

ISSN 0044-4537

Том 82, Номер 10

Октябрь 2008



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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



“НАУКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 82 № 10 2008 Октябрь

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

*Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН*

Главный редактор
В.В. Лунин

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
Г.Ф. Воронин, В.А. Даванков, Ю.А. Ершов,
Л.М. Кустов (*ответственный секретарь*), В.В. Лунин,
В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак, А.Я. Розовский,
Р.З. Сагдеев, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова,
Н.Ф. Степанов (*заместитель главного редактора*),
С.Ф. Тимашев, Ю.К. Товбин, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

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)

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119049 Москва, Мароновский пер., 26
тел. 238-21-88
E-mail: belenkina@maik.ru

Москва
Научно-производственное объединение
«Издательство “Наука”»

© Российская академия наук, 2008 г.
© Редакция “Журнала физической химии” (составитель), 2008 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Том 82, номер 10, 2008

НОМЕР ПОСВЯЩЕН 90-ЛЕТИЮ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА ИМ. Л.Я. КАРПОВА

Расслаивание адсорбата в узкопористых материалах <i>Ю. К. Товбин</i>	1805
Адсорбционно-калориметрическое исследование взаимодействия водорода с оксидом хрома <i>В. Е. Островский, Е. А. Кадышев, Б. В. Гостев, А. Л. Липидус</i>	1821
Фазовые переходы и электрофизические свойства твердых электролитов BIMEVOX <i>Е. А. Фортальнова, В. В. Мурашева, М. Г. Сафроненко, Н. У. Венсковский, Г. М. Калева, Е. Д. Политова</i>	1829
Особенности кристаллической структуры и свойств смешанно-проводящих оксидов на основе галлата лантана <i>Е. Д. Политова, С. А. Иванов, Г. М. Калева, А. В. Мосунов, В. С. Русаков</i>	1836
Формирование структуры пленок сверхпроводника иттрий-бариевого купрата, полученных из растворов метакрилатов на подложках алюмината лантана <i>Ю. Я. Томашипольский, Л. Ф. Рыбакова, Н. В. Садовская, С. Ю. Холопова</i>	1847
Строение и свойства нового типа наноструктурированных композитных Si/C-электродов для литий-ионных аккумуляторов <i>Ю. Е. Рогинская, Т. Л. Кулова, А. М. Скундин, М. А. Брук, А. В. Клочихина, Н. В. Козлова, В. А. Кальнов, Б. А. Логинов</i>	1852
От молекулы к твердому телу: предсказание структур органических кристаллов <i>А. В. Дзябченко</i>	1861
Теория элементарных фотофизических процессов с участием избыточных электронов в полярных жидкостях <i>И. А. Мисуркин, С. В. Титов</i>	1871
Особенности переноса компонентов через барьерные мембранные слои <i>С. Ф. Тимашев</i>	1880
Специфика молекулярного транспорта в каналах нанометрового диапазона <i>Ю. К. Товбин, А. Б. Рабинович, Р. Я. Тугазаков</i>	1884
Выбор статистических объектов при физико-химическом моделировании электрохимических и коррозионных систем <i>Ю. В. Алексеев</i>	1899
Химия поверхности модифицированных детонационных наноалмазов различных типов <i>А. П. Кощев, П. В. Горохов, М. Д. Громов, А. А. Перов, У. Отт</i>	1908
Термодесорбционная масс-спектрометрия политетрафторэтилена, модифицированного радиационным воздействием при повышенных температурах <i>А. П. Кощев, П. В. Горохов, А. А. Перов, Н. Ю. Петренко, С. А. Хатинов</i>	1915
Сенсорные свойства пленок $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$: детектирование низких концентраций озона в воздухе <i>Т. В. Бельшева, Г. Н. Герасимов, В. Ф. Громов, Л. И. Трахтенберг,</i>	1921
Поверхностные свойства частиц 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазадициклооктана после ограниченного растворения в нитроэфирах <i>А. П. Коробко, С. Н. Дрозд, С. В. Крашенинников, И. В. Левакова, С. Н. Чвалун, Ю. М. Милехин, Н. И. Шишов, Т. А. Бестужева</i>	1927
Синтез полупроводящих полимеров в низкотемпературной плазме <i>А. И. Драчев, А. Б. Гильман</i>	1934

Прямое безрезистное нанесение изображения литографической маски электронно-лучевым осаждением из паровой фазы <i>М. А. Брук, Е. Н. Жихарев, С. Л. Шевчук, И. А. Волегова, А. В. Спирин, Э. Н. Телешов, В. А. Кальнов, Ю. П. Маишев</i>	1943
Физико-химические процессы образования атмосферных аэрозолей <i>А. А. Лушников, В. А. Загайнов, И. Е. Аграновский, Ю. С. Любовцева</i>	1950
Фликкер-шумовая спектроскопия в анализе динамики атмосферного аэрозоля <i>С. Ф. Тимашев, В. А. Загайнов, А. А. Лушников, Ю. Г. Бирюков, И. Е. Аграновский, Э. М. Ламухин</i>	1959

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Корреляция между равновесными и релаксационными диэлектрическими свойствами 1,2-этандиола <i>Н. В. Лифанова, Т. М. Усачева, В. И. Журавлев, В. К. Матвеев</i>	1973
--	------

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Объемные свойства смеси этиленгликоль – диметилсульфоксид в интервале температур 278–323 К при $p = 0.1$ МПа <i>Г. И. Егоров, Д. М. Макаров</i>	1982
--	------

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Термоупругие свойства и структурная релаксация магнитных жидкостей <i>С. Одинаев, К. Комилов</i>	1989
---	------

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Адсорбционное взаимодействие комплекса рутин–биополимер с наночастицами диоксида кремния <i>Т. В. Федянина, В. Н. Барвинченко, Н. А. Липковская, В. К. Погорельый</i>	1995
--	------

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Об индикаторном методе изучения кислотно-основных свойств частиц суспензий <i>М. А. Рязанов</i>	1999
--	------

Сдано в набор 16.04.2008 г.	Подписано к печати 28.07.2008 г.	Формат бумаги $60 \times 88^{1/8}$
Цифровая печать	Усл. печ. л. 25.0	Усл. кр.-отт. 7.5 тыс.
	Тираж 261 экз.	Уч.-изд. л. 25.0
		Бум. л. 12.5
		Зак. 574

Учредитель: Российская академия наук

Издатель: Академиздатцентр “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90
Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”
Отпечатано в ППП «Типография “Наука”», 121099, Москва, Шубинский пер., 6

Contents

Vol. 82, No. 10, 2008

Simultaneous English language translation of the journal is available from Pleiades Publishing, Ltd.
Distributed worldwide by Springer. *Russian Journal of Physical Chemistry A* ISSN 0036-0244.

THIS ISSUE IS DEDICATED TO THE 90th ANNIVERSARY OF KARPOV RESEARCH INSTITUTE OF PHYSICAL CHEMISTRY

Adsorbate Layering in Narrow-Pore Materials <i>Yu. K. Tovbin</i>	1805
An Adsorption-Calorimetric Study of the Interaction of Hydrogen with Chromium Oxide <i>V. E. Ostrovskii, E. A. Kadyshevich, B. V. Gostev, and A. L. Lapidus</i>	1821
Phase Transitions and Electrical Properties of BIMEVOX Solid Electrolytes <i>E. A. Fortal' nova, V. V. Murasheva, M. G. Safronenko, N. U. Venskovskii, G. M. Kaleva, and E. D. Politova</i>	1829
The Special Features of the Crystal Structure and Properties of Oxides with Mixed Conductivity Based on Lanthanum Gallate <i>E. D. Politova, S. A. Ivanov, T. M. Kaleva, A. V. Mosunov, and V. S. Rusakov</i>	1836
Structure Formation in Yttrium-Barium Cuprate Superconductor Films Obtained from Solutions of Methacrylates on Lanthanum Aluminate Substrates <i>Yu. Ya. Tomashpol'skii, L. F. Rybakova, N. V. Sadovskaya, and S. Yu. Kholopova</i>	1847
The Structure and Properties of a New Type of Nanostructured Composite Si/C Electrodes for Lithium Ion Accumulators <i>Yu. E. Roginskaya, T. L. Kulova, A. M. Skundin, M. A. Bruk, A. V. Klochikhina, N. V. Kozlova, V. A. Kal'nov, and B. A. Loginov</i>	1852
From Molecule to Solid: the Prediction of Organic Crystal Structures <i>A. V. Dzyabchenko</i>	1861
A Theory of Elementary Photophysical Processes with the Participation of Excess Electrons in Polar Liquids <i>I. A. Misurkin and S. V. Titov</i>	1871
The Characteristics of Component Transfer through Barrier Membrane Layers <i>S. F. Timashev</i>	1880
The Special Features of Molecular Transport in Nanosized Channels <i>Yu. K. Tovbin, A. B. Rabinovich, and R. Ya. Tugazakov</i>	1884
The Selection of Statistical Objects for Physicochemical Modeling of Electrochemical and Corrosion Systems <i>Yu. V. Alekseev</i>	1899
Surface Chemistry of Modified Detonation Nanodiamonds of Various Types <i>A. P. Koshcheev, P. V. Gorokhov, M. D. Gromov, A. A. Perov, and U. Ott</i>	1908
The Thermal Desorption Mass Spectra of Polytetrafluoroethylene Modified under the Action of Radiation at Elevated Temperatures <i>A. P. Koshcheev, P. V. Gorokhov, A. A. Perov, N. Yu. Petrenko, and S. A. Khatipov</i>	1915
The Sensor Properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ Films: the Detection of Low Ozone Concentrations in Air <i>T. N. Belysheva, G. N. Gerasimov, V. F. Gromov, and L. I. Trakhtenberg</i>	1921
The Surface Properties of 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane after Partial Solution in Nitro Esters <i>A. P. Korobko, S. N. Drozd, S. V. Krashenninikov, I. V. Levakova, S. N. Chvalun, Yu. M. Milekhin, N. I. Shishov, and T. A. Bestuzheva</i>	1927

The Synthesis of Semiconducting Polymers in a Low-Temperature Plasma <i>A. I. Drachev and A. B. Gil'man</i>	1934
The Direct Resist-Free Deposition of a Lithographic Mask from Vapor Initiated by an Electron Beam <i>M. A. Bruk, E. N. Zhikharev, S. L. Shevchuk, I. A. Volegova, A. V. Spirin, E. N. Teleshov, V. A. Kal'nov, and Yu. P. Maishev</i>	1943
The Physicochemical Processes of the Formation of Atmospheric Aerosols <i>A. A. Lushnikov, V. A. Zagainov, I. E. Agranovskii, and Yu. S. Lyubovtseva</i>	1950
Flicker Noise Spectroscopy in an Analysis of the Dynamics of Atmospheric Aerosol <i>S. F. Timashev, V. A. Zagainov, A. A. Lushnikov, Yu. G. Biryukov, I. E. Agranovskii, and E. M. Lamukhin</i>	1959

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

Correlation Between the Equilibrium and Relaxation Dielectric Properties of 1,2-Ethanediol <i>N. V. Lifanova, T. M. Usacheva, V. I. Zhuravlev, and V. K. Matveev</i>	1973
---	------

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Bulk Properties of Ethylene Glycol–Dimethylsulfoxide Mixtures over the Temperature Range 278–323 K at $p = 0.1$ MPa <i>G. I. Egorov and D. M. Makarov</i>	1982
---	------

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

The Thermoelastic Properties and Structural Relaxation of Magnetic Liquids <i>S. Odinaev and K. Komilov</i>	1989
--	------

PHYSICAL CHEMISTRY OF NANOCCLUSERS AND NANOMATERIALS

The Adsorption Interaction of a Rutin–Biopolymer Complex with Nanosized Silica Particles <i>T. V. Fedyanina, V. N. Barvinchenko, N. A. Lipkovskaya, and V. K. Pogorelyi</i>	1995
--	------

SHORT COMMUNICATIONS

Indicator Method for Investigating the Acid-Base Properties of Suspension Particles <i>M. A. Ryazanov</i>	1999
--	------

К 90-ЛЕТИЮ НИФХИ ИМ. Л.Я. КАРПОВА

Публикуемые статьи отражают основные направления исследовательской работы НИФХИ им. Л.Я. Карпова. Редколлегия "Журнала физической химии" поздравляет коллектив института с юбилеем

УДК 541.128

РАССЛАИВАНИЕ АДсорБАТА В УЗКОПорИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ

© 2008 г. Ю. К. Товбин

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

E-mail: tovin@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 31.01.2008 г.

Обсуждены условия расслаивания молекул адсорбата в пористых системах с характерным размером от 1 до 50–100 нм, содержащих как очень узкие поры, в которых происходит перекрытие потенциалов взаимодействия между стенками поры, так и относительно широкие поры, в которых перекрытие поверхностных потенциалов отсутствует. Выделены три интервала размеров пор; в первом – отсутствует расслаивание адсорбата, во втором – существует капиллярная конденсация с критическими параметрами, отличающимися от объемных значений, и в третьем – условия капиллярной конденсации практически не отличаются от условий конденсации в объемной фазе адсорбтива. Сформулированы критерии для характерных размеров пор разной геометрии, относящихся к малым объемам, в которых отсутствуют фазовые переходы первого рода (граница между первой и второй областью размеров пор экспериментально фиксируется по исчезновению/появлению петли гистерезиса при строго равновесных измерениях изотерм адсорбции–десорбции с уменьшением/увеличением размера пор). Показано, что неоднородное распределение поверхностного потенциала ответственно за появление в пористых средах множественности локальных областей со своими сосуществующими фазами пар–жидкость; спинодальные переходы в процессах адсорбции–десорбции в порах могут происходить между разными локальными областями. Анализ проведен в рамках модели решеточного газа с короткодействующим леннард-джонсоновским взаимодействием молекул адсорбата между собой и со стенками адсорбента.

Явление расслаивания (конденсации) адсорбата играет важную роль в интерпретации экспериментальных данных по физической адсорбции. Без его учета практически невозможно использование адсорбционных методов для исследования текстуры дисперсных и пористых материалов, зависящей не только от химической природы этих тел, но и от степени развитости их поверхности и структуры пор. Указанные структурные характеристики определяют транспортные, прочностные, электрические, термические и многие другие свойства дисперсных фаз, которые, в свою очередь, влияют на процессы пропитки и сушки, многофазной фильтрации и вытеснения, капиллярной конденсации и десорбции, формирования пористых структур и нанесения покрытий на пористые материалы и т.д. [1–7]. Реальные дисперсные фазы обладают сложной нерегулярной структурой, влияющей на характер локального распределения фаз.

Традиционно понятие конденсации молекул связывается с фазовым переходом первого рода, а само понятие фаза подразумевает неограничен-

ный объем системы. Если соотнести величину внутренней поверхности пор к величине свободного объема, доступного молекулам внутри пористых тел, то конденсация молекул в пористых системах происходит в относительно малых объемах. Это накладывает серьезные ограничения на само понятие "фазы", так как характерный размер пор для любого локального участка пористой системы выражается в величинах, соизмеримых с размером молекул. Наличие поверхностного потенциала стенок пор дополнительно влияет на характер распределений молекул вблизи стенок и внутри локальных объемов. Таким образом, структура пористых материалов во многом определяет локальные условия расслаивания адсорбата.

Для описания и систематизации пористых материалов по их строению имеются различные подходы [8–15]. Наиболее широко распространена систематизация пористых структур по характерным размерам в пространстве пор. Например, по классификации М.М. Дубинина, к макропорам относят поры с эффективным радиусом более 50–100 нм; к микропорам – поры, радиус которых

менее 2 нм, промежуточную область составляют мезопоры [13]. Такое разделение соответствует специфике адсорбционных методов исследования пористых структур. Мезопоры можно исследовать методом капиллярной конденсации, микропоры – не связанными с капиллярной конденсацией адсорбционными методами, а макропоры – методом ртутной порометрии, так как в области крупных пор адсорбционные методы теряют чувствительность.

Пористые тела можно также классифицировать по способу получения (системы роста и системы сложения [14]), состоянию вещества (кристаллическое и аморфное), механическим свойствам скелета (жесткие, упругие, деформируемые, набухающие и пр.). В материаловедении классификацию типов пор в твердых телах проводят по принципу доступности: внутренние (закрытые), открытые сквозные и открытые тупиковые [16]. Классификацию пор можно провести по физико-химическим свойствам, сопоставляя коэффициенты и механизмы диффузии газов или по гидродинамическим свойствам и характеристикам проницаемости. Хотя имеется подробная классификация, включающая до 15 вариантов пористых систем [17], однако более перспективно использовать общий подход [18, 19], основанный на идеях теории конденсированных фаз.

В работах [18, 19] молекулярная теория адсорбции была распространена на сложные пористые системы с целью построения уравнений для самосогласованного расчета равновесных и динамических характеристик. При построении выражений для локальных молекулярных и надмолекулярных равновесных распределений адсорбата и динамических характеристик применяется модель решеточного газа (МРГ) [20]. Идеи этой модели используются дважды: 1) для описания структуры сложной пористой системы (надмолекулярный уровень), 2) для учета межмолекулярных взаимодействий (молекулярный уровень).

Учитывая, что распределение молекул можно достаточно строго описать лишь для отдельной поры простой геометрии или для капиллярной системы простейшей формы, при переходе от описания молекулярного распределения в отдельной поре к описанию распределения в пористой среде следует использовать стохастические структурные модели пористых материалов. Данный переход должен отражать следующие факторы: 1) ограниченность длины конкретного участка поры; 2) наличие переходных областей (сочленений) между разными участками пор; 3) распределение пор по размерам в макроскопическом сечении пористого тела; 4) связанность пор разного типа между соседними макроскопическими сечениями; 5) изменения характера локального распределения молекул по сечениям сочленений и

условия капиллярной конденсации флюида (критических температур и степеней заполнения), как функции структуры внутреннего порового пространства.

Надмолекулярный уровень [18, 19]. Реальную пористую структуру будем моделировать с помощью участков пор дисперсного тела некоторого характерного размера $L > \lambda$, где λ – величина линейного размера, связанного с диаметром адсорбата сферической формы. Ограничимся рассмотрением одного надмолекулярного уровня – уровня зерна адсорбента или катализатора [21, 22]. Учет более высоких надмолекулярных уровней включает в себя широкие транспортные поры, которые многократно превосходят молекулярный масштаб. Масштаб L относится к надмолекулярному уровню, а масштаб λ – к молекулярному уровню. Надмолекулярный уровень включает в себя участки пористого тела с характерным размером H определенной геометрии (щелевидные, цилиндрические и сферические), где H – ширина для щелей или диаметр для сфер и цилиндров, либо элементарные объемы структуры твердого тела в случае глобулярных систем, задаваемые через размеры глобул. В общем случае $H \leq L$. При $H = L$ пора занимает весь рассматриваемый участок. При $H = 0$ пора отсутствует, что позволяет отразить наличие тупиковых пор, соседствующих с данным участком q .

Надмолекулярная структура задается функциями распределений F_q (характеризующими долю участков типа q) и F_{qp} (характеризующими вероятность нахождения рядом с участком типа q участка типа p); $\sum_p F_{qp} = F_q$, $1 \leq q, p \leq T_p$, где T_p – число типов рассматриваемых участков пористого тела. Введем также функцию H_{qp} – условную вероятность нахождения участка поры типа p около участка поры типа q (в некотором выбранном направлении), $F_{qp} = F_q H_{qp}$, причем $\sum_p H_{qp} = 1$. Функция H_{qp} учитывает связанность разных типов участков пор на надмолекулярном уровне. Она позволяет взвешивать вероятности реализаций последовательностей конкретных типов пор с помощью парных функций распределений, которые являются известными аналогами парных функций распределений на молекулярном уровне, в том числе и аналогами радиальных парных функций в рентгеноструктурном анализе. Функция H_{gp} – полный аналог функций d_{fg} для ближайших узлов неоднородной системы на молекулярном уровне [20], определяющих условную вероятность нахождения узла типа g рядом с узлом типа f .

В качестве примера сложной пористой системы на рис. 1 показана система, состоящая из сфер и цилиндров разных диаметров, расстояние между центрами сфер $L = 30\lambda$. Радиусы цилиндров меняются от 1λ до 8λ , а радиусы сфер – от 9λ до 15λ .

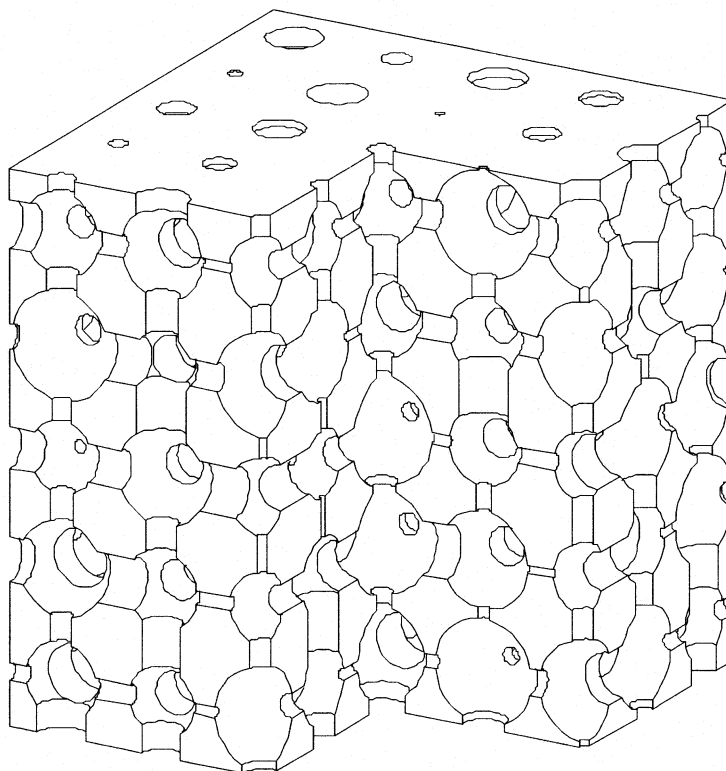


Рис. 1. Система, состоящая из сфер и цилиндров разных диаметров, расстояние между центрами сфер $L = 30\lambda$. Радиусы цилиндров меняются от 1λ до 8λ , а радиусы сфер – от 9λ до 15λ [18].

Для участков обоих типов принято равномерное распределение пор по размерам. На рис. 1 показано обобщение двумерной схемы [23] на трехмерный случай. Такие сложные пористые структуры могут моделировать самые разные типы пористых систем, начиная от полостей цеолитов, аппроксимируемых сферами, при относительно короткой длине цилиндрической части разного диаметра, до моделирования сочленений (пересечений) длинных цилиндрических участков в новых мезопористых материалах, например, типа MCM-41 и MCM-49 [24, 25].

Молекулярный уровень [18, 19]. На молекулярном уровне МРГ учитывает собственный объем молекул и взаимодействия между ними (наиболее распространенными являются приближения квазихимическое и среднего поля). Модель применима в широких диапазонах изменений концентраций флюида и температур. Для пор простых геометрий модель дает фазовые диаграммы, хорошо согласующиеся с полученными с помощью методов молекулярной динамики и Монте-Карло [26, 27]. Квазихимическое приближение обеспечивает качественное согласие с точными расчетами в околокритической области температур, поэтому для улучшения его точности в области критических точек кривых расслаивания можно использовать калибровочные функции [28, 29].

Структура сочленений соседних участков пор отражает их связанность на молекулярном уровне. Учет сочленений позволяет описать структурные дефектности соседних участков пор, а также дополнительно согласовать атомарные строения стенок пор на разных участках, включая описание неоднородности их стенок с учетом атомарных свойств их поверхностей. Учет свойств сочленений означает увеличение числа параметров надмолекулярной структуры, хотя формально для каждого сочленения можно ограничиться используемыми индексами q и p . Необходимость введения дополнительных параметров следует обсуждать в каждом конкретном случае. Расчет адсорбционных свойств участков поверхности в области сочленения обычно проводится в рамках атом-атомного приближения [30, 31].

В сложных системах поровое пространство каждого участка надмолекулярной структуры q делится на максимальное число молекул N_q , которые могут в нем находиться при полном заполнении. В общем случае для каждого узла f ($1 \leq f \leq N_q$) участка q может быть своя вероятность заполнения $\theta_{q,f}$. Узел q, f характеризуется локальной константой Генри $a_{q,f} = a_{q,f}^0 \exp(\beta Q_{q,f})$, $\beta = (kT)^{-1}$, $a_{q,f}^0$ – предэкспонента, $Q_{q,f}$ – энергия связи молекулы со всеми стенками поры. Однако выделение участков идеальной структуры с одинаковыми величинами

нами $a_{q,f}$ и областей сочленений, в которых величины $a_{q,f}$ меняются от сечения к сечению поры, существенно сокращают множество типов узлов $i(q)$ внутри участка q . Это позволяет ввести функции распределения $F_{q,f}$ для узлов разного типа f внутри участка q и записать условия их нормировки:

$$\sum_{f=1}^{i(q)} F_{q,f} = F_q.$$

Данное обобщение МРГ обеспечивает самосогласованный расчет равновесных характеристик в узкопористых системах и позволяет исследовать влияние потенциалов адсорбат–адсорбент и адсорбат–адсорбат на наблюдаемые характеристики в широком диапазоне изменений температур и давлений адсорбтива.

Поверхностный потенциал рассчитывают на основе информации об атом-атомных потенциальных функциях взаимодействия молекул адсорбата с атомами поверхности. Исходным считается потенциал взаимодействия Леннард–Джонса между частицами сорта i и j [30–32]:

$$U_{LJ} = 4\epsilon_{ij}[(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{ij})^6], \quad (1)$$

где при $r = 1$ и $\eta_r = 1$ имеется минимум этого потенциала, равный параметру потенциала ϵ_{ij} , отвечающий глубине потенциальной ямы, σ_{ij} – расстояние сближения твердых сфер частиц i и j .

Если известны расстояния от узла f участка q до атомов твердого тела, то потенциал взаимодействия частицы, находящейся в этой ячейке, может быть вычислен как сумма леннард–джонсовских потенциалов (1) взаимодействия со всеми атомами твердого тела при условии комбинирования параметров этого потенциала, относящихся к разным компонентам: $\epsilon_{As} = (\epsilon_{AA}\epsilon_{ss})^{1/2}$, $\sigma_{As} = (\sigma_{AA} + \sigma_{ss})/2$, [30–32] (индекс s относится к атому поверхности, а индекс A – к адсорбату). Если свойства твердого тела заданы плотностью распределения частиц n_s в объеме этого тела, то потенциал взаимодействия частицы адсорбата с атомами твердого тела $V_{\text{тв}}$ может быть выражен интегралом по объему твердого тела ($\Omega = V_{\text{тв}}$):

$$Q_{q,f}(\rho) = \int_{\Omega} 4\epsilon_{As}[(\sigma_{As}/\rho)^{12} - (\sigma_{As}/\rho)^6] n_s dV, \quad (2)$$

где ρ – расстояние от узла f до участка dV твердого тела. Для неоднородных поверхностей [33] и в случае любой переходной области, образованной пересечением пор разного типа, потенциал взаимодействия частицы, находящейся в узле f участка q , с атомами твердого тела [34] вычисляется численно по формуле (2). Численное интегрирование проводится по области Ω , образованной пересечением шара радиуса R с центром в узле f и объема твердого тела $V_{\text{тв}}$ (полагаем при этом, что

атомы твердого тела, находящиеся на расстоянии, превышающем R , практически не влияют на величину потенциала).

В случае простой геометрии порового пространства этот интеграл может быть взят аналитически [31]. Так, потенциал взаимодействия частицы, находящейся на расстоянии ρ над плоской поверхностью твердого тела, равен

$$Q(\rho) = (2/3)\pi n_s \sigma_{As}^3 \epsilon_{As} [(2/15)(\sigma_{As}/\rho)^9 - (\sigma_{As}/\rho)^3] \quad (3)$$

(в частности, для базисной грани графита $n_s = 38.6$ ат/нм², $\epsilon_{ss}/k_B = 28.0$ К, $\sigma_{AA} = \sigma_{ss} = 0.34$ нм [31]). Зависимость энергии $Q(\rho)$ от расстояния ρ в формуле (3) выражается членами (σ_{As}/ρ) в степенях 9 и 3. Аналогичная аналитическая форма записи энергии взаимодействия молекулы с адсорбентом с вкладками со степенями 4 и 10 используется для расчета энергии молекулы в цилиндрических и сферических порах с учетом кривизны выделенного слоя твердого адсорбента толщиной порядка λ [26]. Суммирование по таким вкладкам дает полную энергию взаимодействия молекулы с адсорбентом.

Специфика очень узких пор состоит в перекрывании потенциалов взаимодействия между соседними боковыми и/или противоположными стенками пор. Другой важный фактор, определяющий поведение молекул вблизи стенок пор, состоит в том, что поверхностный потенциал типа (9–3) или (10–4) быстро изменяется на расстояниях, сравнимых с размером твердой сферы адсорбата σ . Поэтому на расстоянии линейного размера узла (постоянной решетки) λ имеет место большой градиент потенциала $U_{As}(\rho)$.

