроля качества продукции: Науч.-техн. реферат. сб. М.: НИИТЭХИМ, 1992. Вып. 9. С. 35–45.
10. Reklaitis G., Ravindran A., Ragsdell K. // Engineering Optimization. N.Y.: Wiley, 1983.
11. Budyka A.K., Ogorodnikov B.I., Skitovich V.I. // PARTEC 98. 7<sup>th</sup> European Symp. Particle Characterization. Nurnberg-Germany, 10–12 March 1998. Preprints III / Ed. by R. Weichert. P. 1239–1245.
12. Борисов Н.Б. // Изотопы в СССР. 1978. № 52/53. С. 66.
13. Смолкина Т.И., Чубаков А.А. // Атомная энергия. 1965. Т. 18. № 3. С. 298.

14. Eggleton A.E.J., Atkins D.H., Cousins L.B. // Health Physics. 1963. V. 9. № 12. P. 1111.
15. Perkins R.W. // Ibid. 1963. V. 9. № 12. P. 1113.
16. Израэль Ю.А. Радиоактивные выпадения после ядерных взрывов и аварий. СПб.: Гидрометеоздат, 1996.
17. Knatko V.A., Mayall A., Drugachenok M.A. // Radiation Protection Dosimetry. 1994. V. 48. № 2. P. 179.
18. Skitovich V.I., Budyka A.K., Ogorodnikov B.I. // Fission product transport processes in reactor accidents / Ed. by J.T. Rogers. N.Y.: Hemisphere, 1990. P. 779–787.
19. Esko I., Kauppinen E.I. // Environm. Sci. & Technol. 1986. V. 20. P. 1257.
20. Maqua M., Bonka H., Horn H.-G. // Radiation Protection Dosimetry. 1987. V. 21. № 13. P. 43.
21. Abe M., Abe S. // J. Radiat. Research. 1987. V. 28. № 1. P. 67.
22. Yanase N., Ranyatipsakul Y., Matsunaga T., Kasai A. // Ibid. 1987. V. 28. № 1. P. 69.
23. Warman E.A. // Brookhaven Nat. Lab. USA. April. 3, 1987.
24. Wilhelmova L., Tomasec M., Rybacek K. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters. 1987. V. 117. № 5. P. 305.
25. Radiation consequences in Hungary of the Chernobyl accident. НАЕС. Budapest, 1986.
26. Winkelmann I. Radioactivity measurements in the Federal Republic of Germany after the Chernobyl accident. 1987. ISH-116.
27. Стыро Б.И., Недвецкайте Т.Н., Филистович В.И. Изотопы иода и радиационная безопасность. СПб.: Гидрометеоздат, 1992. С. 161.
28. Aoyama M., Hirose K., Suzuki Y. et al. // Nature. 1986. V. 321. P. 819.
29. Liu C.K., Faller S.H., Kuroda P.K. // Radiochimica Acta. 1990. V. 50. P. 159.
30. Будыка А.К., Огородников Б.И. // Радиационная биология. Радиоэкология. 1993. Т. 33. № 2(5). С. 611.
31. Ogorodnikov B.I., Budyka A.K., Skitovich V.I. // J. Aerosol Sci. 1994. V. 25. Suppl. 1. P. S269.
32. Dorrian M.-D., Bailey M.R. // Ibid. 1996. V. 27. Suppl. 1. P. S439.
33. Сухоручкин А.К. // Радиобиология. 1992. Т. 32. № 2. С. 163.
34. Тер-Сааков А.А., Глебов М.В., Гордеев С.К. // Чернобыль-90. Докл. 2-го Всесоюз. конф. по итогам ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС. Чернобыль, 1990. Т. 1. Ч. 2. С. 3–8.
35. Тер-Сааков А.А., Куринный В.Д., Михаэлян А.И. // Там же. С. 9–11.
36. Кунцевич А.Д., Тер-Сааков А.А., Деннилов Н.А. // Там же. С. 12–20.
37. Тер-Сааков А.А., Глебов М.В., Гордеев С.К. // Там же. С. 21–30.
38. Тепикин В.Е., Рыбалко С.И., Зимин Ю.И. // “Горячие” частицы уран-циркониевого состава чернобыльской аварии: Препринт НПО “Припять”. Чернобыль, 1992. 18 с.
39. Кутьков В.А. Устное сообщение. // Всесоюз. конф. “Радиационные аспекты чернобыльской аварии”. Обнинск, 1988.
40. Однолько А.А. // Природа. 1993. № 1. С. 28.
41. Огородников Б.И., Будыка А.К., Бакин Р.И., Ковалев А.В. // XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Обнинский симпозиум. Рефераты докладов. Обнинск, 1993. Т. 2. С. 128–129.
42. Будыка А.К., Огородников Б.И. // Радиационная биология. Радиоэкология. 1995. Т. 35. № 1. С. 102.
43. Огородников Б.И., Скитович В.И., Будыка А.К. // Там же. 1998. Т. 38. № 6.
44. Огородников Б.И. // Тез. докл. Межд. симп. “Контроль и реабилитация окружающей среды”. Томск, 17–19 июня 1998 г.
45. Будыка А.К., Огородников Б.И. // Охрана окружающей среды, вопросы экологии и контроля качества продукции. Науч.-техн. реферат. сб. М.: НИИТЭХИМ, 1992. Вып. 11. С. 1–12.