Параметры МРГ. В качестве решеточной структуры могут быть использованы решетки с числом ближайших соседей $z = 6, 8$ и 12 . Введение структуры $z = 6$ приводит к наилучшему согласию теоретических расчетов критических параметров с экспериментальными значениями для объемных флюидов [32]. В МРГ расстояния удобно измерять в номерах координационных сфер r , $1 \leq r \leq R$. Обозначим через $z_f(r)$ число узлов в r -й координационной сфере вокруг узла f ; R – радиус потенциала взаимодействия адсорбат–адсорбат. Параметр латерального взаимодействия $\epsilon_{fg}^{ij}(r)$ частиц i и j , находящихся на узлах f и g на расстоянии r -й координационной сферы, $r \leq R$, где R – радиус потенциала взаимодействия, описывается с помощью потенциала Леннард–Джонса [30–32]:

$$\epsilon_{ij}(r) = U_{LJ}(\eta_r \lambda),$$

где расчет потенциальной энергии в точках $r = \eta_r \lambda$ проводится по формуле (1). Наиболее часто считается, что решеточные параметры $\epsilon_{ij}(r)$ не зависят от типов узлов. Величины $\epsilon_{ij}(r)$ определяются

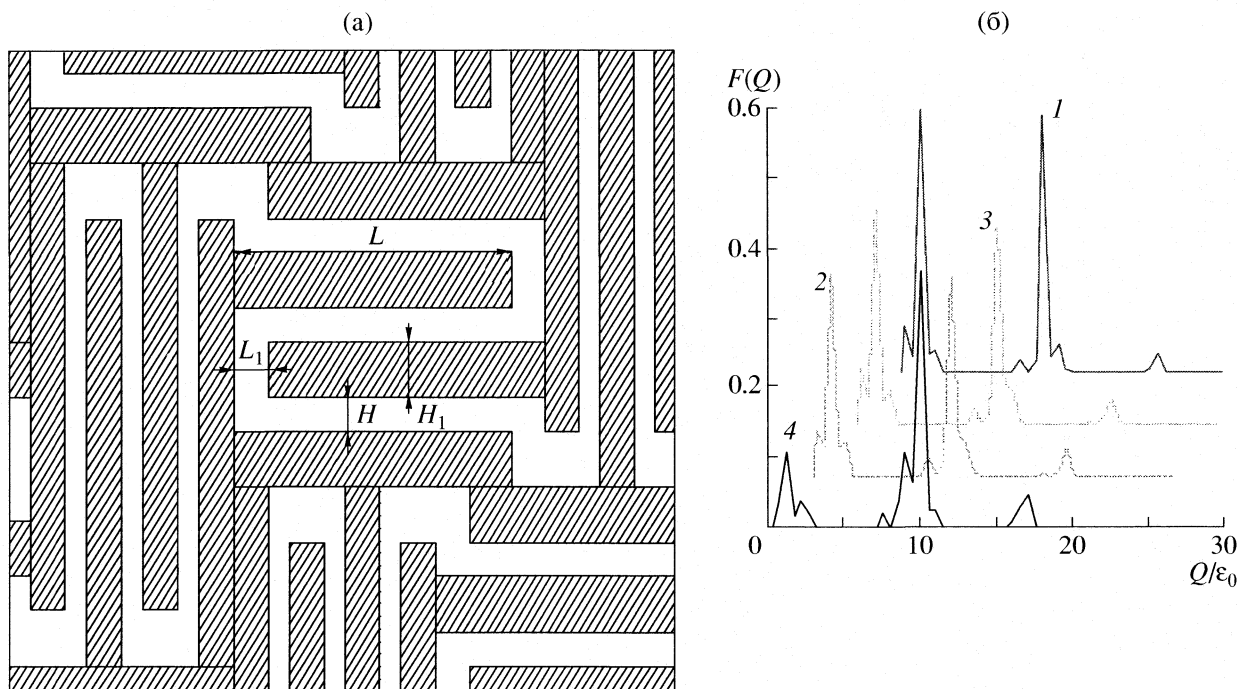


Рис. 2. Нерегулярная структура щелеобразных пор, $Q_1 = 9.24\epsilon$ (а) и функция распределения центров адсорбции по энергии Q/ϵ (б, кривые сдвинуты по диагонали рисунка) в рассматриваемой системе щелеобразных пор при следующих параметрах структуры: $L_q/\lambda = 40$ (1), 20 (2–4); $H/\lambda = 4$ (1–3), 2 (4); $H_1/\lambda = 10$ (1, 3), 3 (2, 4), $L_1 = H$ [36].

по соответствующим расстояниям r между центрами узлов (однако в общем случае эти параметры являются функциями от типов узлов, содержащих взаимодействующие частицы).

Важнейшая характеристика МРГ – величина энергии связи частицы A в узле f участка q со стенками поры или для узла f участка q открытой поверхности $Q_{q,f}$, которая рассчитывается как [35]

$$Q_{q,f} = -\beta^{-1} \ln \left\{ \frac{1}{V_f} \int_{r \in V_f} \exp(-\beta U_{As}(r)) dr \right\}, \quad (4)$$

$$\beta = 1/k_B T,$$

где $U_{As}(r)$ – потенциал взаимодействия частицы A со стенками поры. Интегрирование выполняется по объему ячейки $V_q = \lambda^3$ с номером f ; $\lambda = 1.12\sigma_{\text{Ar-Ar}}$. Отметим, что для искривленных поверхностей построение решеточной структуры может приводить к пересечению стенок поры части ячеек внутреннего пространства (например, для цилиндрических пор радиуса R_p). Это учитывается в значениях $Q_{q,f}$ уменьшением величины объема ячейки, доступной молекуле, находящейся в данной ячейке q . Приведенное определение (4) параметра $Q_{q,f}$ обеспечивает согласие МРГ с точным результатом при низкой плотности адсорбата. Локальные константы Генри в этом случае определяются как

$$a_{q,f} = \int_{\xi \in W(f)} \exp\{\beta Q_{q,f}(\xi)\} dV$$

интегрированием по всевозможным допустимым положениям ξ частицы A внутри ячейки f .

На рис. 2 показаны система щелеобразных пор и функция распределения узлов по энергии связи аргон–углеродный кристаллит [36]. Здесь кристаллит имеет квадратную форму со стороной квадрата L_q и толщину H_1 (в единицах λ), сами кристаллиты разделены между собой щелевидными порами шириной H . Кристаллиты образуют стопку высотой $L_q = N_c(H + H_1)$, где N_c – число кристаллитов в стопке, которая находится в контакте с четырех сторон с боковыми поверхностями кристаллитов из других стопок, которые перпендикулярно ориентированы по отношению к данной стопке. Кристаллиты в каждой стопке через один сдвинуты в противоположные стороны на длину L_1 . Один торец кристаллита (в направлении сдвига) остается в контакте с боковой поверхностью кристаллита соседней стопки, а противоположный торец не имеет контактов с боковой поверхностью кристаллита другой стопки. В этом месте осуществляется связь между щелевидными порами вдоль торца кристаллита. Расстояние между боковыми поверхностями соседних стопок в одном из направлений увеличивается на величину $2L_1$. Данные структуры обеспечивают регулярность образца и его механическую стабильность. На концах выступов кристаллита эта энергия (4) меньше Q_1 , а в углах контакта между соседними кристаллитами – выше. Распределения весов адсорбционных центров $F(Q)$ по энергиям связи ад-

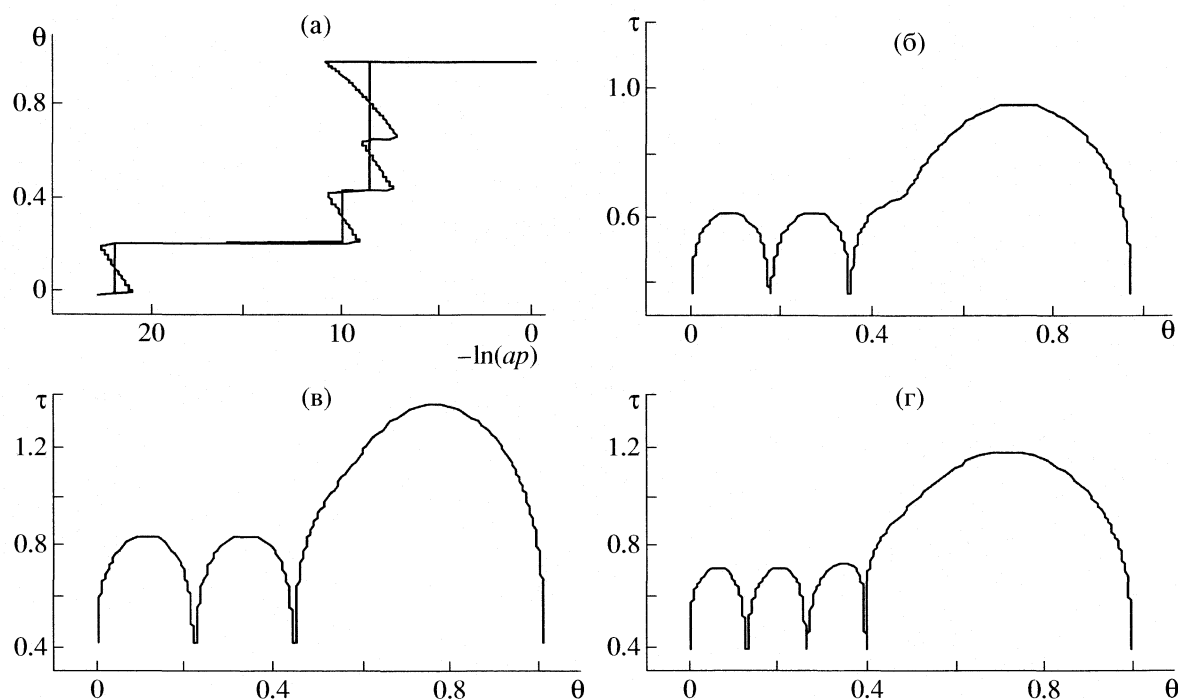


Рис. 3. Скачки плотности, построенные по правилу Максвелла, на изотерме адсорбции (а) и фазовые диаграммы для разной ширины щелевидной поры $H/\lambda = 9$ (б), 11 (в) 15 (г) при $Q_1 = 9.24\lambda$, $R = 1$, $z = 6$, $T = 100$ К; ap – безразмерное давление, отнесенное к $a = a_{k=t}$ – константе Генри для центрального слоя поры. Для системы аргон–углерод $\beta\epsilon_c = 1.19$.

сорбент–адсорбат Q для четырех вариантов щелевидных систем представлены на рис. 2б.

Локальные изотермы [18, 19]. Локальные изотермы для узлов разного типа с учетом прямых корреляций взаимодействующих частиц в квазихимическом приближении на расстояниях $r \leq R$ (R – радиус потенциала взаимодействия), $R < L$, запишутся как

$$a_{q,f}p = \left(\frac{\theta_{q,f}}{1 - \theta_{q,f}} \right)^{1+\gamma} \Lambda_{q,f}, \quad (5)$$

где p – давление адсорбтива, $\Lambda_{q,f}$ – множитель, учитывающий латеральные взаимодействия центральной молекулы адсорбата в узле f со всеми ближними соседями (вид функции $\Lambda_{q,f}$ см. в [20, 26–29]). Калибровочная функция γ была введена в [28, 29], чтобы скорректировать неточность описания эффектов корреляции латерально взаимодействующих молекул вблизи критической области. Учет калибровочной функции необходим для количественного описания экспериментальных данных.

Зная локальные заполнения узлов разного типа, можно найти среднюю степень заполнения общей пористой системы, взвешивая соответствующие вклады через введенные функции распределений:

$$\theta(p) = \sum_q F_q \sum_{f=1}^{t(q)} F_{q,f} \theta_{q,f}(p). \quad (6)$$

Равновесное распределение частиц по узлам разного типа $\theta_{q,f}$ находили из решения системы уравнений (5), (6), задавая θ итерационным методом Ньютона с точностью решения не менее чем 0.1%. Плотности сосуществующих газовой и жидкой фаз адсорбата определяли с помощью построения Максвелла [20, 37]. Уравнения (5), (6) представляют собой уравнения адсорбированной фазы, находящейся в сложном поле поверхностного потенциала, связанного со структурой порового пространства. Изменение внешнего давления вне поры меняет общую степень заполнения поры θ и соответственно все локальные заполнения $\theta_{q,f}$.

На рис. 3а показаны изотерма и скачки плотности, отвечающие сосуществующим фазам, для щелевидной поры шириной $H/\lambda = 9$ монослоев. Двум приповерхностным слоям соответствует двумерная конденсация в пределах каждого слоя, а в центральной части поры один скачок плотности может отвечать нескольким слоям – он формирует центральный купол. Полное множество изотерм адсорбции определяет полную совокупность скачков плотности между разреженной и плотной фазами адсорбата, которая представляет собой фазовую диаграмму расслаивания адсорбата. На рис. 3б–г даны фазовые диаграммы расслаивания для пор разной ширины: $H/\lambda = 9, 11$ и 15 монослоев. Первые два купола отвечают запол-

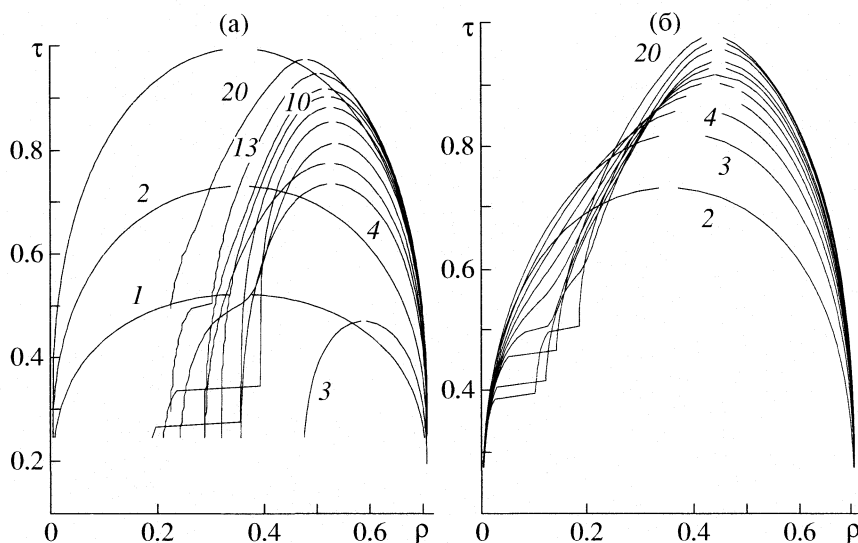


Рис. 4. Влияние ширины щелевидных пор на вид кривых расслаивания для $Q_1 = 9.24\epsilon$ (а) и 0.5ϵ (б) [38].

нениям первого и второго поверхностных слоев, третий купол отвечает заполнению оставшейся центральной части поры (рис. 3б). Третий приповерхностный купол (рис. 3г) появляется постепенно по мере увеличения ширины поры. На поле 3в этот купол не отделяется полностью от центрального купола.

Традиционно рассматриваются именно свойства центрального купола при исследовании объемного заполнения пор и их фазовых диаграмм. Он является результатом кооперативного поведения молекул адсорбата в поле стенок, покрытых плотной адсорбированной пленкой в случае сильного притяжения адсорбата стенкой. В целом каждая фазовая диаграмма имеет несколько куполов, порождаемых влиянием поверхностного потенциала, со своими критическими значениями плотности и температур.

Свойства диаграмм расслаивания. На вид фазовых диаграмм влияют взаимодействие адсорбата со стенками, геометрия и ширина пор. На рис. 4 представлены кривые расслаивания в случае сильного и слабого взаимодействия адсорбент–адсорбат в щелевидных порах [38]. Здесь плотность нормирована на максимально возможное число частиц для данной структуры с фиксированным числом ближайших соседей z . Для жесткой несжимаемой решетки $\rho = \theta/1.41$, так как $\lambda = \sigma(2)^{1/6}$.

При $H/\lambda = 1$ и 2 кривые симметричны и подобны друг другу, однако при размерах пор от 3 до 10 молекулярных диаметров фазовые диаграммы демонстрируют немонотонное изменение критических плотностей. Эти изменения критических плотностей имеют зигзагообразную форму. При $H/\lambda > 10$ монослоев критические плотности монотонно увеличиваются до объемного значения.

Аналогичная зигзагообразная зависимость критической плотности от ширины получена для цилиндрических пор. Это свойство зависит от потенциала взаимодействия адсорбата со стенками, а не от сечения поры. В то же время критическая температура монотонно падает с уменьшением ширины поры. Это уменьшение критической температуры тем больше, чем сильнее взаимодействие адсорбата со стенками пор.

В случае относительно слабого притяжения адсорбата стенками поры характер кривых фазовых диаграмм меняется. Типовой вид кривых показан на рис. 4б. Критические плотности имеют только один максимум при $H/\lambda = 9\text{--}10$, а критические температуры монотонно меняются, как на рис. 4а. Для цилиндрических пор влияние величины Q_1 приводит к аналогичным зависимостям [38].

Результаты расчетов показывают: 1) классификация пористых систем должна строиться на величине отношения характерных размеров молекул и пор, а не на геометрических размерах пор; 2) классификация пористых систем по размерам, предложенная М.М. Дубининым [13], должна быть уточнена. Область мезопор при адсорбции неполярных адсорбатов необходимо разделить на несколько участков в зависимости от характера кооперативного поведения адсорбата.

Влияние полидисперсности материала на вид диаграмм. Большинство пористых материалов полидисперсно, поэтому важное значение имеет общий вид диаграмм для систем, состоящих из пор разного размера. Наиболее часто экспериментальные данные по адсорбционной порометрии [39, 40], основанной на сопоставлении полной изотермы адсорбции системы с изотермами, относящимися к отдельным порам, трактуются как

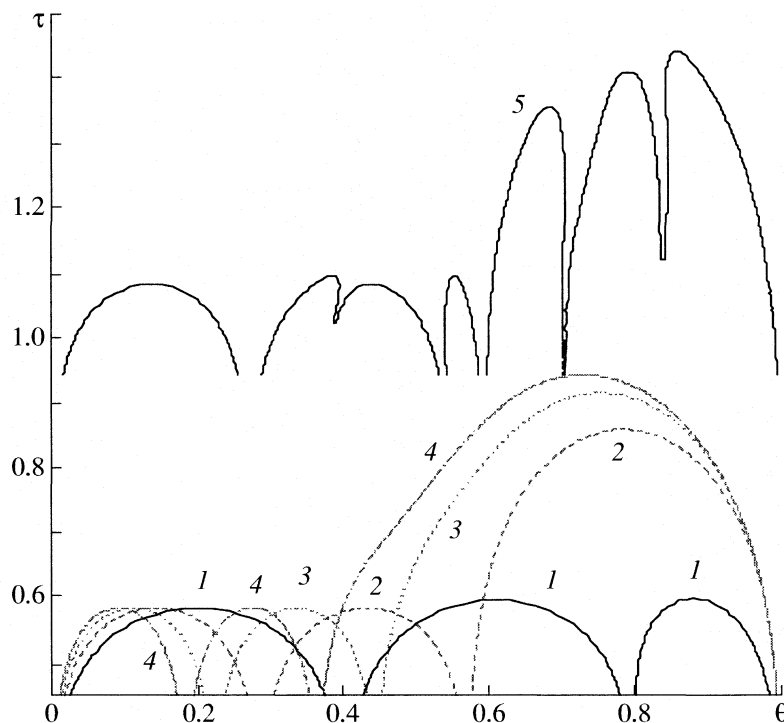


Рис. 5. Фазовые диаграммы аргона в изолированных щелевидных порах углерода шириной $H/\lambda = 5$ (1), 7 (2), 9 (3), 11 (4) (а) и в системе пор (5) с равномерным распределением пор по размерам. Кривая 5 сдвинута по оси ординат на величину 0.5 [36].

совокупность вкладов от независимых пор разного размера в виде

$$\theta_{\text{exp}}(p/p_0) = \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} F(D)\theta(D|p/p_0)dD, \quad (7)$$

где $D_{\min}$ и $D_{\max}$ – минимальный и максимальный размер рассматриваемого диапазона характерных пор; $F(D)$ – функция распределения пор по размерам, p_0 – давление насыщенного пара.

На рис. 5 даны кривые расслаивания, относящиеся к щелевидным порам. Расчеты выполнены для атомов аргона, конденсирующихся в отдельных порах углерода шириной $H/\lambda = 5, 7, 9, 11$ монослоев (точнее – рассмотрены четыре монодисперсные системы пор) (рис. 1а) в общей (полидисперсной) системе этих же пор с равномерной функцией распределения пор по размерам (кривая 5 сдвинута вверх по оси ординат на величину 0.5) [36]. Для монодисперсных систем с $H \geq 5\lambda$ и принятого потенциала адсорбент–адсорбат каждая полная фазовая диаграмма состоит из трех куполов. По мере увеличения плотности первые два купола относятся соответственно к первому и второму поверхностным монослоям, а третий купол отвечает заполнению оставшейся центральной (или объемной) части поры. Этот купол, описываю-

щий конденсацию адсорбата в центральной части поры, обычно обсуждается в большинстве публикаций [5, 8, 9, 39, 40]. Чем шире пора, тем выше критическая температура и меньше критическая плотность третьего купола. С увеличением размера поры уменьшается область заполнений, при которых происходит формирование поверхностных слоев, поэтому первые два купола уменьшаются по ширине. Следует отметить, что высота обоих приповерхностных куполов практически одинакова. Это определяется двумерным характером конденсации в обоих приповерхностных слоях.

Полная фазовая диаграмма пористой системы (кривая 5) состоит из семи куполов. Очевидно, что для непересекающихся пор она формируется как результат аддитивного сложения вкладов всех 12 отдельных куполов, представленных на кривых 1–4. Первый купол относится к одновременному заполнению первых поверхностных слоев всех пор с $H/\lambda = 5, 7, 9, 11$, поэтому его ширина отвечает заполнениям от нуля до $\theta \approx 0.25$. Второй купол относится ко второму приповерхностному слою поры с минимальной шириной $H = 5\lambda$, а вклады от остальных вторых слоев для пор с $H/\lambda = 7, 9, 11$ объединены в третий купол – их заполнение происходит при одном внешнем давлении адсорбтива. Оставшиеся четыре купола отве-

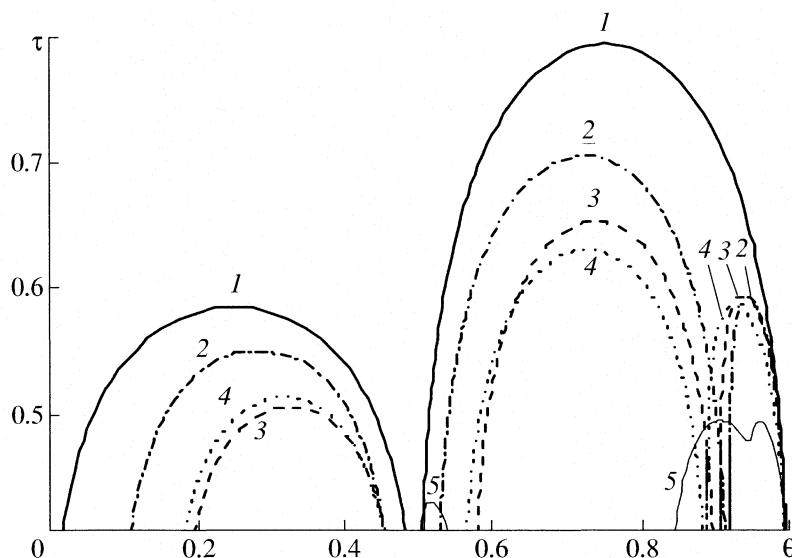


Рис. 6. Влияние структурных параметров системы кристаллитов на вид фазовых диаграмм аргона в углеродной поре при $L_q/\lambda = \infty$ (1), 40 (2), 20 (3–5); $H/\lambda = 4$ (1–4), 2 (5); $H_1/\lambda = \infty$ (1), 10 (2, 4), 3 (3, 5); $L_1 = H$ [36].

чают индивидуальным вкладом в полную фазовую диаграмму центральных областей каждой из пор $H/\lambda = 5, 7, 9, 11$. Их заполнение происходит при разных внешних давлениях: чем меньше ширина, тем меньше давление конденсации.

Наконец, следует отметить заметное искривление второго, пятого и седьмого куполов на полной фазовой диаграмме системы, тогда как купола для отдельных пор не имеют такого ярко выраженного искривления. Это искривление есть результат совместного влияния заполнения некоторой совокупности пор (а не одной-единственной поры) и изменения общей степени заполнения пористой системы при фиксированном внешнем давлении. Поэтому для совокупности изолированных друг от друга пор общая фазовая диаграмма зависит от вкладов пор разной ширины, входящих в общую систему.

Другая важная особенность пористых систем – наличие пересечений и сочленений пор разного размера и сечения, которые неизбежны при ограниченной протяженности отдельных участков пор, которые могут быть аппроксимированы в виде простых геометрических каналов. На рис. 6 показано влияние структурных (геометрических) параметров системы кристаллитов на вид фазовых диаграмм аргона в углеродной поре [36]. Параметрам системы пор и распределениям узлов по энергиям 1–4 на рис. 2 соответствуют диаграммы 2–5 на рис. 6. Кривая 1 на рис. 6 отвечает одиночной бесконечной щели шириной $H = 4\lambda$ ($L_q/\lambda = \infty$), для которой $F(Q_1) = F(Q_2) = 2/H$ и $F(Q_{f>2}) = 1-4/H$. Она состоит из двух куполов одинаковой ширины, отвечающих заполнениям первого и второго монослоев.

В силу ограниченности длины разных типов пор возникает влияние их концевых участков (что проявляется в изменениях энергии связи), и изменяется локальная ширина пор в местах их сочленений. Ограниченным, но относительно длинным щелям отвечают три купола (кривая 2). Первый купол связан с областью центров, энергетика которых близка к центрам на грани первого монослоя в щели (порядка Q_1). Напомним, что в областях контакта двух кристаллитов по периметру трех боковых сторон кристаллита существуют центры с сильной энергией связи адсорбата ($\sim 1.6Q_1$), а в углах контакта трех кристаллитов существуют самые сильные центры с энергией $\sim 2.4Q_1$ (их доля заметна только для самой узкой щели – кривая 5). Эти узлы заполняются в первую очередь, но они не формируют купол при малых θ , так как им отвечает квазиодномерная структура.

Второй купол отвечает заполнению центральной части щели, а третий купол связан с конденсацией молекул в областях пор шириной L_1 монослоев вдоль торцов кристаллита H_k . Уменьшение величины L в 2 раза (кривые 2 и 4), так же как и уменьшение ширины кристаллита H_k (кривая 3), сохраняет тип фазовой диаграммы, меняя количественные соотношения между шириной куполов. Для кривой 5 уменьшение H резко уменьшает критическую температуру (при $\tau < 0.5$ возможен переход к твердому состоянию адсорбата, которое не учитывается используемой моделью).

Из рис. 6 следует, что в отличие от изолированных пор система пересекающихся пор за счет увеличения локальных объемов в областях их сочленения имеет большее число куполов. Такая ситуация затрудняет априорное определение пол-

ного числа куполов фазовой диаграммы для сложной пористой структуры на основе знания числа изолированных участков системы, имеющих центры с сильно различающимися адсорбционными свойствами.

Гистерезисные петли. Явление капиллярной конденсации отражается на изотермах адсорбции и десорбции обратимой гистерезисной петлей. Данное явление широко используется на практике для нахождения функции распределения пор по размерам. Для этой цели предлагались различные варианты использования экспериментальных данных об адсорбционной и/или десорбционной ветвях изотермы адсорбции [5, 8, 9, 39, 40]. При этом все способы теоретического описания распределения пор по размерам основаны на связи величины равновесного давления насыщенного пара в изолированной поре с ее размером согласно уравнению Кельвина.

Однако в последнее время при описании адсорбционно-десорбционного гистерезиса исходят из концепции, которая рассматривает капиллярную конденсацию как процесс фазового перехода первого рода [41]. Напомним [42], что для расчета гистерезисной петли в объемной фазе необходимо в изотермических условиях построить спинодальную кривую, т.е. кривую, разделяющую области устойчивых и неустойчивых состояний вещества по отношению к малым возмущениям. Точками кривой спинодали являются особые точки изотерм, в которых происходит переход от метастабильных участков к абсолютно неустойчивым состояниям. Эти точки отвечают условиям: $\partial \ln p / \partial \theta = 0$, где θ – плотность (или средняя степень заполнения системы), $\theta = 1/\nu$, ν – удельный объем, приходящийся на молекулу, и p – давление в объемной фазе. Полное множество таких точек как функция температуры определяет саму кривую спинодали. Паровая ветвь спинодали отвечает переохлажденному пару, а жидкостная – перегретой жидкости [42]. Для адсорбционных систем применяются те же самые построения.

Физическая причина существования адсорбционной ветви спинодали связана с флуктуационной неустойчивостью адсорбционной пленки при увеличении ее толщины по мере конденсации адсорбата. Десорбционная ветвь спинодали обусловлена кооперативным поведением флюида в поре при уменьшении внешнего давления. Область устойчивости данной ветви определяется условиями начала процесса десорбции на конце поры, т.е. температурой, шириной поры и давлением насыщенного пара, при котором начинается десорбция. Величина этого давления зависит от соотношения взаимодействий молекул флюида с поверхностью и между собой. Считается [41], что давление на десорбционной ветви практически совпадает с давлением равновесия жидкость–пар

в относительно длинных изолированных порах. Тогда гистерезисная петля однозначно определяется адсорбционной ветвью спинодали и равновесным скачком плотности на изотерме, связывающим сосуществующие разреженную и плотную фазы. Для таких расчетов привлекаются методы Монте-Карло, интегральных уравнений, функционала плотности и МРГ. Количественной интерпретации явления капиллярной конденсации не существует до настоящего времени [43], поэтому продолжают работы по совершенствованию теории этого процесса.

Как показано выше, анализ фазовых диаграмм свидетельствует о том, что в случае узкопористых адсорбентов полные фазовые диаграммы, т.е. диаграммы, описывающие весь диапазон степеней заполнения пористой системы, являются многокупольными [34, 36, 44]. Это обусловлено тем, что пространственные области, в которых происходит процесс расслаивания адсорбата на низко- и высокоплотные фазы при данном внешнем давлении, в сложных адсорбционных полях определяются природой потенциала взаимодействия адсорбат–адсорбент. Соответственно следует ожидать и существование многокупольных диаграмм спинодальных состояний.

На рис. 7а представлены фазовая диаграмма (кривая 1) и спинодальные диаграммы, отвечающие адсорбционной (кривая 2) и десорбционной (кривая 3) ветвям изотерм адсорбции во всем диапазоне температур [45]. Расчет выполнен для аргона, находящегося в бесконечной щелевидной поре шириной 7 монослоев ($z = 6$). В узких порах критическая температура $T_c(H)$ для щелей или $T_c(D)$ для цилиндров зависит от их характерного размера. С уменьшением характерного размера (H, D) критическая температура уменьшается [46–50]. Принцип построения спинодальных диаграмм показан на вставке рис. 7а. Скачок плотности BDF на изотерме при конденсации адсорбата обозначен сплошной линией, он спрямляет неравновесный (или метастабильный) участок изотермы $BCDEF$, который имеет традиционный вид петли Ван-дер-Ваальса [20, 37]. Площади областей DEF и DBC , построенные согласно правилу Максвелла, равны, и плотности в точках B и F соответствуют равновесным плотностям сосуществующих газовой и жидкой фаз. Штриховая линия AE соответствует скачку плотности при переходе с жидкофазной спинодали EF в паровую фазу на десорбционной ветви, а штриховая линия CG – скачку плотности при переходе с газовой спинодали BC в жидкую фазу на адсорбционной ветви. Разность давлений в точках F и E определяет ширину метастабильной жидкофазной области, а разность давлений в точках C и B – ширину метастабильной парофазной области. Однако для относительно длинных изолированных пор допускают, что давление на десорбционной ветви

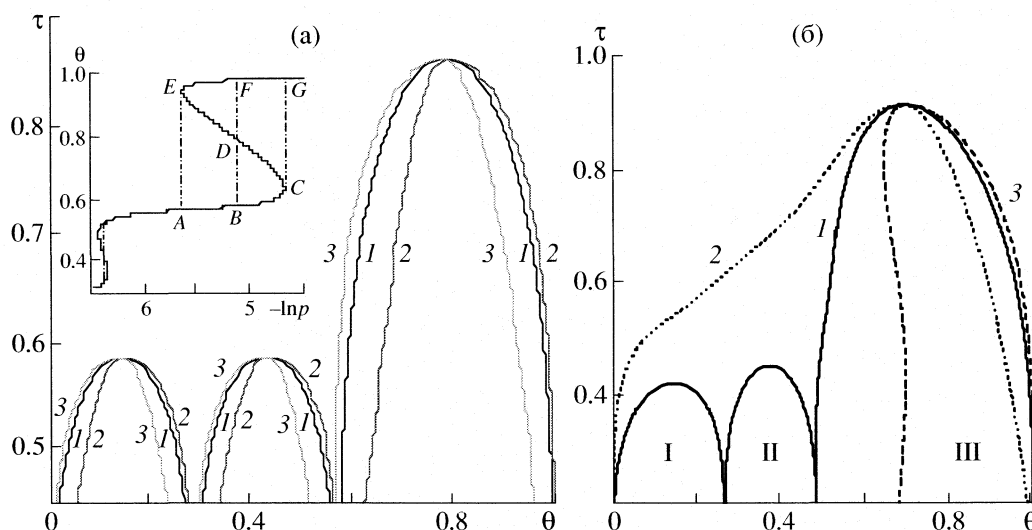


Рис. 7. Фазовые диаграммы: а – аргона в щелевидной поре углерода шириной $H/\lambda = 7$ (1) и ее аналоги для паровой (2) и жидкостной (3) ветвей спинодали ($z = 6$); на вставке даны спинодальные ветви для пара и жидкости при $\tau = T/T_c = 0.625$; б – аргона в цилиндрической поре $D = 15\delta$, $z = 12$ (система Ar–SiO₂) [45].

совпадает с равновесным, поэтому за ширину петли гистерезиса принимают ширину метастабильной парофазной области. Помимо петли для центрального купола, показана аналогичная петля, относящаяся к заполнению второго приповерхностного монослоя.

На рис. 7б показаны такие же равновесные фазовые диаграммы (кривые 1) и спинодальные диаграммы (кривые 2 и 3) для адсорбата в цилиндрической поре диаметром 15 монослоев ($z = 12$), находящегося при температурах ниже критической. Первые два купола (обозначенные римскими цифрами) относятся к расслаиванию адсорбата вблизи поверхности в первом и втором цилиндрических монослоях. Для них критические температуры существенно ниже, чем для третьего купола. Отличие типа структуры спинодальной диаграммы (показаны ветви только для центрального купола) в цилиндрической поре от аналогичной диаграммы для щелевидной поры связано с преобладанием вклада приповерхностных областей, с типом решеточной структуры z и с более низкой температурой. Таким образом, на вид спинодальных диаграмм оказывают влияние все молекулярные свойства системы адсорбат–адсорбент.

Так как за процесс капиллярной конденсации отвечают заполнения центральных областей пор, то свойства гистерезисных петель будут обсуждаться только для центрального купола.

Влияние молекулярных свойств системы на петлю гистерезиса [45]. На рис. 8а показано влияние природы поверхности стенок пор, которая моделируется величиной энергии взаимодействия адсорбент–адсорбат, на величины нормирован-

ной ширины петли гистерезиса в щелевидных ($H = 10\delta$) и цилиндрических ($D = 15\delta$) порах. Здесь $\Delta p = p_a(H, D) - p_0$, где $p_a(H, D)$ – давление газовой ветви спинодали в щелевидной поре шириной H или цилиндрической поре диаметром D , p_0 – давление насыщенного пара. Обе величины $p_a(H, D)$ и давление насыщенного пара p_0 есть функции температуры. В цилиндрических порах расчет выполнен с потенциалом стенки протяженностью два (3) и три (4) монослоя ($z = 12$). Чем больше протяженность потенциала стенки, тем меньше центральная область поры с $Q_f = 0$, в которой реализуется капиллярная конденсация адсорбата, и тем меньше ширина гистерезисной петли.

В случае сильного взаимодействия адсорбат–адсорбент природа поверхности стенок пор относительно слабо влияет на ширину гистерезисной петли для щелевидных и цилиндрических пор, точнее, при безразмерном отношении $\alpha = Q_1/\epsilon > 3$ ($z = 12$) и $Q_1/\epsilon > 2$ ($z = 6$). При $Q_1/\epsilon < 3$ для $z = 12$ и $Q_1/\epsilon < 2$ для $z = 6$ давление насыщенного пара (рис. 5а) приближается или превышает величину p_0 . Эту область энергий условно назовем отвечающей “слабой адсорбции”. Равенство $p_a(H, D) = p_0$ имеет место при $Q_1/\epsilon \sim 0.6$ –1.5 для щелевидных и цилиндрических пор. Соотношение $p_a(H, D) > p_0$ при $Q_1/\epsilon < 0.6$ –1.5 отвечает плохо смачиваемым стенкам (или несмачиваемым при $Q_1/\epsilon \sim 0$), а обратное соотношение $p_a(H, D) < p_0$ при $Q_1/\epsilon > 0.6$ –1.5 отвечает смачиваемым стенкам пор. Для слабой адсорбции ширина петли резко увеличивается с уменьшением энергии связи адсорбент–адсорбат. (Для обоих типов пор при $Q_1/\epsilon > 3.0$ все материалы условно можно считать одинаково хорошо смачиваемыми.)

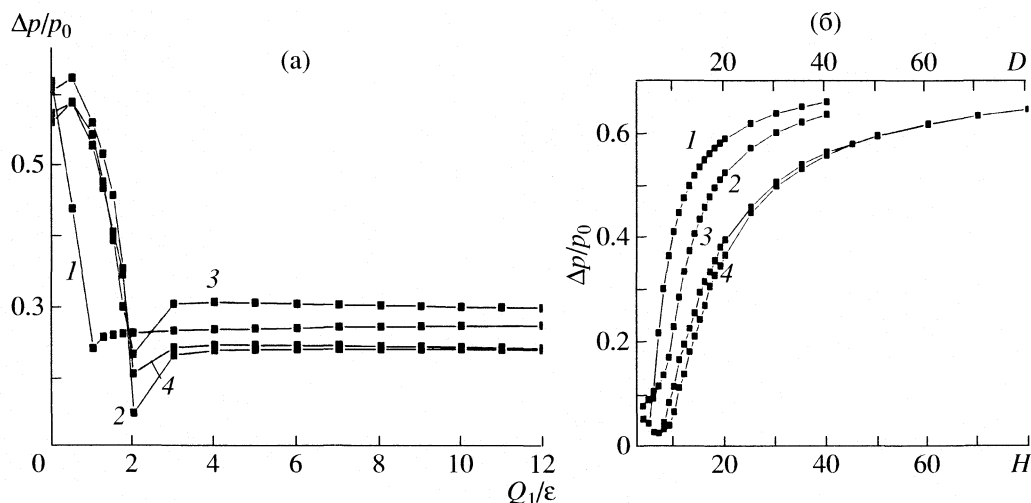


Рис. 8. Влияние молекулярных параметров на ширину петли гистерезиса [45]; зависимости нормированной ширины гистерезисной петли $\Delta p/p_0$ для щелевидных (1, 2) и цилиндрических (3, 4) пор от энергии взаимодействия адсорбент–адсорбат (а) и от характерного размера поры (б); $H = 10\delta$, $D = 15\delta$, $z = 6$ (1, 3) и 12 (2, 4).

Следует подчеркнуть, что понижение или повышение давления насыщенного пара в поре определяется молекулярными параметрами системы адсорбент–адсорбат и *явным* образом не связано с кривизной мениска на границе пар–жидкость внутри поры (как это обычно предполагается при использовании уравнения Кельвина). Неявная связь между энергией связи адсорбент–адсорбат и кривизной мениска на границе раздела пар–жидкость в порах существует, однако это отдельный вопрос.

Влияние размерного фактора пор иллюстрирует зависимость ширины гистерезисной петли от характерного размера поры (система Ar–SiO₂) для тех же молекулярных параметров, что и на рис. 8а. Значение $H = 6\delta$ является первой величиной, при которой возможно наличие петли в центральной части поры (т.е. капиллярная конденсация), так как для $H = 5\delta$ критическая температура центрального купола примерно равна критической температуре приповерхностных куполов. При этом $\Delta p/p_0 \geq 0.55$ можно считать нижней границей реализуемых петель, относящихся к центральному областям. Для $H < 6\delta$ петля гистерезиса также возможна, но только при адсорбции в микропористых адсорбентах [9–14]. Для H/δ от 6 до 10 наблюдается влияние четности и нечетности значений ширины поры на величину критической плотности адсорбата (при дальнейшем увеличении H этот фактор перестает играть роль), ширина петли гистерезиса в этой области значений H резко уменьшается [38].

Для цилиндрических пор ширина петли уменьшается более быстро. При $D = 6\delta$ имеем $\Delta p/p_0 \approx 0$. Это означает, что для области диаметров 2 нм гистерезис практически отсутствует и имеет четко

выраженную форму лишь при $\Delta p/p_0 > 0.1$, что соответствует цилиндрам с диаметром больше 3 нм. Для того чтобы проводить количественные сопоставления расчетных данных с экспериментами по адсорбции азота и аргона в мезопористых материалах типа MCM-41 [51–54], необходим учет калибровочной функции.

Влияние неоднородности стенок пор на условия капиллярной конденсации показано на рис. 9. Варьировалась степень неоднородности стенок цилиндрических пор для двух диаметров MCM-41 [51–54]. Представлены по четыре варианта расчета изотерм адсорбции с адсорбционными спинодальными ветвями (четные номера кривых). Рассчитанные кривые при 87.3 К ($\tau = 0.58$) отличаются степенью аморфизации материала поверхности. Однородным стенкам пор (без аморфизации) отвечают кривые 1 и соответственно 2. Энергетические параметры неоднородных стенок для кривых 5 и 6 были получены в работе [55] из экспериментальных данных по адсорбции аргона на плоской поверхности силикагеля ([9], стр. 84), с учетом влияния кривизны стенок в разных цилиндрических каналах. Параметры кривых 3 и 4 соответствуют уменьшению степени аморфизации в 2 раза, а параметры кривых 7 и 8 получены при увеличении степени аморфизации в 2 раза по сравнению с параметрами кривых 5 и 6. Полученные кривые демонстрируют, что, хотя капиллярная конденсация происходит в центральной части поры, варьирование свойств стенок пор оказывает влияние на положение и ширину петли адсорбционно–десорбционного гистерезиса. Для указанных вариаций свойств стенок поры величины $\Delta p/p_0$ меняются от 0.031 до 0.046 для поры 4.4 нм и от 0.127 до 0.138 для поры 5.4 нм.

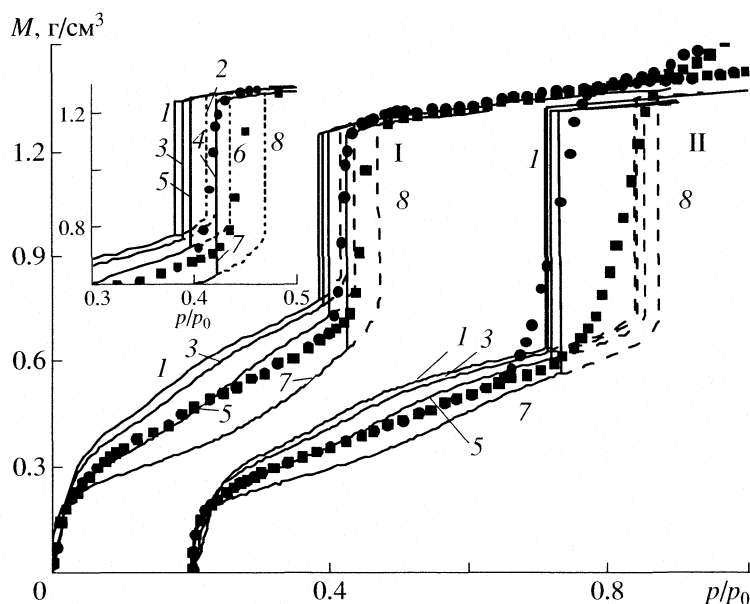


Рис. 9. Зависимости изотерм адсорбции и десорбции аргона M от степени неоднородности стенок цилиндрических пор МСМ-41 диаметром 4.15 (I) [54] и 5.54 нм (II) [52]. Нечетные номера кривых отвечают десорбционным ветвям, четные – адсорбционным. Кривые 1, 2 отвечают однородным стенкам; для кривых 5, 6 неоднородность стенок отвечает эксперименту [55], для пар кривых 3, 4 и 7, 8 энергии взаимодействия адсорбат – адсорбент в 2 раза меньше и больше, чем для кривых 5, 6. Семейство кривых II смещено по оси давления на величину 0.2. Символы “круг” и “квадрат” отвечают десорбционным и адсорбционным ветвям обеих экспериментальных изотерм. Вставка показывает изотермы I в крупном масштабе [45].

Расчеты показывают, что теория качественно отражает экспериментальные данные как по области существования, так по ширине петли гистерезиса. Для количественного описания необходим учет полидисперсности материала МСМ-41: экспериментальные гистерезисные ветви монотонно меняются с ростом давления, тогда как теоретические расчеты для монодисперсных систем дают на гистерезисных ветвях скачки плотности.

Таким образом, ширина петли адсорбционно-десорбционного гистерезиса зависит от всех молекулярных свойств системы адсорбат-адсорбент. На ширину гистерезисной петли также оказывает влияние температура измерения. Поэтому при решении задачи о повышении точности определения функции распределения пор по размерам из экспериментальных изотерм адсорбции, имеющих гистерезис, необходимо учитывать как специфику исследуемой мезопористой системы адсорбент-адсорбат, так и условия проведения эксперимента.

Критические размеры мезопор. Новые эксперименты [51–54] в строго структурированных порах МСМ-41 показали исчезновение петли гистерезиса по мере уменьшения диаметра поры. Критическое значение диаметра, при котором исчезает петля гистерезиса, по данным эксперимента в ~2 раза превышает теоретические предсказания. Для преодоления данного расхождения теории и эксперимента была сформулирована концепция

квазиодномерности поведения адсорбата в узких порах [57, 58]. С помощью калибровочных функций был разработан молекулярный подход для описания процесса адсорбционно-десорбционного гистерезиса в мезопористых адсорбентах МСМ-41 для атомов аргона и молекул азота. Расчет выполнен в квазихимическом приближении с калибровочной функцией, обеспечивающей для малых диаметров пор согласие со статистически-точными результатами фрагментного метода [56].

Исследованная зависимость критической температуры капиллярной конденсации адсорбата в цилиндрических порах МСМ-41 от диаметра поры показана на рис. 10 (1 – обычное квазихимическое приближение с использованием закона соответственных состояний; 2 – квазихимическое приближение, калиброванное на бесконечный объем; 3 – квазихимическое приближение, калиброванное с учетом вклада размерного эффекта). Первые две кривые показывают отсутствие петли гистерезиса при $D = 4–5$ монослоев, тогда как для третьей кривой критический размер диаметра пор отвечает 13 монослоям. Характер поведения кривых сосуществования пар-жидкость оказывается чувствительным к использованному способу расчета. На вставке показаны семейства центральных куполов для каждого из перечисленных вариантов способа расчета. Учет калибровочных функций с размерным вкладом меняет не только вид каждого из куполов, но и характер зависимости

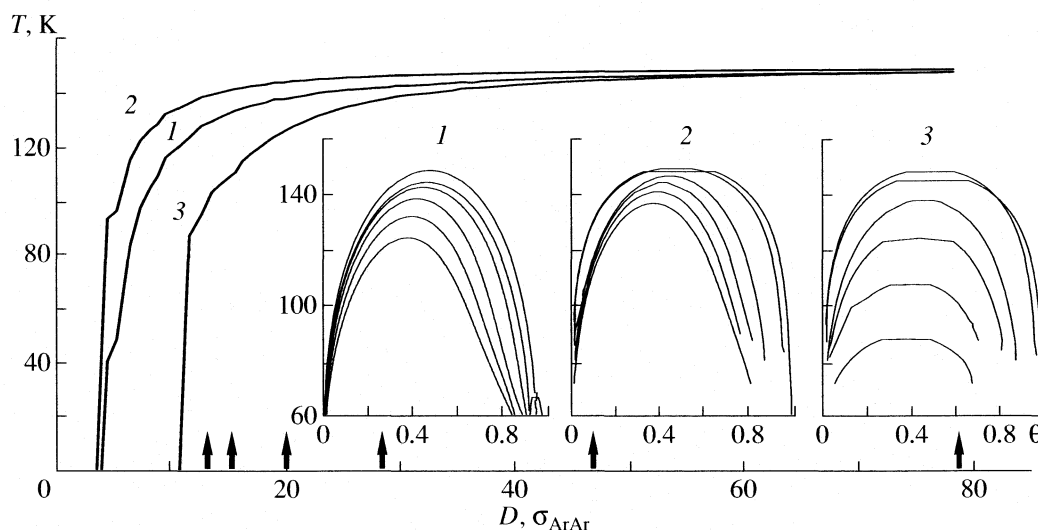


Рис. 10. Критическая температура для атомов аргона как функция диаметра цилиндрического канала; расчет в квази-химическом приближении: без калибровки (1), калибровка для объемной фазы (2), калибровка с учетом вклада размерного эффекта пор (3). На вставке даны кривые сосуществования пар–жидкость для шести диаметров, отмеченных стрелками на оси абсцисс.

кривой сосуществования от величины диаметра поры. Результаты расчетов полностью согласуются с экспериментальными данными [51–54].

Разработанная теория позволила сформулировать критерии для характерных значений размеров пор разной геометрии, относящихся к малым объемам, в которых отсутствуют фазовые переходы первого рода [57, 58]. Граница между первой и второй областью размеров пор экспериментально фиксируется по исчезновению/появлению петли гистерезиса при строго равновесных измерениях изотерм адсорбции–десорбции с уменьшением/увеличением размера пор. В итоге весь диапазон размеров пористых систем, традиционно исследуемых методами адсорбционной порометрии с характерным размером от одного до 50–100 нм, может быть разбит на три участка.

1. Участок размером от ~2 до ~4 нм. В нем отсутствуют петля гистерезиса и капиллярная конденсация из-за малых размеров каналов. Это не исключает наличия так называемых размытых фазовых переходов, проявляемых на концентрационных и температурных зависимостях для теплотемкости адсорбата. Однако такие эксперименты исключительно сложны и в литературе неизвестны. На сегодняшний день единственным доказательством являются прямые эксперименты по адсорбционным измерениям. Численные эксперименты не обеспечивают достаточной точности и надежности описания реальных экспериментов.

2. Участок размером от ~4 до 10–15 нм. В нем размерные ограничения настолько сильно влияют на критические параметры центрального купола, что ими нельзя пренебречь. Факт зависимо-

сти критической температуры расслаивания от размера поры подтвержден всеми теоретическими методами и существующими адсорбционными измерениями.

3. Участок размером от 15 до 50–100 нм включает в себя относительно широкие поры, в которых не только отсутствует перекрывание поверхностных потенциалов, но и ограниченность объема пор приводит к малым (~1–2%) отличиям критических параметров процесса расслаивания адсорбата.

Следовательно, традиционная область мезопор, определяемая по классификации М.М. Дубинина от 2 до 5–100 нм, должна быть разделена на три участка. Это деление отражает характер кооперативного поведения адсорбата в ограниченных объемах пористых систем. При наличии дальнего действия вклада в потенциал взаимодействия адсорбат–стенка эти области соответственно увеличиваются пропорционально радиусу потенциала взаимодействия между молекулами адсорбата.

Закключение. В последнее время начаты систематические исследования фазовых диаграмм адсорбатов сферической формы в мезопористых системах методами статистической термодинамики. Анализ расслаивания адсорбата в пористых системах с точки зрения теории фазовых переходов первого рода показал сильное влияние поверхностного потенциала на вид кривых расслаивания. Были выявлены специфические особенности кривых сосуществования жидкость–пар на этих диаграммах для инертных атомов и простых сферических молекул, находящихся в “узких” порах разной геометрии. Показано, что неоднород-

ное распределение поверхностного потенциала ответственно за появление в пористых средах множественности локальных областей со своими сосуществующими фазами пар–жидкость. Кривые расслаивания, начиная от изолированных пор разной геометрии до сложных пористых систем, имеют многокупольную структуру, зависящую от энергии взаимодействия молекул между собой и со стенками поры.

Кооперативные процессы “самостоятельно” выделяют подобласти общего объема пор, в которых происходят фазовые превращения. Основные фазовые превращения имеют квазидвумерный и квазитрехмерный характер, хотя изменение локальных степеней заполнения вовлекает множество других соседних участков. Введенное новое понятие об “узких” мезопорах связано с существованием границы размеров пор, при которых возможны фазовые превращения в ограниченных объемах. Эти превращения являются прямыми аналогами объемных фазовых превращений с модифицированными критическими параметрами. Наконец, существование критических характерных размеров мезопор, отвечающих границе размеров, при которых появляются петля гистерезиса и капиллярная конденсация, есть следствие потери квазидвумерного характера поведения флюида.

Капиллярная конденсация, как любой процесс фазового перехода первого рода, сопровождается явлением адсорбционно-десорбционного гистерезиса. Существование адсорбционной ветви спинодали связано с флуктуационной неустойчивостью адсорбционной пленки при увеличении ее толщины по мере конденсации адсорбата. Десорбционная ветвь гистерезисной петли обусловлена кооперативным поведением флюида в поре при уменьшении внешнего давления. Область устойчивости этой ветви определяется условиями начала процесса десорбции на конце поры. Спинодальные переходы в процессах адсорбции–десорбции в порах могут происходить между разными локальными областями. Тип диаграмм “плотность–температура” для газовой и жидкостной спинодальных ветвей в порах подобен равновесным фазовым диаграммам пар–жидкость: они имеют единую критическую точку. При этом ветви для плотной фазы смещены к меньшим плотностям, а ветви разреженной фазы – к большим плотностям. Показано, что ширина поры, потенциал взаимодействия адсорбата со стенками поры и шероховатости стенок пор влияют на ширину петель адсорбционно-десорбционного гистерезиса в щелевидных и цилиндрических порах.

Разработанная теория включает в себя расчет обеих ветвей адсорбционно-десорбционного гистерезиса на изотермах адсорбции, что позволяет повысить точность расчета давления насыщенно-

го пара в порах по сравнению с уравнением Кельвина. Сейчас для определения функции распределения пор по размерам преимущественно используется только десорбционная ветвь. Анализ фазовых превращений в порах, в принципе, позволяет одновременно и независимо сопоставлять обе рассчитываемые ветви гистерезисной петли с экспериментальными данными, что увеличивает объем экспериментальной информации при поиске функции распределения пор по размерам.

Проведенный анализ предполагает обязательное наличие равновесного распределения молекул. Гистерезисные явления возможны в отсутствие такого распределения, и их анализ должен быть проведен на основе теории динамических процессов. Очевидно, что с понижением температуры и уменьшением ширины поры вероятность существования неравновесных состояний адсорбата увеличивается. Наиболее часто эта неравновесность состояний реализуется в микропорах – очень узких порах, в которых происходит перекрывание потенциалов взаимодействия между стенками поры. Поэтому выяснение природы гистерезисных явлений и уточнение экспериментальных способов проверки установления равновесных распределений молекул продолжают оставаться важными проблемами теории фазовых переходов в узкопористых материалах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32031а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Carman P.C.* Flow of gases through porous media. L.: Butterworths, 1956.
2. *Тимофеев Д.П.* Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
3. *Саттерфильд Ч.Н.* Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976. 240 с.
4. *Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич В.Р., Чирков Ю.Г.* Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971. 362 с.
5. *Хейфец Л.И.* Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 320 с.
6. *Мэйсон Э., Малинаускас А.* Перенос в пористых средах: модель запыленного газа. М.: Мир, 1986. 200 с.
7. *Ruthven D.M.* Principles of Adsorption and Adsorption Processes. N.Y.: J. Wiley, 1984.
8. *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных пористых материалов, Новосибирск: Наука, 1999. 469 с.
9. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
10. *The Structure and Properties of Porous Materials.* L.: Butterworths, 1958. 389 p.

11. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 294 с.
12. Адсорбция и пористость. М.: Наука, 1976. 357 с.
13. Дубинин М.М. // Успехи химии. 1955. Т. 24. С. 3.
14. Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970.
15. *van Brakel J.* // Powder Technology. 1975. № 11. Р. 205.
16. Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И. Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 376 с.
17. *de Boer J.H.* // Proc. 10-th Symposium Colston Res. Soc. 1958. Р. 68.
18. Товбин Ю.К. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 4. С. 827.
19. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 10. С. 1839.
20. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
21. *Ruckenstein E., Vaidyanathan A.S., Youngquist G.R.* // Chem. Eng. Sci. 1971. V. 26. Р. 1305.
22. Мамлеев В.Ш., Золотарев П.П., Гладышев П.П. Неоднородность сорбентов. Алма-Ата: Наука, 1989. 287 с.
23. *Mayagoitia V., Rojas F., Kornhauser I.* // Langmuir. 1993. V. 9. Р. 2748.
24. *Dufau N., Llewellyn P.L., Martin C., Coulomb J.P., Grillet Y.* // Fundamentals of Adsorption 6". Paris: Elsevier, 1998. Р. 63.
25. *Grun M., Schumacher K., Unger K.* // Ibid. Р. 569.
26. *Votyakov E.V., Tovbin Yu.K., MacElroy J.M.D., Roche A.* // Langmuir. 1999. V. 15. Р. 5713.
27. Вишняков А.М., Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н., Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2000. V. 74. Р. 501.
28. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б., Вотяков Е.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 9. С. 1514.
29. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1998. V. 72. Р. 2254.
30. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.
31. *Steele W.A.* The Interactions of Gases with Solid Surfaces. N.Y.: Pergamon, 1974.
32. Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит. 1961. 929 с.
33. Гвоздев В.В., Товбин Ю.К. // Изв. АН. Серия хим. 1997. № 6. С. 1109.
34. Еремич Д.В., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 4. С. 720.
35. Товбин Ю.К. // Там же. 1995. Т. 69. № 1. С. 118.
36. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б., Еремич Д.В. // Там же. 2004. Т. 78. № 3. С. 512.
37. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 486 с.
38. Товбин Ю.К., Вотяков Е.В. // Изв. АН. Серия хим. 2001. № 1. С. 48.
39. *Everett D.H.* // The Solid-Gas Interface / Ed. by E.A. Hood. N.Y.: Dekker, 1967. 1055 p.
40. Плаченков Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. Л.: Химия, 1988. 175 с.
41. *Evans R.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 46. Р. 8989.
42. Скрипов В.П., Файзуллин М.З. Фазовые переходы кристалл–жидкость–пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003. 160 с.
43. *Neimark A.V., Ravikovitch P.I., Vishnyakov A.* // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. Р. 2.
44. Товбин Ю.К., Еремич Д.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 11. С. 2208.
45. Товбин Ю.К., Петухов А.Г., Еремич Д.В. // Там же. 2007. № 5. С. 813.
46. *Nakanishi H., Fisher M.E.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. Р. 3279.
47. *Tarasona P., Marconi U.M.B., Evans R.* // Mol. Phys. 1987. V. 60. Р. 573.
48. *de Kreizer A., Michalski T., Findenegg G.H.* // Pure Appl. Chem. 1991. V. 63. Р. 1495.
49. *Tovbin Yu.K., Votyakov E.V.* // Langmuir. 1993. V. 9. Р. 2652.
50. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1994. V. 68. Р. 287.
51. *Morishide K., Shikimi M.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. Р. 7821.
52. *Kruk M., Jaroniec M.* // Chem. Mater. 2000. V. 12. Р. 222.
53. *Neimark A.V., Ravikovitch P.I., Vishnyakov A.* // Phys. Rev. E. 2000. V. 62A. Р. R1493.
54. *Ravikovitch P.I., Wei D., Chueh W.T., Haller G.L., Neimark A.V.* // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. Р. 3671.
55. Товбин Ю.К., Петухов А.Г. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 10. С. 1860.
56. Товбин Ю.К. // Там же. 1996. Т. 70. № 4. С. 700.
57. Товбин Ю.К. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. № 12. С. 2766.
58. Товбин Ю.К., Петухов А.Г., Еремич Д.В. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 3. С. 488.

АДСОРБЦИОННО-КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ОКСИДОМ ХРОМА

© 2008 г. В. Е. Островский*, Е. А. Кадышевич**, Б. В. Гостев*, А. Л. Лapidус***

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

**Российская академия наук, Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова, Москва

***Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

E-mail: vostrov@cc.nifhi.ac.ru, albert@ioc.ac.ru, kadyshevich@mail.ru

Поступила в редакцию 31.01.2008 г.

Исследована хемосорбция водорода на пористом оксиде хрома при температурах до 723 К в условиях контролируемого содержания кислорода, водорода и воды в образцах. Измерены молярные теплоты хемосорбции при температурах до 473 К. Установлено, что водород хемосорбируется (310 кДж/моль) в виде воды и поглощается в объем оксида (165 кДж/моль) в виде координационно связанных атомов. Изменения молярных теплот по мере хемосорбции обусловлены изменением соотношения процессов хемосорбции и сорбции. Сделан вывод, что все наблюдаемые явления и количественные результаты вполне могут быть поняты на основании простых лэнгмюровских представлений без предположений о неоднородности поверхности.

Оксид хрома широко используют как однокомпонентный катализатор, а также как компонент $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ или более сложных по составу катализаторов для ускорения различных окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием водорода или с одновременным участием H_2 , CO_2 и H_2O в широком интервале температур от 500 до 800 К, а иногда – при более высоких температурах. В качестве примеров приведем дегидрирование пропана в присутствии небольших добавок O_2 [1, 2] и этана в присутствии CO_2 [3], окислительное дегидрирование изобутана [4] и гидродеалкилирование смесей ароматических углеводородов, содержащих более десяти атомов С [5]; Cr_2O_3 используют в качестве компонента катализаторов синтеза метанола и шифт-реакции (см., например, [6]).

Выяснение термокинетических закономерностей и механизма хемосорбции H_2 на Cr_2O_3 может содействовать созданию обоснованных представлений о механизмах реакций и формированию обоснованных кинетических уравнений для регулирования скорости промышленных процессов. Зачастую при протекании каталитических реакций поверхность катализатора частично восстановлена, причем степень окисленности поверхности зависит от состава реагирующей среды и условий. Поэтому изучение хемосорбции H_2 на Cr_2O_3 целесообразно проводить в широком интервале контролируемого изменения температуры и степени окисленности поверхности. Каталитические и физико-химические свойства оксида хрома изучались многими исследователями. Между тем, об

энергии связи водорода с поверхностью Cr_2O_3 и о скорости хемосорбции H_2 при разных температурах известно очень немного.

Адсорбционно-калориметрические исследования на Cr_2O_3 выполнялись лишь до 1940 г. при температурах не выше комнатной [7, 8] на основании доступных в то время методик. При более высоких температурах исследования такого рода не проводились; это связано с трудностями количественных исследований на оксидах в условиях повышенных температур, когда необходимо исключить или учесть множество побочных процессов, таких как диффузия адсорбатов в глубь образцов, диффузия примесей на поверхность, взаимодействия веществ на поверхности и десорбция продуктов этих взаимодействий и др., а также с трудностями, связанными с необходимостью достаточно точного измерения малых количеств тепла. Подробно об этих трудностях и о способах их преодоления см. [9–11]. Методики, использованные в первой половине прошлого века, не удовлетворяют современным требованиям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основы методики хемосорбционных и калориметрических измерений

Адсорбент. В хемосорбционных и адсорбционно-калориметрических опытах мы использовали Cr_2O_3 в виде гранул размером 1–2 мм, полученных в результате таблетирования Cr_2O_3 (“ч.д.а.”) и прогрева на воздухе ~700 К в течение 6 ч с последующим дроблением таблеток и фракциони-

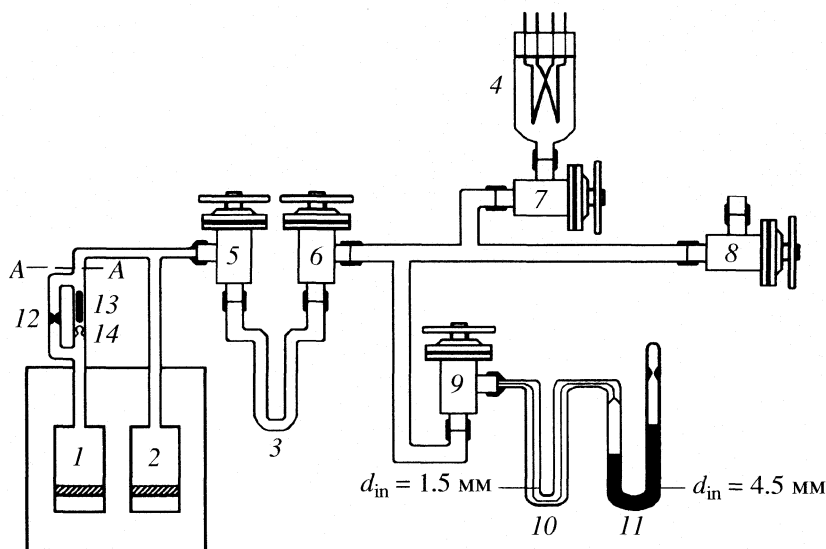


Рис. 1. Схема адсорбционной установки: 1 – рабочая ампула; 2 – сравнительная ампула, 3 – стеклянная ловушка; 4 – термопарный манометр; 5–9 – металлические сильфонные краны, 10 – капиллярная ловушка, 11 – Hg-манометр, 12 – перетяжка, 13 – магнит, 14 – внутренняя перегородка.

рованием по размерам. Исследовали образцы 1 (1.06 г, 7.57 м²) (для некалориметрических опытов), 2 и 3 (0.89 г, 6.3 м² каждый) (для калориметрических опытов). Поверхность измерили после высокотемпературной обработки, для чего имели в установке специальную дополнительную ампулу с образцом, который обрабатывали аналогично исследуемому образцу, а затем отпаяли под вакуумом. Опыты выполнены в статической стеклянной вакуумной адсорбционной установке, снабженной металлическими сильфонными кранами без смазки.

Калориметр. Тепловые эффекты измеряли калориметрически в дифференциальном двойном микрокалориметре ДМК-1, разработанном по образцу микрокалориметров ФОСКА [11, 12]; для измерения тепловых потоков использованы прецизионные мостовые схемы на основе Pt-термометров.

Установка и измерительные процедуры. Схема установки дана на рис. 1. Скорости хемосорбции измеряли по снижению давления адсорбата во времени. Использовали ламповые термопарные манометры (по теплопроводности), откалиброванные по соответствующему газу. Сравнение скоростей хемосорбции проводили по обратному времени снижения давления вдвое от 0.02 до 0.01 Тор в откалиброванном объеме установки, подключенном к адсорбенту.

Во всех опытах по хемосорбции водорода адсорбат хемосорбировался полностью. (При хемосорбции паров воды и диоксида углерода адсорбат мог поглощаться образцом не полностью; количество неадсорбировавшегося пара тщательно

измеряли по методике, описанной в публикациях [9–11, 13–15].)

Подготовительную обработку Cr₂O₃ проводили в “рабочей ампуле” вне калориметра, так как температура в ходе подготовительной обработки была выше предельной температуры калориметра. Затем рабочую ампулу с образцом без контакта с атмосферой переносили в калориметр и припаяли к адсорбционной установке (рис. 1). После этого установку обезгаживали, разбивали перетяжку между объемом с катализатором и вакуумной установкой, термостатировали калориметр при определенной температуре и проводили опыты. В процессе опытов заданная температура внутри калориметра поддерживалась круглосуточно вплоть до изменения задания или до прекращения опытов. Таким образом, во время каждой серии изотермических опытов образец был нагрет непрерывно, иногда – в течение нескольких недель. При выполнении опытов, в которых тепловые эффекты не измеряли, образец между группами опытов охлаждали до комнатной температуры.

Каждый объем установки был прокальброван; если объем содержал ловушку, то калибровку проводили как без охлаждения, так и с охлаждением ловушки до фиксированного уровня хладоносителя.

Важным элементом установки является “устройство для анализа” паров H₂O, CO₂ и смесей этих веществ, 9–11 (далее УДА) (рис. 1). Внутренний диаметр стеклянных трубок большей части УДА составлял ~4.5 мм (в этих условиях в манометре 11 капиллярный эффект ртути <1 мм),

а диаметр капиллярной U-образной ловушки 10 – ~ 1.5 мм. Объем устройства для анализа известен с точностью 1.5 ± 0.001 см³ при тех условиях, когда ловушка находилась при температурах 77, 198 и 293 К. Между УДА и установкой существовал калиброванный “дополнительный объем” (~ 10 см³) (на рис. 1 не указан). Перед монтажом эффективный объем устройства для анализа калибровали по массе ртути, которой заполняли определенные части объема, и по геометрическим размерам. УДА использовали для дозирования порций паров воды или порций CO₂ на катализатор, для измерения количества десорбированной H₂O или CO₂ и для определения состава смесей, состоявших из воды и диоксида углерода.

Газы и пары дозировали в объем с катализатором малыми порциями при начальном давлении ~ 0.1 гПа; количество адсорбата в порции в десятки раз меньше емкости монослоя адсорбента. Хемосорбцию вели из объема, показанного на рис. 1 при закрытом кране 9 в условиях охлаждения ловушки 3. Порции паров H₂O или CO₂ для хемосорбции набирали в УДА, определяли количество пара, переконденсировали в ловушку 3, нагревали ловушку до температуры комнаты и пускали адсорбат в объем с образцом при закрытом кране 6. Окончание хемосорбции контролировали по возвращению термокинетической кривой, записываемой калориметром, на исходную нулевую линию. Затем закрывали кран 5, подключали УДА к объему с ловушкой 3, охлаждали ловушку 10, на 40 мин закрывали кран 9, нагревали ловушку 10 до температуры комнаты и убеждались с помощью манометра 11 в том, что адсорбата там нет, т.е. порция адсорбата адсорбирована полностью. Теплоты десорбции паров H₂O и CO₂ рассчитывали по тепловому эффекту, сопровождавшему десорбцию соответствующего вещества в охлажденную до 77 К ловушку 3 (рис. 1), которую подключали на некоторое время к объему с катализатором. Затем закрывали кран 5, переконденсировали десорбированный пар в ловушку 10, закрывали кран 9 и по манометру 11 определяли количество десорбированного пара. Чтобы после опыта по хемосорбции измерить количество десорбированных веществ (CO₂ + H₂O), их переконденсировали (после отключения объема с образцом) из ловушки 3 в ловушку 10, охлажденную до 77 К, закрывали кран 9, нагревали ловушку до температуры комнаты и измеряли давление пара; затем охлаждали ловушку 10 до 198 К и еще раз измеряли давление (CO₂). В расчетах учитывали влияние изменения уровня ртути в манометре 11 и температуры комнаты на количество газа в устройстве для анализа.

Опыты по хемосорбции газов проводили при охлаждении ловушки 3 до 77 К. В каждом опыте по хемосорбции измеряли не только количество хемосорбированного газа или пара, но также ко-

личество десорбированной воды и CO₂ (с помощью устройства для анализа). При расчете теплоты хемосорбции изучаемого адсорбата вносили поправки на теплоту побочного процесса десорбции этих веществ, если десорбция имела место. Чтобы рассчитывать эти поправки, использовали измеренные в ходе работы значения молярных теплот десорбции H₂O и CO₂.

В каждом опыте рассчитывали содержание в катализаторе кислорода, водорода и оксида углерода, приняв условно, что перед началом опытов (сразу после стандартной подготовительной обработки катализатора) в катализаторе были нулевые концентрации этих газов. Молярное количество адсорбированного или десорбированного CO₂ учитывали как молярное количество СО и полмолярное количество кислорода. Таким образом, в каждом опыте адсорбент мог характеризоваться отрицательным или положительным содержанием кислорода (ΔO_2) и положительными (или нулевыми) содержаниями водорода (ΔH_2) и оксида углерода (ΔCO).

Такой методический прием позволяет существенно улучшить информативность хемосорбционных исследований для выяснения механизма каталитических процессов, так как он позволяет исследовать поведение каждого из компонентов реакционной смеси на поверхности при наличии на ней контролируемых количеств другого компонента реакционной смеси. Это приближает условия хемосорбционных исследований к условиям, реально существующим в ходе каталитических процессов, когда изменение параметров процесса зачастую влияет на поверхностные концентрации более чем одного адсорбата. В ходе хемосорбционных и десорбционных измерений выполняли следующие правила, каждое из которых установлено на основании специальных экспериментов.

Чтобы очистить внутренние стенки стеклянной установки от адсорбированных газов и уменьшить сродство стекла к адсорбции, стеклянные трубки после монтажа установки многократно обрабатывали снаружи высокочастотным разрядом течеискателя при включенном вакуумном насосе вплоть до прекращения натекания газа.

Чтобы правильно измерить количество водяного пара (подготовленного для хемосорбции или десорбированного), работали с такими порциями воды, при испарении которых давление пара в объеме с манометром не превышало 0.7 от равновесного давления, отвечающего температуре комнаты.

Чтобы переконденсировать воду или CO₂ внутри установки из одной ловушки в другую без потерь на адсорбцию на стенках, процесс переконденсации проводили в течение 40 мин.

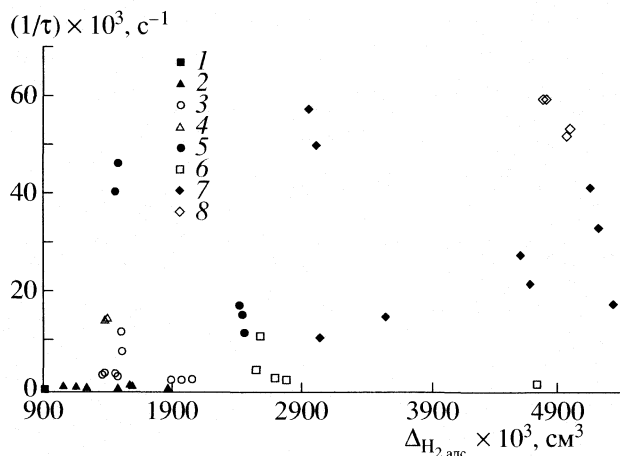


Рис. 2. Хемосорбция H_2 на Cr_2O_3 , образец 1; $S = 7.57 \text{ м}^2$ (1.06 г); содержание избыточного O_2 : (от +850 до +350) $\times 10^{-3} \text{ см}^3$ при $T = 373$ (1), 423 (2), 473 (3), 523 (4), 573 (5), 623 (6), 673 (7), 723 К (8).

Точность измерений. Если мощность выделения или поглощения тепла была не меньше чем 0.4 Дж за 30–120 с, точность его измерения составляла $\sim 1\%$ [11]; чем больше мощность теплового потока, тем при большей продолжительности его выделения может быть обеспечена указанная точность. При уменьшении мощности выделения (поглощения) тепла точность его измерения снижается. Важно, что наши методики обеспечивают независимость точности измерения тепла от давления в калориметрической ампуле. Точность измерения мольных тепловых эффектов при поглощении или выделении газа ограничивается погрешностью определения количества адсорбата (обычно $\sim 3\%$), которая определяется точностью измерения объемов установки и, как следствие, количества поглощенного или выделившегося вещества и зависит от количества вещества и его сродства к различным деталям адсорбционной установки. (В опытах по измерению теплот хемосорбции воды на органических веществах [16, 17], в которых мы применили прецизионный весовой метод дозирования воды, достигнута точность измерений мольных тепловых эффектов $\sim 1.4\%$.)

На практике при измерении теплот хемосорбции (или десорбции) газов на оксидах указанная выше точность при наших методиках может быть достигнута, когда объем порций газа составляет $> 2.5 \times 10^{-6}$ моля ($\sim 0.05 \text{ см}^3$ при нормальных условиях для газа). Если порции газа меньше этой величины, точность их определения и точность измерения мольных тепловых эффектов снижается. Например, в некоторых опытах по хемосорбции H_2 (см. ниже) мольная теплота хемосорбции постоянна, средний объем порции H_2 равен 1.7×10^{-6} моля (0.038 см^3) и погрешность составляет $\sim 6\%$.

Чтобы исследовать дифференциальные теплоты хемосорбции и детали механизма хемосорбции, приходится зачастую использовать порции адсорбатов еще меньшего объема. При этом приходится манипулировать между желанием снизить величину порции и таким образом лучше “проработать” зависимость теплоты хемосорбции от поверхностной концентрации и желанием получить точные результаты в каждом отдельном опыте. В случаях, когда необходимо снизить объем порций адсорбата, мы используем порции, для которых можно измерить тепловые эффекты с точностью $\sim 10\%$. Особенно трудно работать с малыми порциями воды, так как полярность молекул воды очень велика и молекулы способны адсорбироваться на различных деталях установки. Но даже в случае воды разработанные нами методики позволяют измерять тепловые эффекты хемосорбции и десорбции столь малых порций воды, как 1×10^{-6} моля (0.020 см^3) со средней погрешностью в пределах 10–12% (при этом тепловой эффект в опыте составляет ~ 0.1 Дж).

Стандартная абсолютная погрешность измерения скорости хемосорбции находится в пределах 1 с^{-1} и относительная погрешность меньше чем 1%, так как измеряемое время обычно больше чем 100 с. Если хемосорбция в разных опытах идет из разных объемов, то погрешность определяется погрешностью их калибровки. Если реальный разброс результатов больше указанных величин, он обычно определяется вкладом каких-то трудно выявляемых параметров, характеризующих адсорбент, таких как диффузионные явления в твердом теле (главным образом, процессами поверхность–объем) или изменениями концентрации какого-то иного, кроме хемосорбируемого в данном опыте, компонента на поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Хемосорбция без измерения тепловых эффектов

Ниже мы приводим результаты измерений хемосорбции H_2 , которые показывают однозначно, что, по крайней мере, часть хемосорбированного водорода диффундирует в подповерхностные слои. На рис. 2 величина, характеризующая скорость хемосорбции H_2 , которую мы будем называть относительной скоростью хемосорбции, отложена против количества хемосорбированного водорода. В этой серии опытов содержание водорода в образце увеличилось по мере хемосорбции от 0.9 до $5.4 \text{ см}^3 \text{ H}_2$. Общая поверхность образца составляет 7.57 м^2 , т.е. к концу опытов хемосорбировалось $\sim 0.71 \text{ см}^3/\text{м}^2$. Если считать, что хемосорбция происходит на плотной грани кристалла, где каждый атом занимает площадь $7 \text{ \AA}^2$, эта величина отвечает 2.7 атома Н на атом поверхно-

сти, т.е. существенно больше плотного монослоя. Если поверхность представляет собой менее плотную грань, то еще больше атомов Н хемосорбировано в расчете на каждый атом поверхности. Видно, что после того, как хемосорбция в изотермических условиях замедляется, повышение температуры ведет к всплеску скорости хемосорбции, но вскоре скорость вновь падает.

Хемосорбция с измерением тепловых эффектов

Ниже описаны две серии таких опытов. Измеряли молярные теплоты хемосорбции и десорбции H_2O и CO_2 . Результаты этих опытов мы здесь подробно не рассматриваем вследствие ограничения объема статьи, но приведем без обсуждения их результаты, так как они нам необходимы для введения поправок на теплоты десорбции H_2O и CO_2 в тех опытах, где эти вещества по каким-либо причинам десорбировались во время хемосорбции H_2 . Молярные теплоты хемосорбции CO_2 и H_2O в той области значений Δ_{O_2} и Δ_{H_2} , в которой мы изучали хемосорбцию H_2 , не зависят от этих параметров и составляют $99.8 \pm 14.3\%$ и $247.2 \pm 12.9\%$ кДж/моль соответственно.

Все опыты по хемосорбции H_2 , за исключением последних опытов в каждой серии, протекали до полного израсходования газового H_2 . Даже в последних опытах, когда хемосорбция становилась очень медленной, давление за время опыта снижалось до $(1-2) \times 10^{-3}$ гПа. Эти серии опытов проведены одна за другой, между ними в течение четырех суток образец находился при 473 К. Поскольку эксперименты, описанные выше, показали, что водород диффундирует в глубь оксида хрома, мы сконцентрировали внимание на изучении этого явления.

В серии 1 при 448 К хемосорбировано $0.220 \text{ нсм}^3 \text{ H}_2$, что составляет $\sim 0.035 \text{ см}^3/\text{м}^2$ или 1.9×10^{18} атомов Н в расчете на 1 м^2 поверхности. Если считать, что весь водород находится на поверхности, то можно сделать вывод, что в среднем атом водорода занимает квадрат со стороной $7.3 \text{ \AA}$. В опыте 8 серии 1 скорость хемосорбции снижается настолько сильно, что тепловой эффект не может быть измерен. В следующем опыте скорость хемосорбции снизилась еще больше, и контрольный уровень давлений адсорбата ($0.02-0.01$ гПа) не был достигнут. В каждом опыте небольшая часть H_2 ($\sim 10\%$) превращалась в воду, поэтому содержание кислорода в образце от опыта к опыту уменьшалось. Поглощение водорода было примерно вдесятеро больше, чем убыль кислорода (в виде воды). Измеренное количество тепла складывали с теплотой хемосорбции десорбированной воды, полученную величину относили к нормальному объему H_2 в данной порции и результат умножали на объем моля. Такой расчет основан

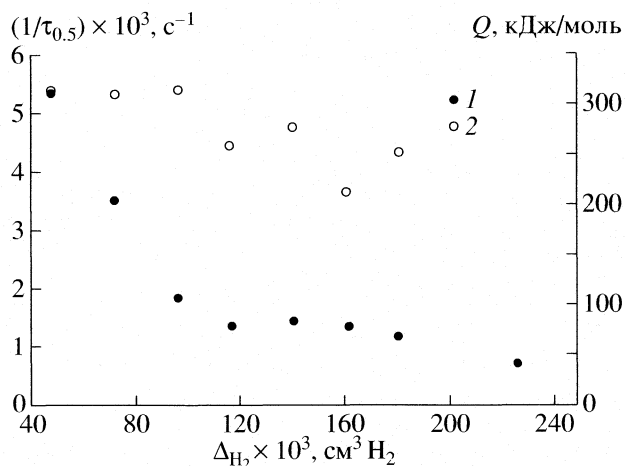


Рис. 3. Скорости (1) и молярные теплоты (2) хемосорбции H_2 на образце 2 серия 1 ($S = 6.3 \text{ м}^2$ (0.87 г); содержание избыточного O_2 : от 0 до $-16 \times 10^{-3} \text{ см}^3$).

на предположении о том, что теплота образования воды при взаимодействии H_2 с кислородом катализатора равна алгебраической сумме теплоты хемосорбции H_2 и теплоты десорбции образовавшейся воды. В тех случаях, когда количество десорбированной воды много меньше количества израсходованного газа, такой способ расчета не приводит к существенным ошибкам. Отметим, что для хемосорбции H_2 и воды и CO и CO_2 [14, 18] на оксиде меди (в составе различных медьсодержащих катализаторов) это предположение выполняется достаточно точно, т.е. алгебраическая сумма теплоты хемосорбции полмоля O_2 , моля H_2 и теплоты десорбции моля воды близка к табличному значению теплоты окисления моля H_2 кислородом до воды, а алгебраическая сумма теплоты хемосорбции полмоля O_2 , моля CO и теплоты десорбции моля CO_2 близка к табличному значению теплоты окисления моля CO кислородом до CO_2 .

Полученные в сериях 1 (при 453 К) и 2 (при 453 К) зависимости молярной теплоты и скорости хемосорбции H_2 от количества водорода в образце показаны на рис. 3 и 4 соответственно. К концу опытов первой серии измерения скорости хемосорбции снижались до неизмеримо малой величины. Однако после повышения температуры всего на 25 К и более чем 100-часового прогрева при 473 К скорость хемосорбции в серии 2 многократно увеличилась. Характер зависимостей скорости хемосорбции от количества водорода в образце в обеих сериях измерений нетривиальный и весьма сходный.

Во второй серии опытов поглотилось $0.530 \text{ см}^3 \text{ H}_2$, что в 2.5 раза больше, чем поглотилось в серии 1 до “насыщения”. Такие зависимости скорости от количества адсорбированного газа не характерны для монослойной хемосорбции. Сово-

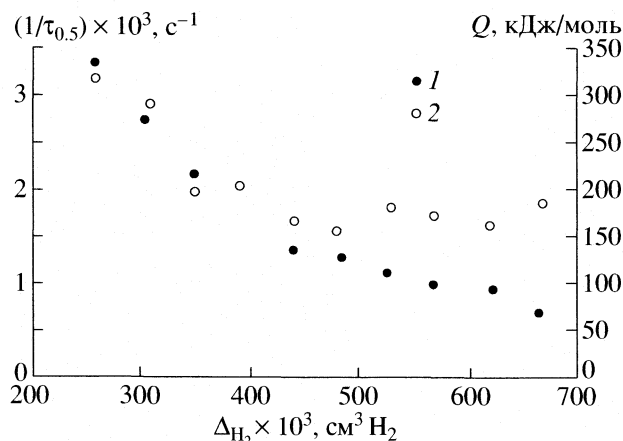


Рис. 4. Скорости (1) и молярные теплоты (2) хемосорбции H_2 на образце 2 серии 1 ($S = 6.3 \text{ м}^2$ (0.87 г); содержание избыточного O_2 : (от -27 до -53) $\times 10^{-3} \text{ см}^3$).

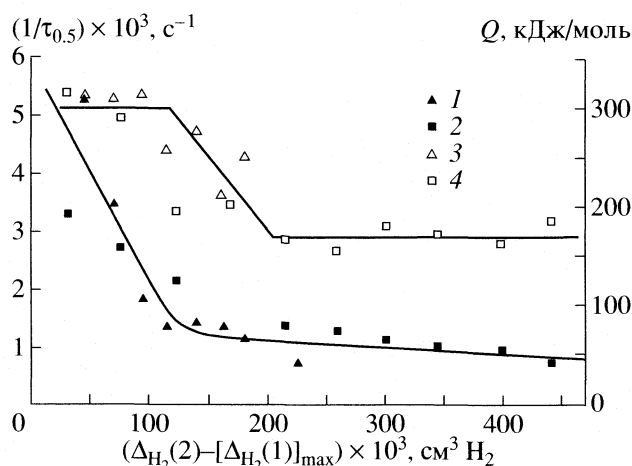


Рис. 5. Скорости (1, 2) и молярные теплоты (3, 4) хемосорбции H_2 на образце 2 серии 1 (1, 3) и 2 (2, 4) ($S = 6.3 \text{ м}^2$, 0.87 г).

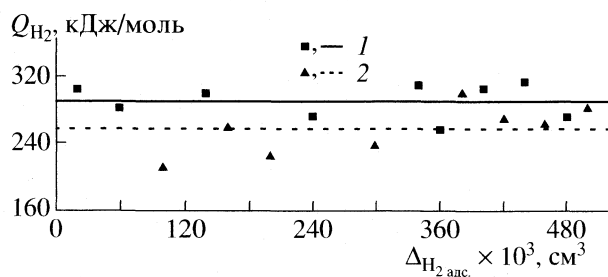


Рис. 6. Молярные теплоты хемосорбции H_2 на образце 3; 1 – первые опыты после ночного перерыва, 2 – вторые и третьи опыты после ночного перерыва; содержание избыточного O_2 : (от 0 до -60) $\times 10^{-3} \text{ см}^3$.

санные выше результаты (рис. 2) и принимая во внимание, что между сериями опытов 1 и 2 образец был прогрет более 100 ч при 473 К, мы предположили, что весь водород, хемосорбированный в первой серии опытов, продиффундировал внутрь структуры кристаллов оксида хрома во время прогрева образца и что к началу второй серии опытов поверхность была свободна от водорода. Иными словами, при построении мы приняли, что каждый опыт серии 2 проходил при содержании водорода на поверхности, которое меньше, чем общее содержание водорода в образце, на то количество, которое было хемосорбировано образцом в течение первой серии опытов (рис. 5).

Рисунок 5, наряду с рис. 2, показывает, что при взаимодействии H_2 с Cr_2O_3 протекают два процесса: хемосорбция H_2 на поверхности и диффузия хемосорбированного водорода внутрь структуры оксида. Молярная теплота хемосорбции H_2 составляет $\sim 310 \text{ кДж/моль}$. Молярная теплота поглощения газового H_2 в подповерхностные слои составляет $\sim 165 \text{ кДж/моль}$. Скорость хемосорбции снижается по мере заполнения поверхности и при достижении покрытия $\sim 0.120\text{--}0.130 \text{ нсм}^3$ ($\sim 0.020 \text{ см}^3/\text{м}^2$) определяется скоростью диффузии водорода в подповерхностные слои, которая снижается по мере накопления водорода в ближайших к поверхности слоях, так как скорость перехода атомов H в ближайший к поверхности подслой больше, чем скорость диффузии в более глубоких слоях.

Как показывают опыты, выполненные на образце 1 (рис. 2), повышение температуры приводит к “проваливанию” хемосорбированного водорода, к дополнительной хемосорбции и к дополнительному поглощению водорода в объем решетки оксида. Между областью наполнения водородом оксида хрома, в которой преимущественно происходит хемосорбция H_2 , и областью, в которой преобладает диффузия водорода в глубь кристаллов, существует переходная область, в которой увеличивается покрытие поверхности адсорбатом и увеличивается заполнение объема кристаллов адсорбатом (рис. 5). В этой области наблюдаемые параметры (молярный тепловой эффект и скорость) суммарного процесса являются суперпозицией параметров, характерных для каждого процесса в отдельности.

Опыты серии 2 (образец 2) проведены при несколько более высокой температуре, чем опыты серии 1, однако скорости в сериях 1 и 2 на рис. 5 различаются мало. Видимо, скорость зависит от двух факторов, влияющих на нее разнонаправленно: от температуры и от наличия водорода в подповерхностных слоях оксида.

Рисунок 6 содержит результаты измерения молярной теплоты хемосорбции H_2 при 473 К (об-

купность зависимостей молярных тепловых эффектов от количества поглощенного газа тоже не характерна для хемосорбции. Учитывая опи-

разец 3, серия 1) в условиях варьирования содержания в образце водорода и кислорода в пределах $(0-520) \times 10^{-3}$ и $(0-70) \times 10^{-3} \text{ см}^3$ соответственно. Термостат калориметра на ночь не выключали в течение 16 суток и, благодаря этому обстоятельству, результаты опытов демонстрируют эффект диффузии водорода в глубь образца в течение ночных перерывов между измерениями. Чтобы выявить этот эффект, мы анализируем отдельно первые опыты, выполненные в различные дни сразу после ночного перерыва, и вторые и третьи опыты, выполненные в соответствующие дни.

Средняя молярная теплота хемосорбции, рассчитанная по первым опытам, составляет $286.4 (\pm 6.7\%)$ кДж/моль, а рассчитанная по вторым и третьим опытам – $253.9 (\pm 11.3\%)$ кДж/моль. По мере насыщения образца водородом молярная теплота хемосорбции, измеренная во вторых и в третьих опытах, приближается к молярной теплоте, измеренной в первых опытах. Молярная теплота, измеренная в первых опытах, не зависит от степени насыщения образца водородом. Как видно из рис. 5, молярная теплота хемосорбции составляет ~ 310 кДж/моль, а молярная теплота сорбции – ~ 165 кДж/моль. В опытах, приведенных на рис. 6, выполненных первыми после ночного перерыва, среднее значение молярной теплоты хемосорбции лишь на 8% отличается от 310 кДж/моль при средней погрешности 6.7%. В течение первых двух дней молярная теплота поглощения H_2 снижается после поглощения двух порций адсорбата до 200–220 кДж/моль. Таким образом, в этих опытах мы наблюдаем эффект, аналогичный эффекту, который виден на предыдущем рис. 5. Для понимания этих данных существенно, что от дня к дню результаты, полученные во вторых и третьих опытах, приближаются к результатам, полученным в опытах, выполненных первыми после ночного перерыва. Молярная теплота, измеренная в первых опытах, не зависит от степени насыщения образца водородом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поглощение водорода в глубь кристаллов Cr_2O_3 обнаружено и исследовано, по-видимому, впервые. Хемосорбированный водород может быть десорбирован только в виде воды. Мы полагаем, что водород хемосорбируется в виде воды, и находится в объеме в виде координационно связанных атомов. Видимо, только увеличением энтропии при диффузии хемосорбированного в составе воды водорода в объем в виде атомов можно объяснить, что процесс с тепловым эффектом 165 кДж/моль термодинамически выгоднее процесса с тепловым эффектом 310 кДж/моль. Явление поглощения водорода в объем оксида было нами обнаружено ранее при изучении медленного восстановления водородом оксидомедных си-

стем (CuO , $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ шпинели и $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора синтеза метанола и шифт-реакции). Низкотемпературный (473–573 К) медленный процесс одновременного восстановления оксида и поглощения водорода может доходить до стехиометрии $\text{Cu}_4 \cdot \text{OH}_2$ [19, 20]. В системе $\text{NiO}-\text{H}_2$, напротив, H_2 не поглощается в глубь образца; после насыщения поверхности водородом и выдержки образца в течение 30 суток при 465 К дополнительная хемосорбция H_2 не происходит [21].

В литературе нет данных о хемосорбции и тепловых эффектах при хемосорбции H_2 на Cr_2O_3 при повышенных температурах и в условиях контролируемой предварительной дегазации образцов и контроля десорбции во время опытов. В [8] для хемосорбции при комнатной температуре на “восстановленной” и “окисленной” поверхности получили для начальных молярных теплот хемосорбции H_2 значения 151 и 302 кДж/моль соответственно. Из этих значений первое отвечает диффузии водорода в объем Cr_2O_3 (165 кДж/моль), второе – хемосорбции на поверхности Cr_2O_3 (310 кДж/моль). В опытах [8] “восстановленную” или “окисленную” поверхность получали в результате обработки образцов в среде H_2 или O_2 соответственно с последующей откачкой. Авторы отмечают высокую чувствительность теплоты хемосорбции к предварительной обработке образцов. Однако они не контролировали содержание в них кислорода, водорода, воды и биографического CO_2 .

Изменения молярных тепловых эффектов по мере хемосорбции H_2 связаны в [8] с одновременным протеканием хемосорбции и сорбции и с методическими погрешностями.

Оксиднохромовые катализаторы, когда они находятся в восстановительной водородной среде, содержат водород как на поверхности, так и внутри кристаллов. Приведенные результаты не дают оснований для того, чтобы считать поверхность оксида хрома неоднородной по хемосорбции водорода; все наблюдаемые явления и результаты вполне могут быть поняты на основании простых представлений об одинаковой хемосорбционной способности атомов (хемосорбирующих центров), расположенных на поверхности.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06–03–32191-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lapidus A.L., Gaidai N.A., Agafonov Yu.A. et al.* // DG-MK Conf. Preprints. Tagungbericht 2007–2 “Opportunities and Challenges at the Interface between Petrochemistry and Refinery”, Hamburg, Germany. 2007. P. 153.
2. *Gascon J., Tellez C., Herguido J., Menendez M.* // Chem. Eng. J. 2005. V. 106. P. 91.

3. *Licheng Liu, Huiquan Li, Yi Zhang* //Catal. Today 2006. V. 115. P. 235.
4. *Moriceau P., Grzybowska B., Barbaux Y. et al.* // Appl. Catal. A: 1998. V. 168. P. 269.
5. *Dexian Shi, Zhen Zhao, Chunming Xu et al.* //J. Mol. Catal. A: Chemical. 2006. V. 245. P. 106.
6. *Караваяев М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г., Шенелев Е.Т.* Технология синтетического метанола. М.: Химия, 1984.
7. *Beebe R.A., Dowden D.A.* //J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 2912.
8. *Dowden D.A., Garner W.E.* //J. Chem. Soc. 1939. P. 893.
9. *Ostrovskii V.E.* // J. Natur. Gas Chemistry 2004. V. 13. P. 123.
10. *Ostrovskii V.E.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. P. 3113.
11. *Ostrovskii V.E.* // Rev. Sci. Instr. 2002. V. 73. P. 1304.
12. *Островский В.Е., Добровольский Н.Н., Карпович И.Р., Фролов Ф.Я.* // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. С. 550.
13. *Островский В.Е., Игранова Е.Г.* // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. С. 681.
14. *Островский В.Е., Дятлов А.А.* // Там же. 1979. Т. 20. С. 958.
15. *Островский В.Е., Дятлов А.А.* // Там же. 1984. Т. 25. С. 1197.
16. *Ostrovskii V.E., Gostev B.V.* // J. Therm. Analysis. 1996. V. 46. P. 397.
17. *Ostrovskii V.E., Tsurkova B.V.* // Ibid. 1998. V. 51. P. 369.
18. *Островский В.Е., Дятлов А.А., Добровольский Н.Н.* // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. С. 405.
19. *Островский В.Е.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 348.
20. *Ostrovskii V.E.* // Int. J. Modern Physics B. 2002. V. 16. P. 42.
21. *Островский В.Е.* // Докл. АН СССР. 1971. Т. 196. С. 1141.

УДК 536.42

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ BIMEVOX

© 2008 г. Е. А. Фортальнова***, В. В. Мурашева**, М. Г. Сафроненко**,
Н. У. Венсковский**, Г. М. Калева*, Е. Д. Политова*

*ГНЦ РФ Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

**Российский университет дружбы народов, Москва

E-mail: fortalnova_elena@mail.ru

Поступила в редакцию 31.01.2008 г.

Методом твердофазного синтеза получены керамические твердые растворы $\text{Bi}_4(\text{V}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{O}_{11-y}$ ($x = 0-0.3$, $\text{Me} = \text{Zr}, \text{Ga}, \text{Fe}$), установлены области гомогенности: $x \leq 0.3$ при $\text{Me} = \text{Ga}$ и Fe и $x \leq 0.15$ при $\text{Me} = \text{Zr}$. Изучены параметры структуры, микроструктура, термические, диэлектрические и электропроводящие свойства образцов, установлены концентрационные и температурные диапазоны стабилизации различных полиморфных модификаций, области концентраций x , соответствующих стабилизации высокопроводящей фазы при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$. Методами ДТА, ДСК и диэлектрической спектроскопии выявлены фазовые переходы между $\alpha \longleftrightarrow \beta$ и $\beta \longleftrightarrow \gamma$ полиморфными модификациями. Установлено снижение величины электропроводимости с ростом x в изученных твердых растворах.

Твердые растворы на основе ванадата висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-y}$ – первого члена производного от структуры перовскита гомологического семейства Ауривиллиуса $(\text{B}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ с $n = 1$, интенсивно изучают, считая их наиболее перспективными базовыми объектами среди ионных проводников [1–3]. Изучены особенности структуры оксида $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, характеризующегося фазовыми переходами $\alpha \longleftrightarrow \beta$ вблизи 720 К и $\beta \longleftrightarrow \gamma$ вблизи 840 К между полиморфными α , β и γ модификациями. Замечательной особенностью твердых растворов $\text{Bi}_4(\text{V}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{11-y}$ (BIMEVOX) является стабилизация в интервале концентраций $x < 0.5$ тетрагональной γ -фазы с высокой ионной проводимостью $\sim 0.02 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при сравнительно низкой температуре ($\sim 900 \text{ К}$) [4]. Высокопроводящая γ -модификация может быть стабилизирована при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ путем катионных замещений в позиции ванадия. Так, при замещении $\sim 10\%$ катионов ванадия катионами меди получены твердые растворы с рекордной величиной ионной проводимости, составляющей 0.001 См/см при 570 К и 0.02 См/см при 670 К [5].

Природу высокой анионной проводимости в оксидах семейства BIMEVOX связывают с высокой концентрацией вакансий в подрешетке кислорода в “ванадиевом” слое и способностью катионов ванадия находиться в различном координационном окружении. Отмечают также позитивную роль высокой поляризуемости неподеленной пары электронов катиона висмута. Установлено также,

что области гомогенности твердых растворов определяются не только зарядом, но и координационным числом катиона-допанта [6–8].

Несмотря на интенсивное изучение влияния различных катионных замещений и разработку новых методов синтеза BIMEVOX оксидов [9–11], до сих пор не решена проблема низкой термодинамической стабильности этих оксидов в восстановительной среде, что сдерживает применение этих оксидов. Отмечают также проблемы, создаваемые плохо контролируруемыми процессами формирования поливалентных состояний и анионного упорядочения, влияющими на присутствие упорядоченной и разупорядоченной тетрагональных фаз. Модификацию состава и микроструктуры керамик, создание композитов отмечают как перспективные направления разработки материалов с высокой ионной проводимостью. В частности, возрастание ионной проводимости при уменьшении среднего размера зерен в композитной керамике установлено в ряде работ [11–13].

Интересной особенностью свойств ванадата висмута является формирование сегнетоэлектрического упорядочения в составах, имеющих моноклинную полярную α -модификацию. Эти свойства могут сохраняться в определенном интервале концентраций твердых растворов на основе ванадата висмута, зависящем от размера и степени окисления катионов, замещающих ванадий [14, 15].

Преодоление основного недостатка оксидов на основе ванадата висмута – невысокой термодинамической стабильности в восстановительной

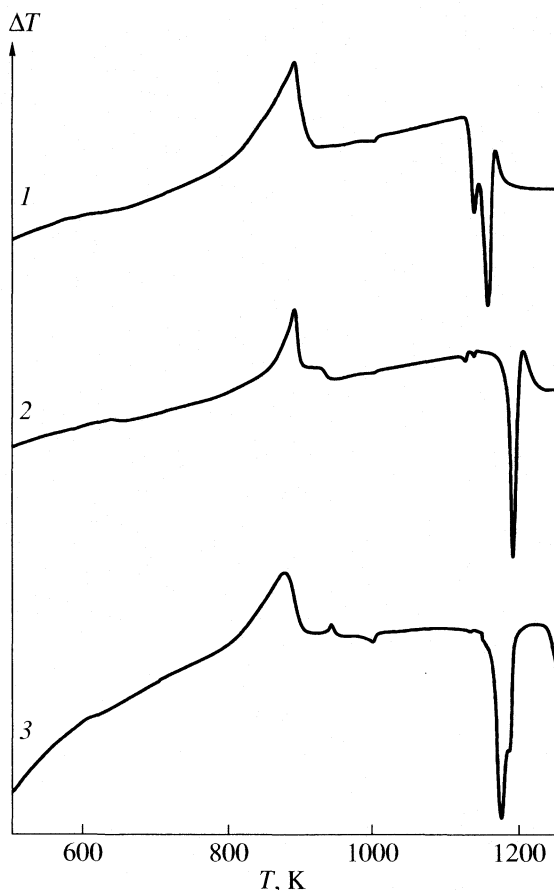


Рис. 1. Кривые ДТА таблетированных стехиометрических смесей исходных компонентов образцов $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-y}$ (1), BIFEVOX с $x = 0.15$ (2) и BIZRVOX с $x = 0.30$ (3).

атмосфере – возможно путем модифицирования состава тугоплавкими оксидами, содержащими катионы со стабильными степенями окисления (La^{3+} , Ga^{3+} , Zr^{4+}).

Цель данной работы – исследование влияния катионных замещений на структуру, фазовые переходы и физико-химические свойства керамических твердых растворов $\text{Bi}_4(\text{V}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{O}_{11-y}$ ($\text{Me} = \text{Ga}^{3+}$, Zr^{4+} и Fe^{3+} , $x = 0-0.3$), полученных методом твердофазного синтеза при 890–1100 К. Предполагаемые катионные замещения должны способствовать увеличению концентрации вакансий кислорода и стабилизации высокопроводящей тетрагональной γ -фазы. Учитывая, что катионы Zr^{4+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} имеют стабильные степени окисления и могут занимать как окта-, так и тетраэдрические позиции в решетке, предполагается расширение элементарной ячейки, что может способствовать улучшению условий ионного транспорта – снижению энергии активации проводимости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердые растворы $\text{Bi}_4(\text{V}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{O}_{11-y}$, где $\text{Me} = \text{Ga}$ (BIGAVOX), Zr (BIZRVOX) с $0 < x < 0.30$, $\Delta x = 0.05$ и $\text{Me} = \text{Fe}$ (BIFEVOX) с $x = 0-0.3$, $\Delta x = 0.02$ при $x < 0.1$, $\Delta x = 0.05$ при $x > 0.1$, получены твердофазным синтезом из соответствующих оксидов. Исходные оксиды Ga_2O_3 , Fe_2O_3 , ZrO_2 марки “х.ч.” и оксид висмута Bi_2O_3 марки “ос.ч.” предварительно прокаливали при 870 К (2 ч). Стехиометрические смеси гомогенизировали в среде этилового спирта. Отжиги проводили при температурах $T_1 = 890$ К (12 ч), $T_2 = 970$ К (5 ч) и $T_3 = 1090$ К (5 ч) с промежуточными переотжигами.

Взаимодействие исходных компонентов при синтезе и фазовые переходы в полученных образцах исследовали методами дифференциально-термического и термогравиметрического анализа (ДТА/ДТГ) “MOM Q-1500D” и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) “SDT Q-600” в интервале температур до 1270 К при скорости нагрева 10 К/мин. Фазовый состав и параметры кристаллической структуры изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН-3М, CuK_α -излучение). ИК-спектроскопический анализ образцов проводили в таблетках с KBr в диапазоне частот 400–1200 cm^{-1} (“SPECORD 75IR”).

Микроструктуру керамик исследовали методами сканирующей электронной “JEOL JSM-7401F” и атомно-силовой микроскопии “СММ-2000”. Оценку элементного состава отдельных зерен керамик осуществляли методом микроанализа рентгеновского анализа “Analysis Station JED-2300”.

Температурные зависимости электрофизических характеристик керамических твердых растворов измеряли методом диэлектрической спектроскопии (НР 4284А, 1 В) в диапазоне температур 300–950 К и частот 100 Гц – 1 МГц. Для проведения экспериментов на меньшие плоскопараллельные грани керамических образцов, приготовленных в форме параллелограммов, наносили платиновые электроды, вжиганием платинодержательной пасты при 970 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По данным дифференциально-термического анализа исходных стехиометрических смесей взаимодействие компонентов независимо от состава начинается выше 780 К и сопровождается ярко выраженным экзоэффектом в области ~870–890 К (рис. 1). На более сложный, по сравнению с $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-y}$, характер процесса фазообразования в твердых растворах BIMEVOX, содержащих >15 ат. % ($x > 0.15$) замещающих катионов, указывают экзоэффекты в области ~925–940 К, связанные с присутствием фаз на основе высокоплавких исходных оксидов. Эндоэффект, проявляющийся на кривой ДТА образца $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-y}$ при ~1140 К, обу-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки твердых растворов $\text{Bi}_4(\text{V}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{11-y}$

x	M = Zr				M = Ga				x	M = Fe			
	a	b	c	$V, \text{\AA}^3$	a	b	c	$V, \text{\AA}^3$		a	b	c	$V, \text{\AA}^3$
0.00	5.51	5.59	15.24	469.4	5.59	5.51	15.23	469.1	0.00				
									0.02	5.50	5.57	15.23	466.6
									0.04	5.51	5.57	15.28	469.0
0.05	5.54	5.60	15.34	475.9	5.57	5.50	15.26	467.5					
									0.06	5.51	5.57	15.32	470.2
									0.08	5.52	5.56	15.38	472.0
0.10	5.55	5.59	15.42	478.4	5.56	5.52	15.36	471.4	0.10	5.54	5.55	15.40	473.5
0.15	5.56	5.59	15.44	479.9	5.55	5.53	15.37	471.7	0.15	5.53	5.53	15.43	471.9
0.20	5.56	5.59	15.46	480.5	5.51	5.51	15.32	465.1	0.20	5.52	5.52	15.46	471.1
0.25	5.56	5.59	15.46	480.5	5.53	5.53	15.40	470.9	0.25	5.52	5.52	15.51	472.6
0.30	5.56	5.59	15.45	480.2	5.53	5.53	15.40	470.9	0.30	5.54	5.54	15.53	473.2

Примечание. Точность определения параметров a и b не хуже $\pm 0.01 \text{ \AA}$, параметра c – $\pm 0.03 \text{ \AA}$.

словлен плавлением эвтектической смеси. Инконгруэнтное плавление образующихся твердых растворов BIMEVOX сопровождается эндотермическими эффектами в области ~ 1160 – 1190 K . Увеличение концентрации замещающих катионов лишь немного (на 15 – 20 K) повышает термическую устойчивость твердых растворов (рис. 1).

Согласно результатам рентгенофазового анализа (РФА) однофазные образцы с $M = \text{Ga}$ и Fe получены при $x \leq 0.3$, а с $M = \text{Zr}$ – при $x < 0.20$. На дифрактограммах образцов BIZRVOX с $x \geq 0.20$ проявляются рефлексы примесных фаз, которые можно отнести к фазе ванадата висмута $\text{Bi}_8\text{V}_2\text{O}_{17}$.

Результаты расчета параметров кристаллической структуры полученных твердых растворов представлены в табл. 1. Наблюдаемое увеличение объема элементарной ячейки изученных образцов с увеличением x , очевидно, объясняется введением в подрешетку ванадия ионов с большими радиусами ($r = 0.68, 0.76, 0.86, 0.69$ (нм) и 0.79 (вс) для катионов $\text{V}^{5+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Zr}^{4+}$ и Fe^{3+} с к. ч. = 6 соответственно). При значениях $x > 0.15$ в случае твердых растворов с $M = \text{Ga}$ и при $x > 0.10$ для $M = \text{Fe}$ имеет место переход от ромбической симметрии кристаллической решетки твердых растворов к тетрагональной γ -модификации. В случае твердых растворов BIZRVOX ромбическая симметрия сохраняется во всем изученном диапазоне концентраций x . Разделить концентрационные интервалы существования псевдоромбической α - и ромбической β -модификаций в полученных твердых растворах на основании данных РФА затруднительно.

Анализ данных ДСК позволил уточнить концентрационные интервалы стабилизации различных полиморфных модификаций твердых раство-

ров BIMEVOX при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ (рис. 2). Так, на температурных зависимостях теплоемкости твердых растворов с $x < 0.05$ проявляются две аномалии, связанные со структурными фазовыми переходами между α -, β - и γ -модификациями, что свидетельствует о стабилизации α -фазы в этом диапазоне концентраций x (рис. 2, кривые 1 и 2). Следует отметить, что структурный переход $\alpha \rightarrow \beta$ характеризуется значительным температурным гистерезисом ($\Delta t > 80 \text{ K}$). Для образцов с $x > 0.1$ ($M = \text{Ga}, \text{Zr}$) и с $x > 0.06$ ($M = \text{Fe}$), имеющих стабилизированную при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ ромбическую β -модификацию структуры, характерна одна аномалия, связанная с фазовым переходом $\beta \rightarrow \gamma$. Температуры фазовых переходов

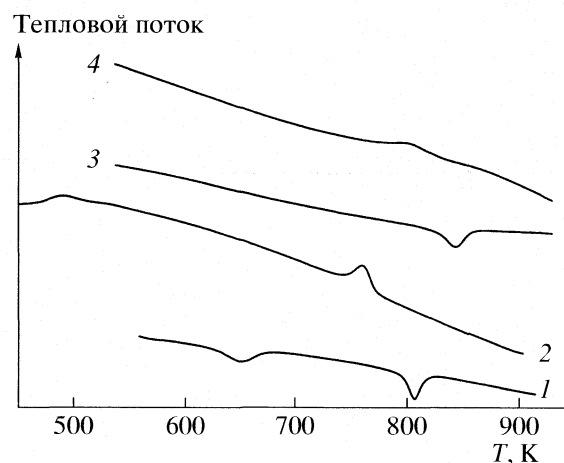


Рис. 2. Кривые ДСК образцов BIMEVOX с $x = 0.04$ (1 – нагрев, 2 – охлаждение) и BIZRVOX с $x = 0.30$ (3 – нагрев, 4 – охлаждение).

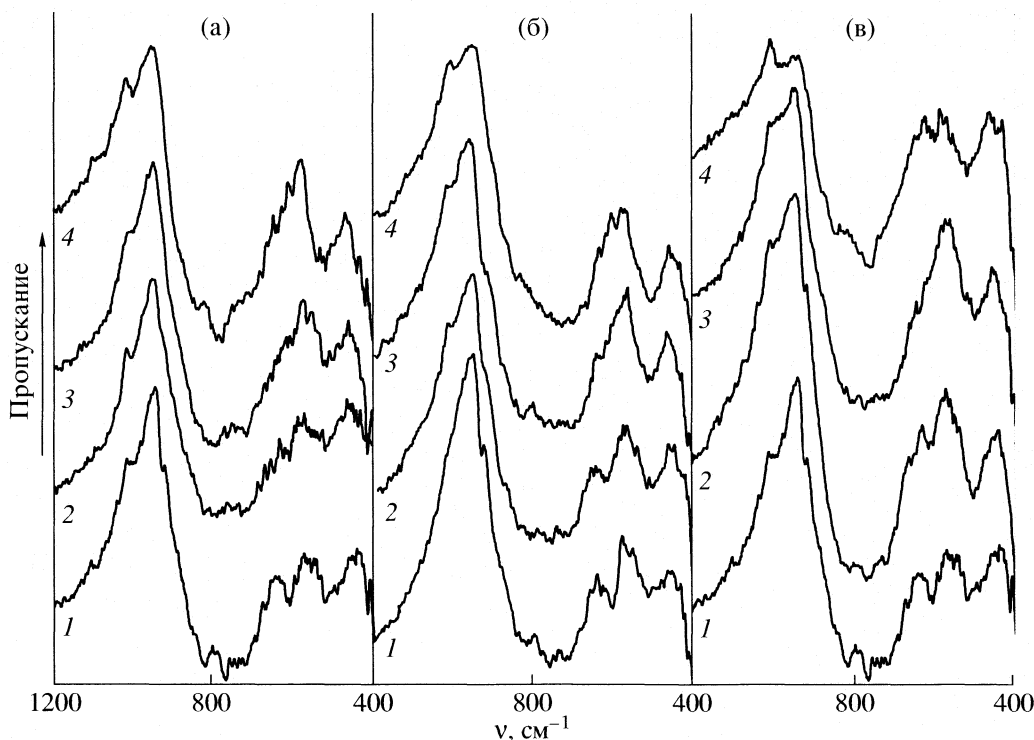


Рис. 3. ИК-спектры образцов BIMEVOX: BIGAVOX (а), BIZRVOX (б) с $x = 0.00$ (1), 0.05 (2), 0.10 (3), 0.25 (4) и BIFEVOX (в) с $x = 0.00$ (1), 0.04 (2), 0.08 (3), 0.20 (4).

$\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \gamma$ снижаются в изученных твердых растворах с ростом x .

Отметим, что на политермах теплоемкости образцов с $x > 0.15$ ($\text{Me} = \text{Ga}$) и с $x > 0.10$ ($\text{Me} = \text{Fe}$) в области стабильности тетрагональной γ -модификации проявляются аномалии, температура которых возрастает с ростом x , что может быть обусловлено формированием в структуре образцов тетрагональной симметрии доменов ромбической симметрии, вследствие разупорядочения кислородных вакансий в перовскитных слоях кристаллической структуры фаз Ауривиллиуса (рис. 2, кривые 3 и 4).

Методом ИК-спектроскопии подтверждена идентичность кристаллических структур различных модификаций изученных твердых растворов (рис. 3). Для всех спектров характерно проявление двух полос поглощения: в интервале $670\text{--}870\text{ см}^{-1}$, относящейся к валентным колебаниям связей V–O в полиэдрах VO_4 , и в низкочастотной области $470\text{--}540\text{ см}^{-1}$, соответствующей колебаниям связей B–O в октаэдрических группировках BO_6 . Выраженное расщепление первой полосы в ИК-спектрах образцов с $x \leq 0.10$ обусловлено неравноценностью связей в ромбической структуре α - и β -полиморфных модификаций.

Следует отметить, что в ИК-спектрах полученных твердых растворов BIMEVOX, структура которых относится к низкотемпературной α -мо-

дификации, в области $\sim 580\text{--}630\text{ см}^{-1}$ проявляется дополнительная полоса поглощения, характеризующая валентные колебания связей V–O в полиэдрах VO_5 (рис. 3, спектры 1 и 2). Отсутствие этой полосы поглощения в спектрах образцов с $x > 0.05$ указывает на преобладание в кристаллической структуре ромбической β - и тетрагональной γ -модификаций катионов ванадия с координационными числами 4 и 6, стабилизирующихся при увеличении концентрации катионов-заместителей.

Изучена микроструктура полученных керамики. Введение катионов железа обеспечивает формирование плотной упаковки зерен основной фазы, размер которых варьируется от 3 до 13 мкм (рис. 4). Примесные фазы в керамике BIFEVOX ($x = 0.02$) не выявлены, что согласуется с результатами РФА, а также – с морфологически однородной электронномикроскопической картиной скола керамики. Керамика BIGAVOX с $x = 0.2$ имеет более однородную мелкозернистую микроструктуру – размер зерен основной фазы составляет 2–5 мкм. В то же время, методом микрорентгеноспектрального анализа выявлены примесные фазы составов BiGa_2O_3 , BiGa_6O_7 и $\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$, образующих агломераты зерен субмикронного размера. Анализ снимков поверхности керамики BIZRVOX ($x = 0.2$), демонстрирующих неплотную упаковку зерен основной фазы, дает основание сделать заключение о неоптимальном режиме

спекания образцов, в результате чего наблюдается формирование значительного количества примесных фаз: $\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$ и $\text{Bi}(\text{V}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_4$ (табл. 2).

Исследование электропроводимости керамик установило характерный для ионных проводников аррениусовский вид температурной зависимости проводимости (рис. 5). При этом на зависимостях $\sigma T(1/T)$ образцов BIGAVOX, BIZRVOX с $x \leq 0.05$ и BIFEVOX с $x \leq 0.04$ проявляются две аномалии при $\sim 660\text{--}760$ К и $\sim 800\text{--}840$ К, относящиеся к структурным фазовым переходам I рода $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \gamma$ соответственно.

На температурных зависимостях электропроводимости керамик BIGAVOX и BIFEVOX с $0.15 \leq x \leq 0.30$ со стабилизированной при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ тетрагональной γ -модификацией присутствуют также слабо выраженные аномалии в области температур > 840 К, температура которых увеличивается с ростом концентрации замещающих катионов. Присутствие данной аномалии обусловлено разупорядочением кислородных вакансий в структуре полученной в ходе синтеза

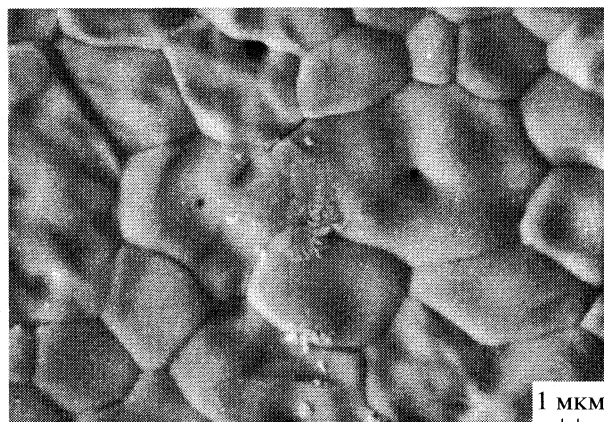


Рис. 4. Микроструктура поверхности керамики $\text{Bi}_4(\text{V}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_2\text{O}_{11-y}$.

(при медленном охлаждении) γ (или γ')-модификации твердых растворов [5].

Величина проводимости σ во всех изученных сериях твердых растворов значительно уменьшается с ростом концентрации катионов-заместите-

Таблица 2. Результаты микроанализа состава образцов керамик $\text{Bi}_4(\text{V}_{0.98}\text{Fe}_{0.02})_2\text{O}_{11}$, $\text{Bi}_4(\text{V}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_2\text{O}_{11}$, $\text{Bi}_4(\text{V}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{11}$, $\text{Bi}_4(\text{V}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_2\text{O}_{11}$ (точность определения состава не хуже ± 0.02)

Состав, анализируемая площадь	Bi	V	Me	Фаза
$\text{Bi}_4(\text{V}_{0.98}\text{Fe}_{0.02})_2\text{O}_{11}$, скол				
Площадь (30 × 40) мкм	3.89	2.06		Bi ~5%
Серое зерно основной фазы (8 × 12) мкм	3.78	2.10		Bi ~13%
Светлое овальное зерно (1.5 × 2) мкм	2.84	2.70		BiVO_4
$\text{Bi}_4(\text{V}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})_2\text{O}_{11}$, поверхность			Me = Fe	
Агломерат из мелких ярких зерен (~ 0.1 мкм)	4.17	1.72	0.43	
Серое зерно основной фазы (18 × 12) мкм	4.19	1.74	0.38	
Мелкие яркие зерна (~ 0.1 мкм)	4.20	1.71	0.44	
Серое зерно основной фазы (6 × 8) мкм	4.21	1.70	0.45	
$\text{Bi}_4(\text{V}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_{11}$, поверхность			Me = Ga	
Площадь (30 × 40) мкм	3.75	1.72	0.72	$\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$
Серое зерно основной фазы (4 × 5) мкм с мелкими включениями светлой фазы (~ 0.1 мкм)	4.16	1.66	0.40	
Серое зерно основной фазы (4 × 5) мкм	4.12	1.71	0.36	
Агломерат из мелких зерен (~ 0.1 мкм)	2.18	0.84	3.76	BiGa_2O_3
Агломерат из мелких зерен (~ 0.1 мкм)	1.28	0.48	5.26	BiGa_6O_7
Светлое круглое зерно ($D = 2$ мкм)	3.74	1.63	0.88	$\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$
$\text{Bi}_4(\text{V}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})_2\text{O}_{11}$, поверхность			Me = Zr	
Площадь (30 × 40) мкм	3.72	1.63	0.67	$\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$
Серое круглое зерно основной фазы ($D = 2$ мкм)	3.79	1.67	0.57	$\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$
Агломерат из мелких зерен (~ 0.1 мкм)	2.99	1.18	1.78	$\text{Bi}(\text{V}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_4$
Агломерат из мелких зерен (~ 1 мкм)	3.66	1.66	0.67	$\text{Bi}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$
Серое зерно основной фазы (3 × 5) мкм	4.11	1.85	0.10	
Светло-серое зерно (2 × 2) мкм	4.03	1.76	0.28	

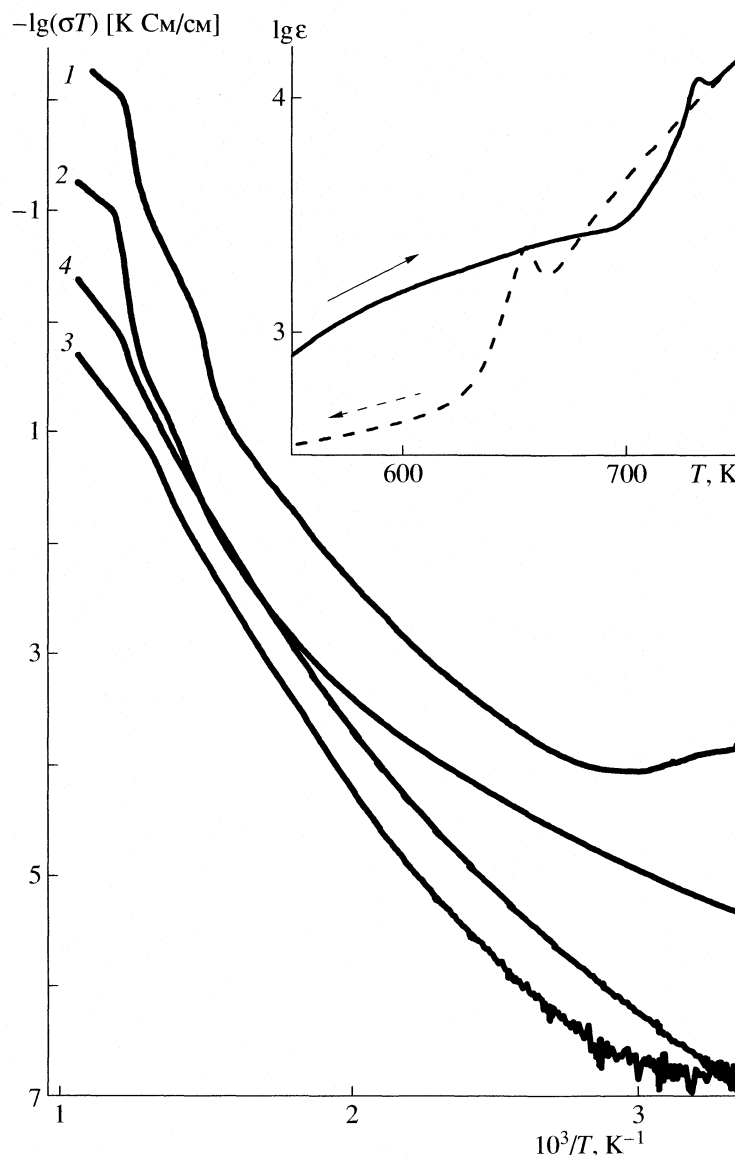


Рис. 5. Зависимости $(\sigma T)(1000/T)$ для $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (1), BIFEVOX с $x = 0.04$ (2), BIZRVOX с $x = 0.10$ (3), BIGAVOX с $x = 0.25$ (4) ($f = 10$ кГц). На вставке: зависимость $\epsilon(T)$ для BIZRVOX с $x = 0.05$ ($f = 10$ кГц).

лей от $\sigma_{900\text{ К}} \approx 1.9 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (при $x = 0.00$) до $\sigma_{900\text{ К}} \approx 4.0 \times 10^{-4}$ (при $x = 0.15$) и практически не меняется при дальнейшем увеличении x . Мы полагаем, что в концентрационной области стабилизации ромбических α - и β -модификаций ($x < 0.15$) установленная зависимость обусловлена, в первую очередь, влиянием катионов-заместителей на координацию катионов ванадия и преимущественное расположение вакансий в слоях $(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})_2$ -структуры фаз Ауривиллиуса.

При введении в подрешетку ванадия катионов с меньшей степенью окисления увеличивается концентрация кислородных вакансий и число катионов V^{5+} в тетраэдрической координации, способствуя формированию в ванадатных слоях областей с различной стехиометрией по кислороду,

последовательностью полиэдров и преимущественным размещением кислородных вакансий. Такая нерегулярность структуры ухудшает условия для ионного транспорта, что и проявляется в снижении величины проводимости твердых растворов. Кроме того, искажения кислородных полиэдров, вызванные присутствием ионов с большим, чем у катиона V^{5+} , радиусом, затрудняют миграцию катионов кислорода в структуре твердых растворов.

Величина проводимости в твердых растворах BIGAVOX и BIFEVOX со стабилизированной γ (или γ')-модификацией ($x > 0.15$) остается постоянной из-за увеличения вклада энергии активации миграции дефектов с ростом x в общую величину энергии активации проводимости, вследствие упо-

рядочения этих дефектов в кристаллической структуре [5].

Результаты исследования керамик методом диэлектрической спектроскопии согласуются с данными ДСК. На зависимостях $\epsilon(t)$ образцов выявлены аномалии, связанные со структурными фазовыми переходами I рода $\alpha \longleftrightarrow \beta$, $\beta \longleftrightarrow \gamma$ и $\gamma \longleftrightarrow \delta$. При этом в твердых растворах с $\text{Me} = \text{Zr}$ и Fe со стабилизированной α -модификацией ($x \leq 0.05$ и $x \leq 0.04$ соответственно) аномалии на кривых $\epsilon(t)$ и $\text{tg } \delta(t)$, связанные с фазовым переходом $\alpha \longleftrightarrow \beta$, четко выражены лишь в режиме охлаждения (рис. 5, вставка).

Эти эффекты согласуются с данными метода генерации второй гармоники лазерного излучения и были объяснены проявлением эффекта “пиннинга” (“замораживания”) доменных стенок в сегнетоэлектрической фазе [16]. Следствием этого также является и значительный температурный гистерезис, наблюдаемый для данного фазового перехода.

Таким образом, синтезированы твердые растворы $\text{Bi}_4(\text{V}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{O}_{11-y}$ ($\text{Me} = \text{Zr}, \text{Ga}, \text{Fe}$), установлены концентрационные и температурные диапазоны стабилизации различных полиморфных модификаций твердых растворов. Выявлены области концентраций x , соответствующие стабилизации высокопроводящей γ -фазы при комнатной температуре. Установлено снижение величины электропроводимости с ростом x в изученных твердых растворах. Выявлен гистерезис фазового перехода $\alpha \longleftrightarrow \beta$, объясняемый проявлением эффекта “пиннинга” доменных стенок в области существования сегнетоэлектрической фазы α .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00133).

Авторы благодарят В. Артемова (Институт Кристаллографии РАН) за проведение анализа образцов методом электронной микроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abrahams I., Boivin J.C., Mairesse G., Nowogrocki G.* // Solid State Ionics. 1990. V. 40–41. P. 934.
2. *Vannier R.N., Mairesse G., Abraham F., Nowogrocki G.* // Ibid. 1994. V. 70–71. P. 248.
3. *Krok F., Bogusz W., Jakubowski W. et al.* // Ibid. 1994. V. 70–71. P. 211.
4. *Mairesse G., Roussel P., Vannier R.N. et al.* // Ibid. 2003. V. 5. P. 851.
5. *Abrahams I., Krok F.* // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. P. 3351.
6. *Abrahams I., Krok F.* // Solid State Ionics. 2003. V. 157. P. 139.
7. *Krok F., Abrahams I., Wrobel A., Kozanecka A.* // Mol. Phys. Rep. 2002. V. 35. P. 94.
8. *Simner S.P., Suarez-Sandoval D., Macenzie J.D., Dunn B.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1997. V. 80. P. 2563.
9. *Зырянов В.В.* // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. С. 201.
10. *Зырянов В.В., Уваров Н.Ф.* // Там же. 2005. Т. 41. С. 341.
11. *Емельянова Ю.В., Салимгареева Ж.В., Буянова Е.С., Жуковский В.М.* // Там же. 2005. Т. 41. С. 1254.
12. *Лысков Н.В., Метлин Ю.Г., Белоусов В.В., Третьяков Ю.Д.* // Докл. АН. 2003. Т. 392. С. 63.
13. *Лысков Н.В., Метлин Ю.Г., Белоусов В.В., Третьяков Ю.Д.* // Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 596.
14. *Буш А.А., Веницев Ю.Н.* // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. С. 1346.
15. *Буш А.А., Стефанович С.Ю., Титов Ю.В.* // Там же. 1996. Т. 41. С. 1568.
16. *Politova E.D., Fortalnova E.A., Kaleva G.M. et al.* // Programme and Book of Abstracts 11th European Meeting on Ferroelectricity. Bled Slovenia 3–7 September 2007. P. 175.

УДК 541.65

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СМЕШАННО-ПРОВОДЯЩИХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ ГАЛЛАТА ЛАНТАНА

© 2008 г. Е. Д. Политова*, С. А. Иванов*, Г. М. Калева*, А. В. Мосунов*, В. С. Русаков**

*ГНЦ РФ Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет

E-mail: politova@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 31.01.2008 г.

Представлен обзор работ по синтезу, исследованию влияния состава на структуру, фазовые переходы и электропроводящие свойства многокомпонентных твердых растворов на основе гетерозамещенного галлата лантана $(La,A)(Ga,M)O_{3-y}$. Изучены высокотемпературные фазовые переходы, эффекты структурного и зарядового упорядочения. Доказано присутствие разновалентных катионов железа, относительное содержание которых зависит от параметра x и параметра нестехиометрии y базового состава. Для составов с $M = Fe$ выявлено антиферромагнитное упорядочение, температурный интервал существования которого определяется концентрацией катионов железа в высокоспиновом состоянии. Установлено повышение суммарной проводимости при увеличении концентрации катионов переходного элемента вследствие увеличения электронной составляющей проводимости. С учетом данных о параметрах структуры и электропроводности на переменном и постоянном токе обосновано заключение о достижении наивысшей ионной проводимости и кислородопроницаемости в железосодержащих оксидах. На основе полученных данных подтверждена определяющая роль кристаллохимического фактора в формировании ионопроводящих свойств аниондефицитных перовскитоподобных оксидов.

Современные тенденции в области создания новых экологически чистых источников энергии и новых технологий переработки природного газа определяют интенсивные исследования многокомпонентных оксидов, характеризующихся высокой анионной проводимостью (по кислороду). В последнее десятилетие перовскитоподобные оксиды с высокой ионной и смешанной ионно-электронной проводимостью интенсивно исследуют в связи с перспективами создания твердооксидных источников тока и новых технологий переработки природного газа в синтез-газ [1–3], устройств получения чистого кислорода из воздуха, сенсоров различных газов и катализаторов селективного окисления легких фракций углеводородов [4]. Перспективы повышения эффективности и ресурса работы твердых электролитов и электродов твердооксидных источников тока, а также расширение областей их использования определяются возможностью понижения рабочей температуры за счет создания новых материалов с повышенной ионной проводимостью [5], использованием тонкопленочных технологий [6].

С целью создания мембранных материалов для сепарации кислорода наиболее интенсивно изучали свойства кобальтитов и ферритов со структурой перовскита $(La,A)CoO_y$ и $(La,A)FeO_y$, проявляющих высокую ионную проводимость, достигающую

1 См/см выше 1000 К [7]. Однако высокие значения коэффициента термического расширения ($>25 \times 10^{-6}$ 1/К) и низкая термодинамическая стабильность этих оксидов определяют низкую химическую и механическую стабильность указанных оксидов, что не позволяет применять эти оксиды в условиях высокотемпературных реакций (конверсии метана). Так, при длительном воздействии восстановительной атмосферы наблюдали возникновение значительной нестехиометрии по кислороду и обусловленную этим эффектом трансформацию структуры перовскита в более компактную структуру браунмиллерита, затем – разложение материала на многофазную смесь и сегрегацию частиц кобальта на поверхности мембраны [8].

Замещения катионов А и В катионами со стабильной степенью окисления Ba^{2+} , Ga^{3+} , Zr^{4+} приводят к повышению стабильности ферритов-кобальтитов, однако перспективные материалы на их основе до сих пор не созданы [9–11]. Высокая проводимость по кислороду, сочетающаяся со стабильностью в широком интервале парциального давления кислорода, была обнаружена у оксидов на основе гетерозамещенного галлата лантана $(La,Sr)(Ga,Mg)O_y$ [12–14].

Структура оксидов на основе галлата лантана

LaGaO₃ имеет ромбическую структуру при температуре ~20°C (пр. гр. *Pbnm*), представляющую искаженную структуру перовскита, в которой октаэдры GaO₆ развернуты вокруг оси [001] [15–17]. При повышении температуры ромбическая ячейка трансформируется в ромбоэдрическую при ~520 K, однако данные разных авторов несколько различаются. Так, авторы [17, 18] указывают пр. гр. *R3c* при 1073 K, а авторы [19] – пр. гр. *R3c* выше 520 K.

Согласно данным [17, 18] структура оксида La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} описывается моноклинной пр. гр. *I2/a* при температуре ~20°C и ромбоэдрической с пр. гр. *R3c* при 1273 K. В интервале между 520 и 1273 K имеют место два фазовых перехода – из моноклинной (псевдоромбической) в моноклинную (псевдоромбоэдрическую) и далее в ромбоэдрическую.

Авторы [19] описали эту структуру как ромбическую *Imma* при температуре ~20°C и кубическую *Pm3m* при 1073 K. В [20] эту структуру описали как моноклинную (пр. гр. *I2/a*) при температуре ~20°C и ромбоэдрическую (пр. гр. *R3m*) выше 970 K. В [21] для состава La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} предложена кубическая пр. гр. *Pm-3m* при температуре ~20°C.

Особенности структуры монокристаллов (La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-2x}Mg_{2x})O_{3-y} ($x = 0.05$ и 0.1), выращенных по методу Чохральского, изучены методом рентгеновской дифракции высокого разрешения с использованием синхротронного излучения, в интервале температур 300–1270 K [22]. При температуре ~20°C установлена ромбическая симметрия образцов с $x = 0.05$ (*Imma*, $Z = 4$, $a = 7.79423(3)$ Å, $b = 5.49896(2)$ Å, $c = 5.53806(2)$ Å) и моноклинная образцов с $x = 0.1$ (*I2/a*, $Z = 4$, $a = 7.82129(5)$ Å, $b = 5.54361(3)$ Å, $c = 5.51654(4)$ Å, $\beta = 90.040(1)^\circ$). В образцах с $x = 0.05$ выявлены структурные фазовые переходы при 520–570 K (*Immm-I2/a*), 720 K (*I2/a-R3c*) и 870 K (*R3c-R3c*), а в образцах с $x = 0.1$ структурные фазовые переходы выявлены при 770 K (*I2/a-R3c*) и в интервале 870–970 K (*R3c-R3c*). Структурные особенности отражаются и на температурных зависимостях электропроводности кристаллов: вблизи температуры структурных фазовых переходов наблюдали изменение энергии активации проводимости.

*Электропроводящие свойства
смешаннопроводящих оксидов на основе
гетерозамещенного галлата лантана*

Было установлено, что дополнительное модифицирование ионопроводящих оксидов на основе галлата лантана катионами переходных элементов обеспечивает получение смешанно-проводя-

щих оксидов с высокими проводящими характеристиками [23–27].

В [27] изучены параметры структуры, электрические и механические свойства керамيك La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}M_{0.05}O_{3-δ} ($M = \text{Al, Ti, Mn, Co, Fe, Cr, Ni}$) и La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85-x}Co_xMg_{0.15}O_{3-δ} ($x = 0, 0.05, 0.15, 0.25$). Установлена ромбическая симметрия элементарной ячейки, объем которой увеличивается с ростом ионного радиуса замещающих катионов.

В [26] представлены результаты исследования керамических мембран на основе ферритов SrFe(M)O_{3-δ}, кобальтитов SrCo(M)O_{3-δ} и галлатов (LaA)(GaMgM)O_{3-δ} ($M = \text{Fe, Mn, Cr, Ti, Ni, Cu}$). В случае кобальтитов, содержащих катионы $M = \text{Fe, Mn, Cr, Ti}$, наблюдали выраженный максимум кислородопроницаемости при концентрации $x = 0.1$ (Mn, Ti) и $x = 0.1–0.3$ ($M = \text{Fe}$). Следствием введения катионов с меньшей степенью окисления ($M = \text{Ni, Cu}$) являлось увеличение нестехиометрии по кислороду δ и ухудшение транспорта кислорода. Наблюдаемые закономерности изменения параметров ионного транспорта в зависимости от содержания октаэдрически координированных катионов в решетке перовскита (ABO₃) связывают с двумя факторами – концентрацией вакансий кислорода и средней энергией В–О-связей, отмечая увеличение последнего вклада при высокой концентрации вакансий кислорода. Энергия связи, как правило, повышается в последовательности катионных замещений $M = \text{Co, Fe, Mn, Ti}$, в хорошем согласии с экспериментальными данными по ионному транспорту. Отмечено, что при толщине керамических мембран <2 мм и парциальном давлении кислорода ниже 0.21 атм кислородные потоки через мембраны кобальтитов и ферритов определяются скоростью обмена кислорода на поверхности, тогда как при высоком парциальном давлении кислорода кислородные потоки лимитируются величиной ионной проводимости керамик. Соответственно отмечена важная роль модифицирования поверхности мембран – нанесения каталитически активных слоев и/или увеличения удельной поверхности [28].

Установлено, что проводимость по кислороду и кислородные потоки через мембраны на основе LnCoO_{3-δ} и LnFeO_{3-δ} снижаются с увеличением ионного радиуса РЗЭ катиона Ln. Установлена также важная роль микроструктуры керамик в формировании кислородных потоков, в частности – более низкое сопротивление транспорту кислорода границ зерен плотной керамики, полученной при наиболее высоких температурах спекания, вследствие большего размера зерен и возможного формирования жидкой фазы при спекании.

Наибольшая проводимость по кислороду выявлена у кобальтитов состава La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} с $x = 0.65–0.70$. В плане соотношения нестехиомет-

рия по кислороду–кислородопроницаемость оксиды на основе LaCoO_3 , SrCoO_3 и LaFeO_3 с низким уровнем легирования различны. Транспорт кислорода в оксидах на основе перовскитов LaCoO_3 ухудшается как при замещениях кобальта катионами с более низкой степенью окисления (Ni, Ga), так и при замещении катионами с более высокой степенью окисления (Cr). В случае оксидов $\text{LaCo}(\text{Ni})\text{O}_3$ в качестве возможной причины снижения ионной проводимости считают формирование ассоциатов ион Ni^{2+} –вакансия кислорода, тогда как в случае оксидов $\text{LaCo}(\text{Cr})\text{O}_3$ следует принимать во внимание более низкие значения коэффициентов диффузии для вакансий кислорода и блокирование кислородного обмена на поверхности керамик.

Введение катионов переходных металлов в подрешетку галлия в LaGaO_3 определяет рост электронной составляющей проводимости [24]. Одновременное замещение катионами кобальта и катионами магния или ниобия, при соблюдении постоянного значения нестехиометрии по кислороду, приводит к снижению проводимости по кислороду, по-видимому, вследствие блокирования части кислородных позиций тетра- или пентавалентными катионами вследствие усиления кулоновского взаимодействия.

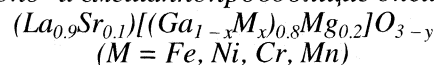
Ионный транспорт в оксидах $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Ga}_{0.80-y}\text{Mg}_y\text{M}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Pr}$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), содержащих 20 % катионов с переменной степенью окисления, возрастает при последовательности замещений $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$. Более низкие значения ионной проводимости Fe- и Co-содержащих галлатов объяснены более сильными связями Fe–O и Co–O в сравнении со связями Ni–O.

Для оксидов с большим содержанием катионов переходных элементов $\text{LaGa}_{0.4}\text{Mg}_{0.2}\text{M}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mn}$) наиболее высокую проводимость наблюдали у Fe-содержащих оксидов. Этот эффект объяснен меньшим искажением решетки. Более низкая ионная проводимость оксидов с высоким содержанием катионов переходных элементов в сравнении с проводимостью оксидов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ объяснена возможным локальным упорядочением в подрешетке кислорода, определяемым либо формированием ассоциатов вакансия кислорода–двухвалентный катион, либо формированием стабильных кластеров M^{4+} –O– Mg^{2+} и ингибированием миграции ионов кислорода кулоновскими взаимодействиями тетравалентных катионов.

При толщине мембраны <1.5 мм поток кислорода через керамические мембраны $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Ga}_{0.80-y}\text{Mg}_y\text{M}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), $\text{La}_{0.50}\text{Pr}_{0.50}\text{Ga}_{0.65}\text{Mg}_y\text{M}_{0.15}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ при температурах ниже 1223 К и через мембраны $\text{LaGa}_{0.65}\text{Ni}_{0.20}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ при температурах ниже 1073 К преимущественно контролируется обменом кислорода на поверхности мембраны. Подоб-

ная ситуация отмечена и в случае твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.7\text{--}0.8$, $y = 0.2\text{--}0.4$). Лимитирующее действие обмена на поверхности было частично преодолено путем замещения 50% катионов La^{3+} в оксиде $\text{LaGa}_{0.65}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{3-\delta}$ катионами Pr^{3+} , проявляющими высокую каталитическую активность в электрохимических реакциях с участием кислорода.

Ионо- и смешаннопроводящие оксиды



Особенности структуры

Систематические исследования свойств твердых растворов $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})[(\text{Ga}_{1-x}\text{M}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}]\text{O}_{3-y}$ с $\text{M} = \text{Fe}$ (I), Ni (II), Cr (III), Mn (IV) на основе аниондефицитного оксида $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_{2.85}$, проявляющего наиболее высокую ионную проводимость по кислороду при температурах выше 1070 К [23–25, 29], проведены в работах [30–38] на керамических образцах, полученных методом твердофазного синтеза и последующим спеканием при 1673–1773 К. Изучены особенности структуры, микроструктура, диэлектрические, транспортные характеристики и кислородопроводимость твердых растворов. Проведен анализ взаимосвязи состава, зарядовых состояний и параметров структуры с транспортными, ионо- и смешаннопроводящими свойствами.

Установлено, что перовскитоподобные твердые растворы $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})[(\text{Ga}_{1-x}\text{M}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}]\text{O}_{3-y}$ формируются во всей области концентраций x при замещении катионов галлия катионами железа [31–33] и марганца [32] и при $x < 0.4$ в случае замещений хромом и никелем [30–38] (рис. 1). Рентгенограммы образцов с $x < 0.3$ (Fe) были проиндексированы на основе I -центрированной моноклинной решетки, а с $x = 1.0$ – ромбической. Характерной особенностью твердых растворов является сжатие решетки перовскита при $x < 0.2$ и ее расширение при $x > 0.4$ в системах с $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}$ (рис. 2). На основании этих данных сделано заключение о замещении катионов галлия катионами с меньшим ионным радиусом. В случае замещения катионами железа или хрома это возможно, если формальная степень окисления катионов-заместителей больше 3+.

Дополнительная информация о структуре и зарядовых состояниях катионов железа в оксидах с $\text{M} = \text{Fe}$ ($x = 0.3$ и 1.0) в интервале температур 10–1000 К получена методом нейтронографии [39, 40]. Нейтронограммы при 295 К уточнены методом Ритвельда с использованием структурных моделей, моделирующих различные искажения перовскитной прототипной ячейки. Для образцов с $x = 0.3$ установлена моноклинная структура с пр. гр. $I2/a$, а для образцов с $x = 1.0$ – ромбическая структура с пр. гр. $Pbnm$. В результате уточнения

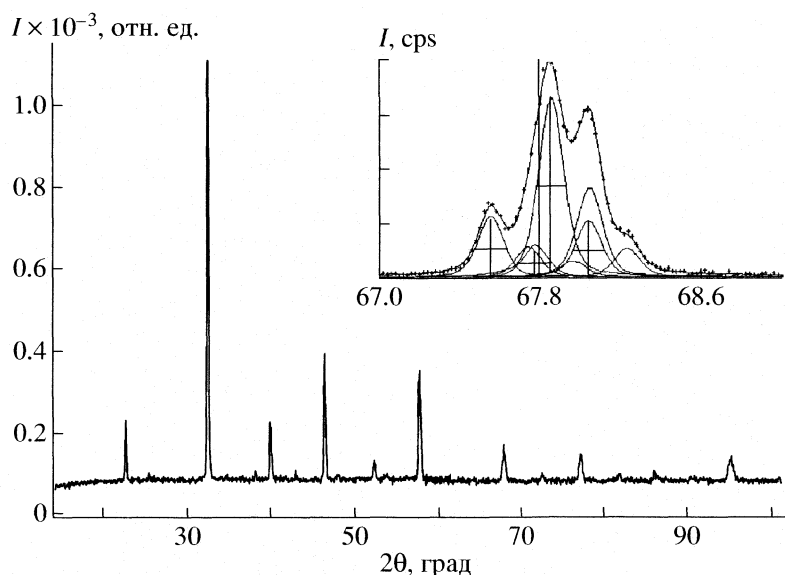


Рис. 1. Дифрактограмма образца $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ga}_{0.64}\text{Fe}_{0.16}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$. На вставке – разложение дифракционного пика с $hkl = 220$.

кислородной стехиометрии установлено наличие вакансий в двух кислородных подрешетках O1 и O2, преимущественно сосредоточенных в подрешетке O2. Величина изотропного температурного фактора B при высоких температурах для катионов в октаэдрических позициях значительно меньше, чем для анионов и катионов типа A, и составляет 0.78(6) (Fe, Mg), 1.83(7) (La, Sr), 2.28(9) (O2) и 1.83(7) (O1) $\text{\AA}^2$ при 1000 К (таблица). Высокое значение изотропного теплового фактора кислорода принципиально важно, так как движение именно этого аниона определяет ионную проводимость оксидов. Полагая, что транспорт кислорода зависит от размера канала треугольного сечения, образованного двумя A-катионами и одним B-катионом, из полученных структурных данных оценен критический размер указанного канала. Он составляет при 295 К 0.923 $\text{\AA}$ ($x = 0.3$) и 0.944 $\text{\AA}$ ($x = 1.0$), а при 1000 К – 0.944 $\text{\AA}$ ($x = 0.3$) и 0.968 $\text{\AA}$ ($x = 1.0$). Явное расширение канала определяет быстрый транспорт ионов кислорода при высоких температурах. Таким образом, особенности структуры изученных составов предполагают сохранение высокой составляющей ионной проводимости во всей области концентраций железа.

Уточнение нейтронограмм, полученных при 500, 700 и 1000 К, показало, что выбранные модели адекватно описывают экспериментальные спектры. В образцах с $x = 0.3$ при температуре 1000 К структура становится ромбической с пр. гр. $Pbnm$. Используя полученные межатомные расстояния, вычислили валентности катионов La, Sr, Ga, Fe, Mg: 2.86–2.93(4), 2.21–2.23(3), 3.08(3), 3.33–3.46(4) и 2.28–2.51(4) для образцов с $x = 0.3$ и 1.0 со-

ответственно. Вычисленное значение валентности Fe для обоих составов немного превышает значение 3+, что согласуется с возможностью стабилизации катионов с высокими степенями окисления в оксидах структуры перовскита вследствие толерантности анионной подрешетки к высокой концентрации вакансий. Гетеровалентные катионные замещения способствуют формированию вакансий кислорода и высоких валентных состояний катионов при условии сохранения зарядовой нейтральности. Отметим, что присутствие катионов Fe^{4+} обнаружено в перовскитных твердых растворах $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Fe})\text{O}_{3-y}$, AFeO_{3-y} с $A = (\text{La}, \text{Sr})$, $(\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Sr})$, (Ba, Sr) ; $(\text{X}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_{3-y}$ ($X = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$). В случае твердых растворов $(\text{La}, \text{Ca})\text{FeO}_{3-y}$ и $\text{La}(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O}_{3-y}$ получены данные о присутствии катионов Fe^{5+} [41–45].

Предположение о возможном магнитном упорядочении катионов железа в образцах с $x = 1.0$ при низких температурах нашло экспериментальное подтверждение (рис. 3). Ниже ~500 К на нейтронограммах присутствуют описываемые в рамках ромбической ячейки магнитные рефлексы, интенсивность которых возрастает со снижением температуры. Методом Ритвельда уточнены величины и направление магнитных моментов катионов железа. Наилучшее согласие с экспериментом получено для модели, в которой каждый катион железа окружен шестью ближайшими соседними катионами с противоположно направленными магнитными моментами (G -тип антиферромагнитной структуры), направление магнитного момента совпадает с осью y .

Известно, что в перовскитоподобных оксидах магнитное упорядочение определяется сверхоб-

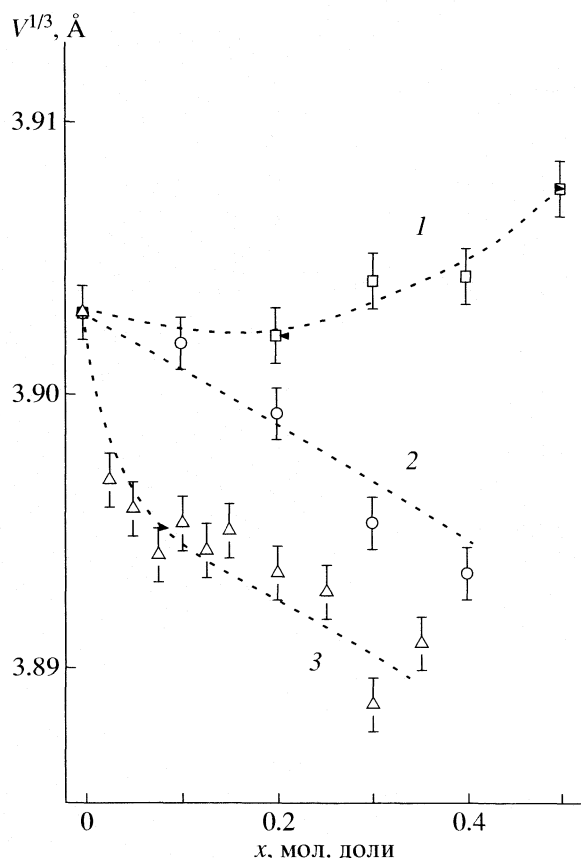


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметра решетки $V^{1/3}$ образцов замещенных галлатов лантана $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ga}_{1-x}\text{M}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ с $\text{M} = \text{Fe}$ (1), Ni (2), Cr (3).

менным взаимодействием высокоспиновых октаэдрически координированных катионов железа $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$. Обнаруженное магнитно упорядоченное состояние в оксидах на основе гетерозамещенного галлата лантана согласуется с установленной для перовскитов зависимостью температуры магнитного упорядочения от концентрации катионов железа в октаэдрических позициях решетки перовскита, согласно которой магнитное упорядочение формируется при температурах $>20^\circ\text{C}$ при содержании в подрешетке В более 60 ат. % катионов железа [46].

Наблюдаемое изменение магнитных свойств в системе $(\text{La},\text{Sr})(\text{Ga},\text{Fe},\text{Mg})\text{O}_{3-y}$ согласуется с изменением магнитных свойств в оксидах $(\text{La},\text{Sr})\text{FeO}_3$. Так, дополнительное гетеровалентное модифицирование состава магнием определяет понижение температуры Нееля от 750 К до 500 К и переход из состояния АФМ-изолятор в состояние парамагнетик-металл. Аномалия на температурной зависимости полной электропроводности вблизи 500 К подтверждает переход от полупроводникового типа проводимости к металлоподобному поведению (рис. 4).

Вывод о присутствии катионов железа в разновалентных состояниях подтвержден для железо-содержащих образцов с $x = 0.2-1.0$, обогащенных изотопом ^{57}Fe , методом эффекта Мессбауэра [47].

Спектры ядерного гамма-резонанса образцов с $x = 0.2-0.6$ при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ представляют собой суперпозицию двух синглетов, образцов с $x = 0.8$ – суперпозицию синглета и релаксационно уширенного секстета, образцов с 1.0 – релаксационно уширенный секстет (рис. 5). По величине изомерного сдвига (ИС) изученные составы охарактеризованы как содержащие катионы железа в степени окисления 3+ (ИС = 0.32–0.35 мм/с) и 4+ (или 5+) (ИС $\sim 0.12-0.23$ мм/с) в высокоспиновом состоянии в различных кислородных окружениях (окта-, тетра- или пентаэдрическом состоянии соответственно). Относительное содержание разновалентных катионов определяется значениями x и параметра нестехиометрии y базового состава.

Спектры образцов составов с $x = 0.8$ и 1.0 при 77 К проявляют характерное магнитное упорядочение, определяемое сверхобменным взаимодействием высокоспиновых октаэдрически координированных катионов Fe^{3+} , сохраняющееся для образцов с $x = 1.0$ при температурах $>20^\circ\text{C}$. В образцах с $x = 0.8$ фазовый переход в парамагнитное состояние имеет место при температурах ниже 300 К.

Особенности поведения магнитных свойств оксидов $(\text{La},\text{Sr})(\text{Ga},\text{Fe},\text{Mg})\text{O}_{3-y}$, выявленные методом эффекта Мессбауэра, были объяснены на основе данных измерений магнитной восприимчивости [48] с учетом микронеоднородности составов катионной и анионной подрешеток. Согласно нетронографическим данным антиферромагнитное (АФМ) упорядочение, обусловленное сверхобменными взаимодействиями между $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ (или $\text{Fe}^{4+}-\text{Fe}^{3+}$ или $\text{Fe}^{4+}-\text{Fe}^{4+}$) катионами [49, 50] с участием $2p$ -орбиталей ионов кислорода O^{2-} , наблюдали в образцах $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ga}_{0.16}\text{Fe}_{0.64}\text{Mg}_{0.20})\text{O}_{3-y}$ вплоть до ~ 600 К. В то же время, выявленные петли магнитного гистерезиса указывают на сосуществование АФМ- и слабого ФМ-упорядочения. Присутствие ФМ-вклада можно объяснить в предположении формирования кластеров с ферромагнитным типом взаимодействия $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{4+})-\text{Fe}^{5+}$. Аномалии, выявленные на температурных зависимостях ac -магнитной восприимчивости вблизи 100 и 310 К, указывают на магнитные фазовые переходы. Аномалия при 310 К близка по температуре к температуре перехода в парамагнитное состояние одной из компонент, выявленной в мессбауэровских спектрах, в то время как частотные зависимости аномалий реальной $\chi'(T)$ и мнимой частей магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ вблизи ~ 100 К указывают на стеклоподобное спиновое поведение. В предположении статистического распределения ферромагнитных

Параметры атомной структуры $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ga}_{0.56}\text{Fe}_{0.24}\text{Mg}_{0.20})\text{O}_{2.85+\delta}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ при различных температурах (μ – магнитный момент)

Атом	Позиция	x	y	z	B, Å ²	n
$(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ga}_{0.56}\text{Fe}_{0.24}\text{Mg}_{0.20})\text{O}_{2.85+y}$						
1000 K, <i>Pbnm</i> , $a = 5.5835(7)$ Å, $b = 5.5613(8)$ Å, $c = 7.8870(9)$ Å, $V = 244.9(1)$ Å ³ , $R_p = 4.60$, $R_{wp} = 6.09$, $R_B = 4.03$, $\chi^2 = 2.15$						
La, Sr	(4c)	−0.0010(6)	−0.0007(5)	1/4	1.62(7)	0.89/0.11(1)
Ga, Mg, Fe	(4b)	0.5	0	0	0.68(6)	0.56/0.24/0.20
O1	(4c)	0.0687(8)	0.4751(9)	0.25	1.26(7)	0.96(1)
O2	(8d)	0.7410(9)	0.2601(9)	0.0226(8)	2.14(9)	0.83(2)
295 K, <i>I2/a</i> , $a = 7.8106(9)$ Å, $b = 5.5085(8)$ Å, $c = 5.5097(8)$ Å, $\beta = 90.37(1)$ град, $V = 237.1(1)$ Å ³ , $R_p = 4.33$, $R_{wp} = 5.90$, $R_B = 3.47$, $\chi^2 = 2.01$						
La, Sr	(4e)	0.25	0.0023(2)	0	0.66(7)	0.89/0.11(1)
Ga, Mg, Fe	(4b)	0	0.5	0	0.19(5)	0.56/0.24/0.20
O1	(8f)	−0.0221(9)	0.2850(9)	0.2846(9)	0.58(7)	0.98(1)
O2	(4e)	0.25	0.4485(9)	0	0.65(8)	0.84(2)
10 K, <i>I2/a</i> , $a = 7.7965(9)$ Å, $b = 5.4994(8)$ Å, $c = 5.5046(8)$ Å, $\beta = 90.33(1)$ град, $V = 236.0(1)$ Å ³ , $R_p = 4.01$, $R_{wp} = 5.42$, $R_B = 3.62$, $\chi^2 = 2.03$						
La, Sr	(4e)	0.25	0.0038(2)	0	0.49(7)	0.89/0.11(1)
Ga, Mg, Fe	(4b)	0	0.5	0	0.15(5)	0.56/0.24/0.20
O1	(8f)	−0.0249(9)	0.2862(9)	0.2843(9)	0.52(7)	0.98(1)
O2	(4e)	0.25	0.4416(9)	0	0.60(8)	0.84(2)
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-y}$						
1000 K, <i>Pbnm</i> , $a = 5.6204(4)$ Å, $b = 5.5919(5)$ Å, $c = 7.9309(6)$ Å, $V = 249.26$ Å ³ , $R_p = 3.88$, $R_{wp} = 4.99$, $R_B = 5.54$, $\chi^2 = 1.87$						
La, Sr	(4c)	0.0013(6)	0.0010(5)	1/4	1.83(7)	0.83/0.10(1)
Fe, Mg	(4b)	1/2	0	0	0.78(6)	0.80/0.20
O1	(4c)	0.0466(8)	0.5165(9)	1/4	1.74(7)	0.95(1)
O2	(8d)	−0.2282(9)	0.2272(9)	0.0365(8)	2.28(9)	0.89(2)
700 K, <i>Pbnm</i> , $a = 5.5884(4)$ Å, $b = 5.5561(5)$ Å, $c = 7.8793(6)$ Å, $V = 244.65$ Å ³ , $R_p = 2.83$, $R_{wp} = 3.68$, $R_B = 5.44$, $\chi^2 = 1.62$						
La, Sr	(4c)	−0.0049(6)	−0.0100(5)	1/4	1.26(7)	0.83/0.10(1)
Fe, Mg	(4b)	1/2	0	0	0.67(6)	0.80/0.20
O1	(4c)	0.0585(8)	0.5074(9)	1/4	1.46(7)	0.95(1)
O2	(8d)	−0.2291(9)	0.2258(9)	0.0374(8)	1.99(9)	0.89(2)
500 K, <i>Pbnm</i> , $a = 5.5705(4)$ Å, $b = 5.5447(5)$ Å, $c = 7.8611(6)$ Å, $V = 242.80$ Å ³ , $R_p = 4.06$, $R_{wp} = 5.38$, $R_B = 4.99$, $\chi^2 = 1.64$						
La, Sr	(4c)	−0.0066(6)	−0.0164(5)	1/4	1.01(7)	0.83/0.10(1)
Fe, Mg	(4b)	1/2	0	0	0.63(6)	0.80/0.20
O1	(4c)	0.0551(8)	0.5067(9)	1/4	1.40(7)	0.95(1)
O2	(8d)	−0.2231(9)	0.2246(9)	0.0397(8)	1.88(9)	0.89(2)
295 K, <i>Pbnm</i> , $a = 5.5497(4)$ Å, $b = 5.5339(5)$ Å, $c = 7.8333(6)$ Å, $V = 240.57$ Å ³ , $R_p = 3.90$, $R_{wp} = 5.10$, $R_B = 4.16$, $\chi^2 = 1.67$, $\mu = 2.98(3)$ μ_B						
La, Sr	(4c)	−0.0073(6)	−0.0247(5)	1/4	0.73(7)	0.83/0.10(1)
Fe, Mg	(4b)	1/2	0	0	0.58(6)	0.80/0.20
O1	(4c)	0.0690(8)	0.5039(9)	1/4	1.06(7)	0.95(1)
O2	(8d)	−0.2213(9)	0.2256(9)	0.0336(8)	1.38(9)	0.89(2)
10 K, <i>Pbnm</i> , $a = 5.5421(4)$ Å, $b = 5.5283(5)$ Å, $c = 7.8199(6)$ Å, $V = 239.58$ Å ³ , $R_p = 3.75$, $R_{wp} = 5.01$, $R_B = 3.34$, $\chi^2 = 1.61$, $\mu = 3.54(2)$ μ_B						
La, Sr	(4c)	−0.0092(6)	−0.0275(5)	1/4	0.43(7)	0.83/0.10(1)
Fe, Mg	(4b)	1/2	0	0	0.36(6)	0.80/0.20
O1	(4c)	0.0715(8)	0.5053	1/4	0.76(7)	0.95(1)
O2	(8d)	−0.2190(9)	0.2242(9)	0.0334(8)	0.98(9)	0.89(2)

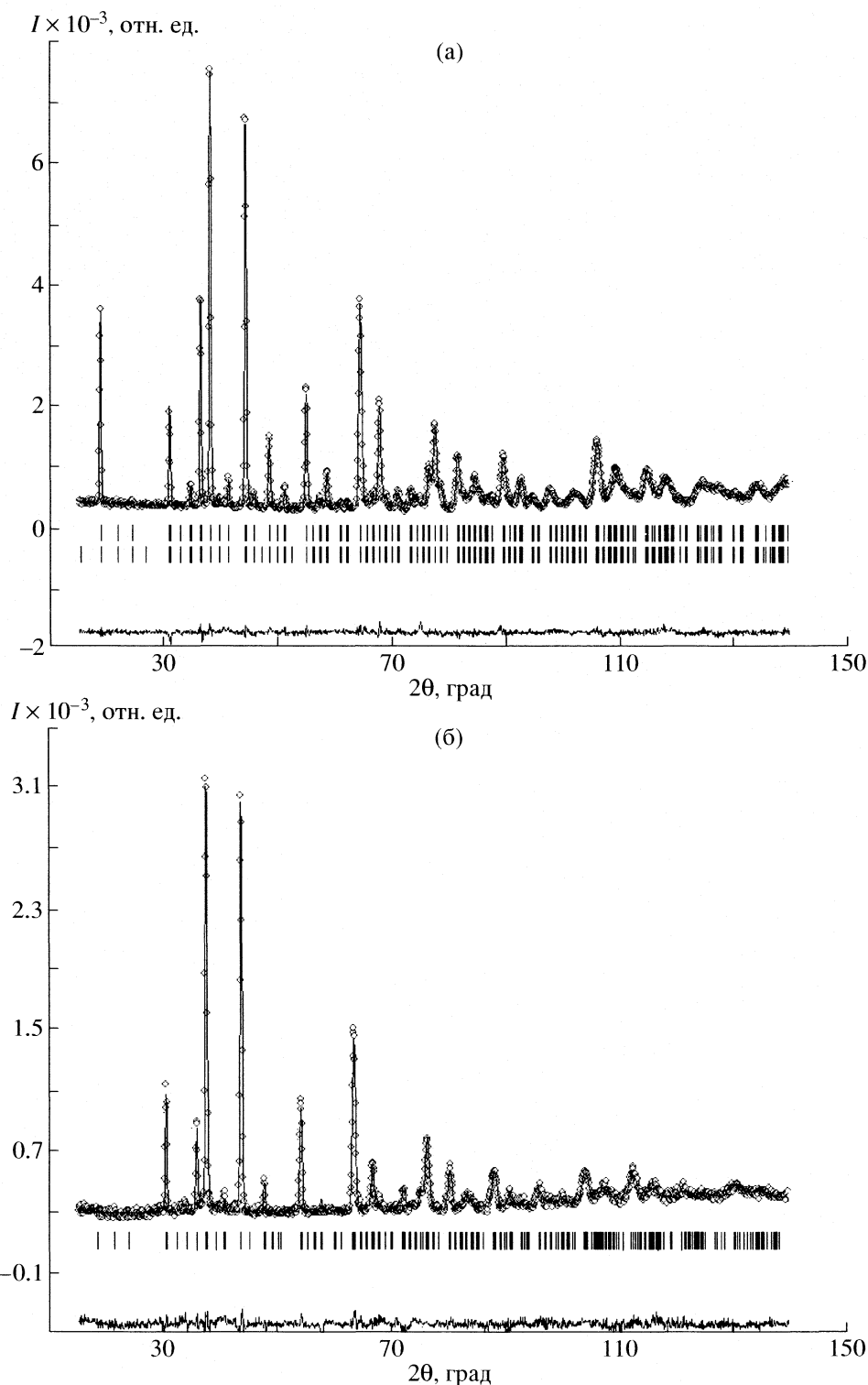


Рис. 3. Наблюдаемые, вычисленные и разностные кривые после уточнения нейтронограмм методом Ритвельда образца $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Fe}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ при 10 (а) и 1000 К (б).

кластеров с $\text{Fe}^{3+}\text{--O}^{2-}\text{--Fe}^{5+}$ взаимодействием в АФМ-матрице с $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{4+})\text{--O}^{2-}\text{--Fe}^{3+}(\text{Fe}^{4+})$ взаимодействиями, стеклоподобное поведение магнитной восприимчивости объясняется конкуренцией между ФМ- и АФМ-взаимодействиями.

Согласно проведенной оценке относительного содержания разновалентных катионов железа по интенсивности составляющих мессбауэровских спектров, относительная доля катионов в степени окисления выше 3+ достигает максимального зна-

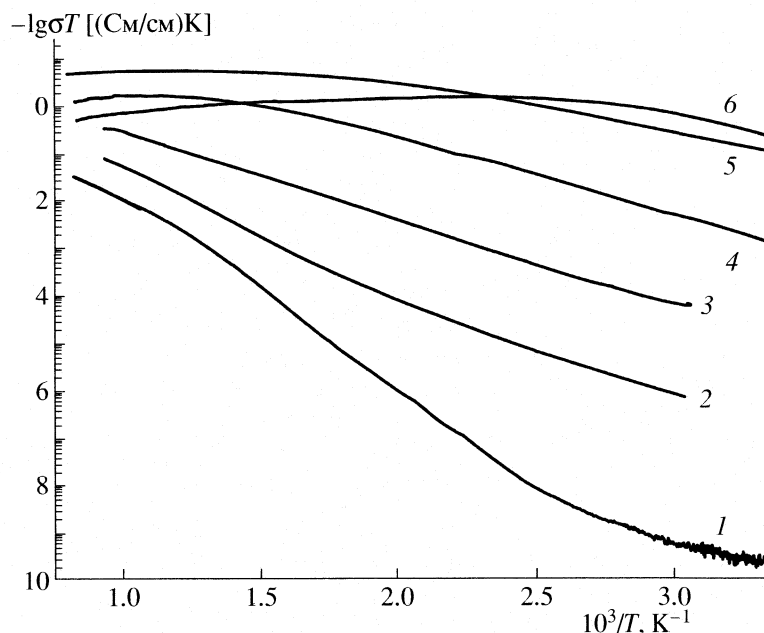


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности (σ) керамических образцов $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})[(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}]\text{O}_{3-\delta}$ с $x = 0$ (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5) и 1.0 мол. доли (6), измеренные на частоте 1 кГц.

чения ~35% в образцах с $x = 0.2$, монотонно снижаясь с дальнейшим ростом x . Такое изменение относительного содержания разновалентных катионов железа согласуется с наблюдаемым увеличением объема решетки перовскита в составах с $x > 0.4$ и указывает на увеличение параметра нестехиометрии y с ростом x в составах с $x > 0.4$. Отметим, что содержание кислорода, рассчитанное с учетом выполнения условия электронейтральности решетки, всегда несколько меньше стехиометрического в образцах с $x > 0.4$. Эти результаты свидетельствуют о том, что достаточно высокая концентрация вакансий кислорода и, следовательно, высокая составляющая ионной проводимости сохраняется во всех составах этой системы.

Транспортные свойства оксидов

$(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})[(\text{Ga}_{1-x}\text{M}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}]\text{O}_{3-y}$ ($M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr}$)

Отметим, что именно у составов твердых растворов с $M = \text{Fe}$ (и Ni) с $x = 0.2$ – 0.4 , характеризующихся присутствием максимального количества катионов железа в высокой степени окисления, при термogravиметрических измерениях выявлены максимальные потери массы в интервале температур 870–1070 К, связанные с потерей слабосвязанного объемного кислорода [33]. Потери кислорода сопровождаются аномальным поведением коэффициента термического расширения и обуславливают дополнительное расширение кристаллической решетки оксидов $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})[(\text{Ga}_{1-x}\text{M}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}]\text{O}_{3-z}$. Эти результаты согласуются со значениями объема

приведенной решетки оксидов. Так, объем решетки образца с $M = \text{Fe}$, $x = 0.3$ при комнатной температуре занимает промежуточное положение между соответствующими значениями для галлата лантана и твердого раствора $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_{2.85}$. Однако выше 870 К объем решетки образца с $M = \text{Fe}$, $x = 0.3$ существенно превышает объем решетки оксида $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_{2.85}$. Это объясняется потерями массы и формированием дополнительных вакансий кислорода, что благоприятствует ионному транспорту.

Данные измерений полной электропроводности керамических образцов $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})[(\text{Ga}_{1-x}\text{M}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}]\text{O}_{3-z}$ на переменном токе указывают на типичное активационное поведение аррениусовского типа при температурах выше ~450 К (рис. 4):

$$\sigma_t = \frac{1}{T} \sigma_0 e^{-E_{\text{акт}}/kT},$$

где σ_t – полная проводимость, измеренная на переменном токе, $E_{\text{акт}}$ – энергия активации проводимости, k – постоянная Больцмана, T – температура, а параметр σ_0 определяется выбором модели переноса заряда.

Введение катионов переходных элементов обеспечивает повышение полной проводимости керамик I–IV, наиболее заметное при температуре ~20°C и, очевидно, определяемое усилением электронной составляющей проводимости керамик (рис. 6). При увеличении значений x от 0 до 0.35 наблюдается понижение энергии активации

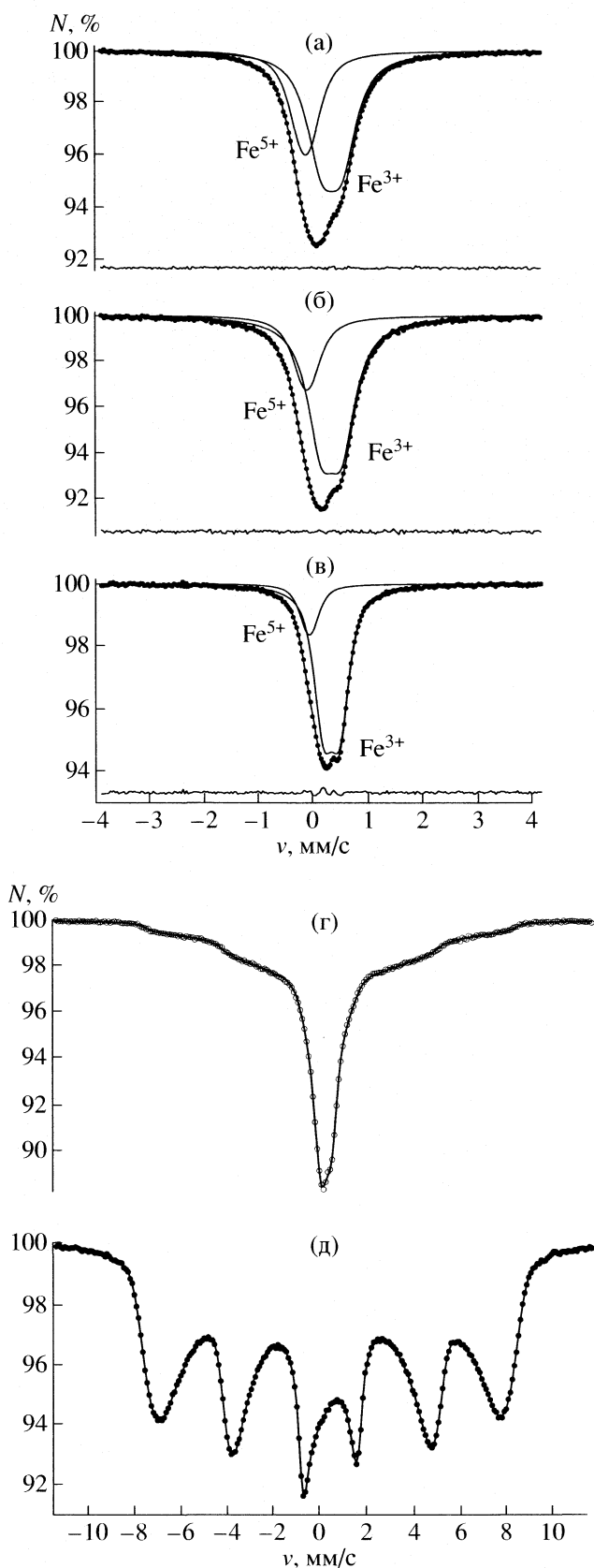


Рис. 5. Мессбауэровские спектры порошков $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})[(\text{Ga}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}]\text{O}_{3-\delta}$ с $x = 0.2$ (а), 0.4 (б), 0.6 (в), 0.8 (г) и 1.0 (д) при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$.

проводимости от 0.8 до 0.2 (I), до 0.3 (II) и до 0.4 эВ (III) в системах с $M = \text{Fe}$, Ni и Cr соответственно.

Выводы, сделанные на основании результатов измерений электропроводности керамик на переменном и постоянном токе, получили подтверждение при измерениях кислородопроницаемости вакуумплотных керамик в интервале температур до 1300 К в мембранном реакторе [36]. Установлено, что наибольшие значения кислородопроницаемости проявляют железосодержащие керамики с $0.2 < x < 0.4$, характеризующиеся максимальной концентрацией анионных вакансий при высоких температурах и сопоставимыми значениями ионной и электронной составляющих проводимости.

В изученных составах на основе галлата лантана именно в железосодержащих керамиках (толщиной ~ 1 мм), имеющих наибольшие значения кислородопроницаемости ~ 0.1 $\text{см}^3/(\text{см}^2 \text{ мин})$ при ~ 1100 К, катионные замещения обеспечивают максимальную концентрацию вакансий кислорода. Электронная составляющая проводимости достигает значений > 1 См/см при этих температурах. Учитывая обратную пропорциональную зависимость между кислородным потоком через мембрану и ее толщиной, составы на основе галлата лантана представляются перспективными для разработки кислородоселективных керамических покрытий толщиной < 100 мкм.

Полученные данные подтверждают определяющую роль кристаллохимического фактора в формировании ионо- и смешаннопроводящих свойств аниондефицитных перовскитоподобных оксидов.

Таким образом, результаты изучения температурного поведения параметров структуры и термического расширения перовскитных оксидов на основе галлата лантана свидетельствуют о дополнительном расширении решетки вследствие потерь кислорода при температурах выше 800 К, обусловленных присутствием в решетке слабосвязанных ионов кислорода, определяющих потери массы при температурах выше 800 К, энергия связи и концентрация которых определяется типом и концентрацией катиона переходного элемента. Потери кислорода решетки обуславливают высокую концентрацию вакансий в подрешетке кислорода, необходимую для реализации высокого ионного транспорта. Полная проводимость керамик на основе галлата лантана растет при увеличении концентрации катионов переходного элемента вследствие увеличения электронной составляющей проводимости.

В железосодержащих образцах с высокой концентрацией катионов железа имеет место антиферромагнитное упорядочение. При этом, формирование катионов железа в различных зарядовых состояниях определяет сосуществование конку-

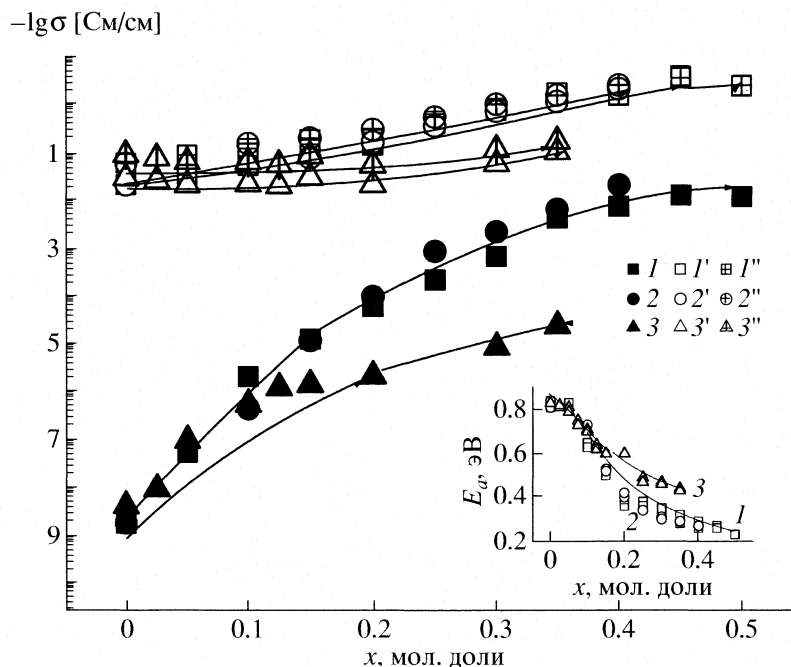


Рис. 6. Концентрационные зависимости полной проводимости и энергии активации проводимости (на вставке) керамик $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})[(\text{Ga}_{1-x}\text{M}_x)_{0.8}\text{Mg}_{0.2}]\text{O}_{3-\delta}$ с $\text{M} = \text{Fe}$ (1), Ni (2), Cr (3). 1–3 – значения проводимости при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$, 1'–3' – при 1000 K, 1''–3'' – при 1200 K.

рирующих видов магнитного упорядочения – антиферромагнитного и слабого ферромагнитного, способствующих формированию магнитных кластеров, демонстрирующих стеклоподобное поведение при низких температурах.

Данные о параметрах структуры и электропроводности подтверждают заключение о достижении наивысшей ионной проводимости в железосодержащих перовскитах, содержащих 20–40 ат. % катионов железа в подрешетке В.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 04-03-32094) и МНТЦ (проект № 3234).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sundmacher K., Rihko-Struckmann L.K., Galvita V. // *Catalysis Today*. 2005. V. 104. P. 185.
2. Balachandran U., Dusec J.T., Sweeney S.M. et al. // *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1995. V. 74. P. 71.
3. Goodenough J.B. // *Rep. Prog. Phys.* 2004. V. 67. P. 1915.
4. Goodenough J.B., Gushing B.L. *Fundamentals, Technology and Applications* / Ed. by W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm. N.Y.: Electrocatalysis. John Wiley & Sons, 2003. V. 2.
5. Knauth P., Tuller H.L. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2002. V. 85. P. 1654.
6. Kharton V.V., Marques F.M.B., Atkinson A. // *Solid State Ionics*. 2004. V. 174. P. 135.
7. Elshof T., Bouwmeester H.J.M., Verweij H. // *Ibid.* 1995. V. 81. P. 97.
8. Diethelm S., Sfeir J., Clemens F. et al. // *J. Solid State Electrochemistry*. 2004. V. 8. № 9. P. 611.
9. Shao Z., Xiong G., Tong J. et al. // *Separation and Purification Technology*. 2001. V. 25. P. 419.
10. Wang W., Cong Y., Yang W. // *Catalysis Today*. 2003. V. 82. P. 157.
11. Tong J., Yang W., Cai R. et al. // *Catalysis Letters*. 2002. V. 78. № 1–4. P. 129.
12. Ishihara T., Matsuda H., Takita Y. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1994. V. 116. № 9. P. 3801.
13. Huang P., Petric A. // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. № 5. P. 1644.
14. Huang K., Tichy R., Goodenough J. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1998. V. 81. № 10. P. 2565.
15. Marti W., Fischer P., Altorfer F. et al. // *J. Phys. Condens. Matter*. 1994. V. 6. P. 127.
16. Howard C.J., Kennedy B.J. // *Ibid.* 1999. V. 11. P. 3229.
17. Slater P.R., Irvine J.T.S., Ishihara T., Takita Y. // *J. Solid State Chem.* 1998. V. 139. P. 135.
18. Slater P.R., Irvine J.T.S., Ishihara T., Takita Y. // *Solid State Ionics*. 1998. V. 107. P. 319.
19. Lerch M., Boysen H., Hansen T. et al. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2001. V. 62. P. 445.
20. Boysen H., Lerch M., Gilles R. et al. // *Appl. Phys. A*. 2002. V. 74. P. 966.
21. Kajitani M., Matsuda M., Hoskikawa A. et al. // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 3468.
22. Vasylechko L., Senyshyn A., Pivak Ye. et al. // *NATO Science series*. V. 173. Proc. Workshop "Mixed Ionic

- Electronic Conducting Perovskites for Advanced Energy Systems". Kyiv, Ukraine. 8–12 June. 2003. P. 231.
23. Ishihara T., Yamada T., Arikawa H. et al. // Solid State Ionics. 2000. V. 135. P. 631.
24. Baker R.T., Gharbage B., Marques F.M.B. // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. № 9. P. 3130.
25. Trofimenko N., Ulmann H. // Solid State Ionics. 1999. V. 118. № 1. P. 215.
26. Sammes N. // NATO Science series. V. 173. Proc. Workshop "Mixed Ionic Electronic Conducting Perovskites for Advanced Energy Systems". Kyiv, Ukraine. 8–12 June. 2003. P.123.
27. Kovalevsky A., Kharton V., Naumovich E. et al. // Ibid. 2003. P. 109.
28. Thorogood R.M., Srinivasan R., Yu T.F., Drake M.P. // U.S. Patent. 1993. 5.240.480.
29. Главатских Т.Ю., Венсковский Н.У., Калева Г.М. и др. // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 6. С. 764.
30. Александровский В.В., Венсковский Н.У., Калева Г.М. и др. // Изв. АН. Серия физ. 2001. Т. 65. № 8. С. 1150.
31. Главатских Т.Ю., Венсковский Н.У., Александровский В.В. и др. // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 7. С. 892.
32. Politova E.D., Stefanovich S.Yu., Avetisov A.K. et al. // NATO Science series. V. 173. Proc. Workshop "Mixed Ionic Electronic Conducting Perovskites for Advanced Energy Systems". Kyiv (Ukraine). 2003. P. 213.
33. Politova E.D., Stefanovich S.Yu., Avetisov A.K. et al. // J. Solid State Electrochem. 2004. V. 8. № 9. P. 655.
34. Politova E.D., Stefanovich S.Yu., Aleksandrovskii V.V. et al. // Physica Status Solidi. 2005. V. 2. № 1. P. 196.
35. Politova E.D., Aleksandrovskii V.V., Kaleva G.M. et al. // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 1779.
36. Politova E.D., Aleksandrovskii V.V., Zaitsev S.V. et al. // Materials Science Forum. 2006. V. 514–516. P. 412.
37. Политова Е.Д., Аветисов А.К., Зиннуров Р.Р. и др. // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 6. С. 760.
38. Политова Е.Д., Логинов Б.А., Калева Г.М. и др. // Там же. 2006. Т. 42. № 7. С. 888.
39. Иванов С.А., Калева Г.М., Александровский В.В. и др. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 2. С. 241.
40. Иванов С.А., Калева Г.М., Мосунов А.В. и др. // Там же. 2008. Т. 53. № 1. С. 69.
41. Figueiredo F.M., Waerenborgh J., Kharton V.V. et al. // Solid State Ionics. 2003. V. 156. P. 371.
42. Kuzushita K., Morimoto Sh., Nasu S. // Physica B. 2003. V. 329–333. P. 736.
43. Uhm Y.R., Lee C.W., Yoon S.R. et al. // J. Magnetism and Magn. Mater. 2003. V. 254–255. P. 595.
44. Morimoto Sh., Kuzushita K., Nasu S. // Ibid. 2004. V. 272–276. P. 127.
45. Pedersen T., Saadi S., Nielsen K.H. et al. // Solid State Ionics. 2005. V. 175. P.1555.
46. Ivanov S.A., Eriksson S.-G., Tellgren R., Rundlof H. // Mater. Res. Bull. 2004. V. 39. P. 2317.
47. Политова Е.Д., Калева Г.М., Русаков В.С. // Тр. 9 междунар. симп. "Упорядочение в металлах и сплавах". 12–16 сентября 2006. Ростов-на-Дону. пос. Лоо. Россия. С. 89.
48. Политова Е.Д., Калева Г.М., Русаков В.С. и др. // Тр. 10 междун. симп. "Порядок, беспорядок и свойства оксидов". 12–17 сентября 2007. Ростов-на-Дону. пос. Лоо. Россия. Т. III. С. 33–36.
49. Goodenough J.B., Zhou J.-S. // Structure and Bonding. 2001. V. 98. P. 17.
50. Goodenough J.B. // Magnetism and Chemical Bond. N.Y., L.: Willey, 1963.

УДК 537.312.62.00539.238

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК СВЕРХПРОВОДНИКА ИТТРИЙ-БАРИЕВОГО КУПРАТА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ МЕТАКРИЛАТОВ НА ПОДЛОЖКАХ АЛЮМИНАТА ЛАНТАНА

© 2008 г. Ю. Я. Томашпольский, Л. Ф. Рыбакова, Н. В. Садовская, С. Ю. Холопова

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

E-mail: tomash@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 31.01.2008 г.

Исследовано наномасштабное структурообразование пленок высокотемпературного сверхпроводника иттрий-бариевого купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ на подложке алюмината лантана LaAlO_3 при аэрозольном нанесении раствора метакрилатов целевых катионов с концентрацией 0.5% после отжига при температурах 200–850°C. Предложена общая схема механизма образования целевых пленок сложных оксидов из химических растворов. Сделан вывод, что независимо от способа нанесения раствора на подложку формирование структуры пленок сложных оксидов из растворов проходит три стадии: жидкофазную, пиролитическую и высококристаллическую.

Исследования эволюции формирования структуры пленок высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), получаемых из химических растворов, является важным этапом разработки пленочных технологий, направленным на оптимизацию функциональных свойств пленок ВТСП.

Среди химических способов получения ВТСП пленок наиболее перспективным является нанесение на подложку раствора, содержащего органические соединения с целевыми катионами (металлами), с последующим пиролизом осадков. Этот метод не требует сложного дорогостоящего вакуумного оборудования, он обеспечивает высокую гомогенность химического состава, возможность получения многокомпонентных покрытий заданной стехиометрии на подложках большой площади и сложных форм [1]. В качестве исходных применяются различные растворы солей органических кислот, таких как ацетаты, метакрилаты, трифторацетаты, цитраты, нафтенаты, лаураты и др. в различных растворителях, например в диметилацетамиде (ДМАА), толуоле, гексане, хлороформе и т.д. Эти растворы достаточно стабильны при хранении, инертны по отношению к стеклу и влаге, их использование позволяет снизить температуру синтеза пленок и тем самым ослабить диффузионные процессы и взаимодействие с подложкой.

Сверхпроводящие пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ в настоящее время являются наиболее перспективными для промышленных применений, например, в качестве покрытий на лентах в линиях электропередач с нулевыми потерями энергии [2]. Нами были получены пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ методом спрей-пиролиза растворов метакрилатов с $T_c = 94$ К [3].

Однако в этой работе, так же как и в предшествующих работах [1], не проводили детальные исследования структурообразования в пленках на всех стадиях их формирования. Проблемы изучения структурообразования на ранних стадиях связаны с трудностями характеристики аморфных и нанокристаллических фаз пленок. Вследствие этого в литературе имеется весьма мало данных о формировании структуры пленок, получаемых из металлоорганических растворов, в особенности на начальных стадиях.

Впервые процессы фазообразования детально исследованы в пленках ВТСП $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, полученных из растворов метакрилатов металлов [4, 5]. Показано наличие трех стадий формирования пленок: жидкофазной, пиролитической и высококристаллической. Эти стадии имеют место независимо от исходного раствора и способа нанесения прекурсора на подложку: пульверизации аэрозолей, погружения в раствор, накапывания раствора и т.п.

Жидкофазная стадия формирования пленок морфологически характеризуется состоящими из металлоорганических соединений каплеобразными частицами на подложке, образовавшимися после испарения растворителя. На пиролитической стадии проходят процессы удаления органических составляющих и образования наночастиц стехиометрических оксидных компонентов. В последней высококристаллической стадии в результате твердофазных реакций и рекристаллизации происходит окончательное формирование структуры пленки.

Настоящая работа содержит результаты исследований структурообразования на всех стадии-

ях пленок ВТСП соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, получаемых из металлоорганических растворов; такие сведения в литературе отсутствуют.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Подготовка подложек и приготовление исходных растворов

Для очистки от механических загрязнений монокристаллические подложки LaAlO_3 обрабатывали ультразвуком в водно-спиртовой среде (в соотношении 1 : 1) в течение 15–20 мин с помощью диспергатора УЗДН-А, после чего промыли диэтиловым эфиром, *n*-гексаном и дистиллированной водой.

Исходные реагенты: *n*-гексан, уксусную и метакриловую кислоты, диметилацетамид (ДМАА) квалификаций “ч.” и “х.ч.” очищали по методу, описанному в [6], после очистки они имели физико-химические характеристики, соответствующие стандартным.

К смеси ацетатов иттрия, бария и меди, взятых в соотношениях 1 : 2 : 3, прилили 10-кратный избыток метакриловой кислоты в количестве 27 мл. Таким образом, в одну стадию получена гомогенная смесь метакрилатов иттрия, бария и меди реакцией переацидирования соответствующих ацетатов в среде метакриловой кислоты в качестве растворителя. Реакцию проводили при $\approx 100^\circ\text{C}$ при постоянном перемешивании в течение 18 ч до полного растворения осадка и образования прозрачного раствора. Продолжительность синтеза обусловлена медленным протеканием реакции между ацетатами и метакриловой кислотой.

Уксусную и метакриловую кислоты удаляли в вакууме, затем образовавшиеся метакрилаты нагревали до $90\text{--}95^\circ\text{C}$ до образования вязкой стекловидной массы, которую переносили в высоковакуумную установку и при $\approx 2 \times 10^{-1}$ Па довели до постоянного веса. Смесь метакрилатов растворяли в ДМАА, в результате получили рабочий раствор с концентрацией 0.5 мас. %.

Получение пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Раствор метакрилатов наносили на нагретую до $120\text{--}160^\circ\text{C}$ подложку аэрозольным методом (спрей-пиролиза) в установке, изготовленной из стекла, в качестве газа-носителя для создания аэрозоля использовали воздух. Более детальное описание установки дано в работе [5]. Установка обеспечивает улавливание наиболее крупных аэрозольных капель размером свыше 100 мкм. Концентрация рабочего раствора 0.5%, расход раствора на нанесение одного слоя 10 мл, расстояние от выходного отверстия до подложки ~ 3 см. Повторный процесс нанесения аналогичен, всего нанесено четыре слоя. Дальнейший отжиг осад-

ков метакрилатов проводили при 200, 250, 300, 350, 450, 550, 700 и 850°C в программируемой печи Nabertherm L31S с системой автоматического регулирования, позволяющей поддерживать и изменять температуру во времени по линейному закону с точностью до ± 1 К.

Высокотемпературные отжиги в атмосфере кислорода осуществлялись в кварцевой колбе длиной ~ 50 см, помещаемой в трубчатую печь. Скорость нагрева образцов составляла 1.6 К/мин, охлаждение проводили вместе с печью.

Характеризация образцов

Предварительную информацию о морфологии и качестве поверхности образцов получали с помощью оптического стереомикроскопа МБС-9.

Определение количественного элементного состава образцов с точностью около 5% проводили в растровом электронном микроскопе JSM-35 CF с помощью приставки LINK, предназначенной для проведения электронно-зондового рентгено-спектрального микроанализа.

Для определения фазового состава образцов использовали метод рентгенофазового анализа. Исследования проводили на установке ДРОН-4-07, излучение FeK_α , скорость сканирования составляла 2 К/мин.

Изучение наноструктуры проводили в атомно-силовом микроскопе (АСМ) Solver-47 с разрешением для данных образцов в плоскости *X–Y* выше 1 нм, по вертикальной оси *Z* – в десятые доли нм. Применяли контактный и полуконтактный варианты сканирования. Использовали кремниевые кантилеверы фирмы НТ-МДТ: в контактном режиме типа CSG10/10, в полуконтактном режиме типа NSG10/20. Калибровку сканера прибора проводили как в плоскости *X–Y*, так и по направлению *Z* по тестовым объектам, выполненным в виде периодических канавок, а также по независимым данным растровой электронной микроскопии. В направлении *Z* калибровка сканера осуществлялась для различных диапазонов высот: 500–300 нм; 200–100 нм с точностью 20% и в диапазоне 50–0 нм с точностью 10%.

Толщину покрытий оценивали по профилю рельефа поверхности пленка–подложка методом АСМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Жидкофазная стадия ($\sim 20\text{--}300^\circ\text{C}$)

Образцы, отоженные при температурах 200–300 $^\circ\text{C}$, после испарения растворителя представляют собой покрытия из органических производных целевых компонентов (метакрилаты).

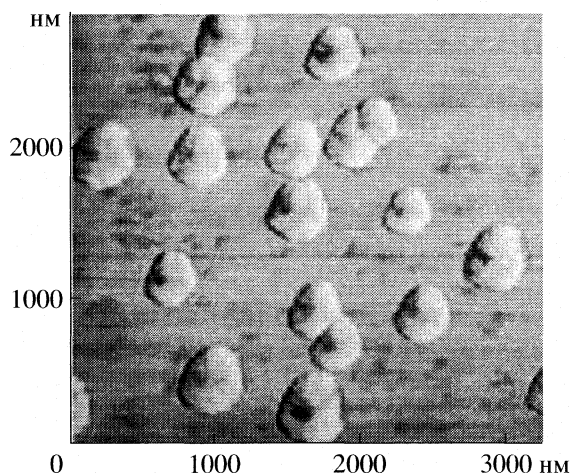


Рис. 1. Картина АСМ пленки на жидкофазной стадии после отжига при 250°C.

Морфология жидкофазной стадии характеризуется высохшими микро- и наночастицами – каплеобразными, обычно уплощенными образованиями в виде отдельных либо соединенных гранул, причем иерархия форм имеет сложный характер, когда субструктура микрогранул размером до 0.5 мкм состоит из наногранул размером до 100 нм (рис. 1).

Размеры микрогранул обуславливаются как условиями нанесения (размер капли аэрозоля), так и величиной поверхностного натяжения рабочего раствора, зависящей, в том числе, от его концентрации, от чистоты поверхности подложки и других факторов.

На монокристаллических подложках расположение микрогранул может быть ориентированным, что определяется структурой подложки.

Размеры наногранул предположительно определяются размерами сложных органических молекул в растворе, поэтому, независимо от способа нанесения растворов, имеют примерно одинаковые латеральные размеры в 50–100 нм, что подтверждается более ранними исследованиями на примере системы Bi–Sr–Ca–Cu–O [5].

Что касается кристаллической структуры, рентгенографическое исследование осадков показало отсутствие дифракционных максимумов, при этом наблюдается монотонное возрастание фона в сторону малых углов рассеяния, т.е. на данной стадии имеет место ближний порядок, характерный для переохлажденной жидкости (рис. 2).

Проведены исследования катионного состава пленок, которые показали соотношение мольных долей Y : Ba : Cu 0.9 : 2.0 : 3.3 (расчетное отношение 1 : 2 : 3).

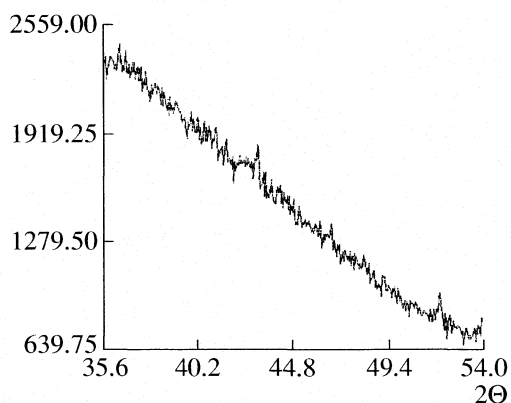


Рис. 2. Дифрактограмма пленки, полученной на подложке LaAlO₃ после отжига 250°C.

Пиролитическая стадия (350–550°C)

Пиролитическая стадия с точки зрения химической кинетики представляет собой процесс разрыва связей сложных органических молекул, включающих целевые металлы, при этом, как было показано нами ранее в работе [4] на примере Bi₂Sr₂CaCu₂O₈, энергии связей различны, и при росте температуры отжига связи разрываются не одновременно, так что химические реакции формирования оксидов происходят по мере высвобождения металлов от органических продуктов, уходящих из зоны реакции в виде CO₂ и H₂O.

С точки зрения физико-химии эта стадия характеризуется последовательным образованием наночастиц оксидов и промежуточными реакциями между ними. Так как эти процессы начинаются, когда наногранулы отделены друг от друга границами застывшей капли, то реакция рекристаллизации идет внутри гранулы и только потом, при дальнейшем повышении температуры, – между гранулами.

По данным АСМ на данной стадии морфология структуры характеризуется наличием плоских гранул с вариацией размеров от нескольких сотен нм до нескольких мкм в основании гранулы и высотой от десятков до сотен нанометров (рис. 3). Эти величины в процессе пиролиза остаются практически неизменными на протяжении всего интервала температур. Также следует отметить, что в пиролитической стадии остается ряд форм, такие как отдельные частицы, купола и т.п., характерные для жидкофазной стадии.

Рентгенофазовый анализ пленок после отжига в интервале температур от 350 до 550°C показывает наличие размытых максимумов, которые уменьшаются с ростом температуры отжига и становятся неразличимыми на уровне фона. Из этого можно сделать вывод, что процесс кристал-

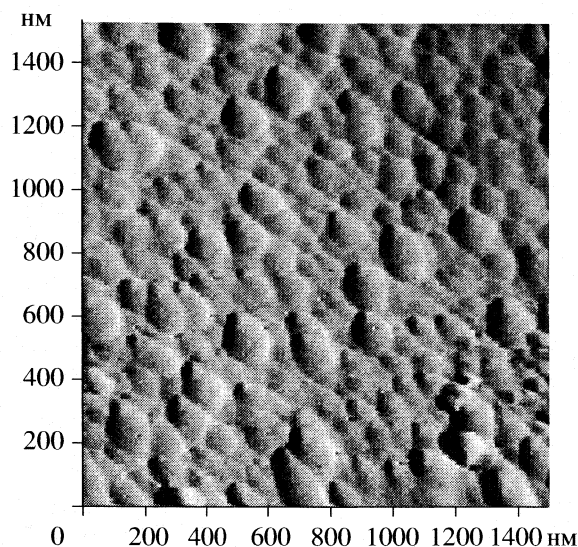


Рис. 3. Картина АСМ-пленки на пиролитической стадии после отжига при 350°C.

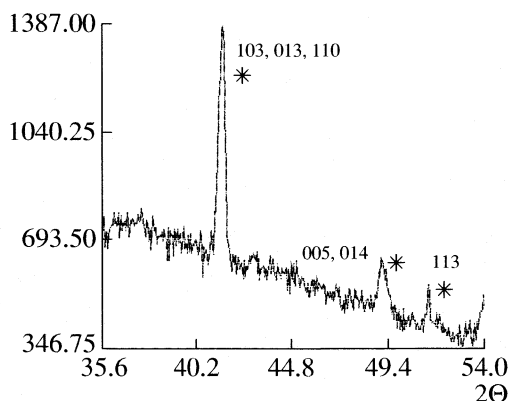


Рис. 5. Дифрактограмма пленки, полученной на подложке LaAlO_3 после отжига 850°C.

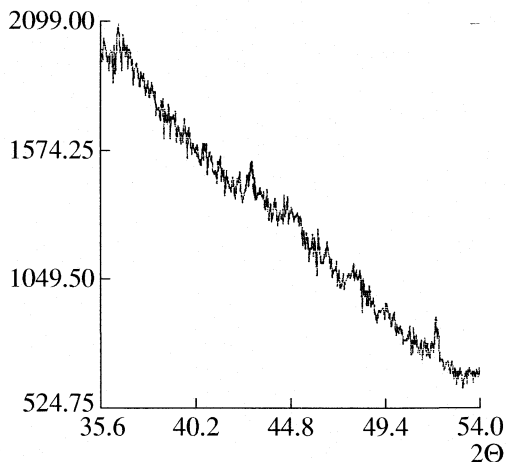


Рис. 4. Дифрактограмма пленки, полученной на подложке LaAlO_3 после отжига 450°C.

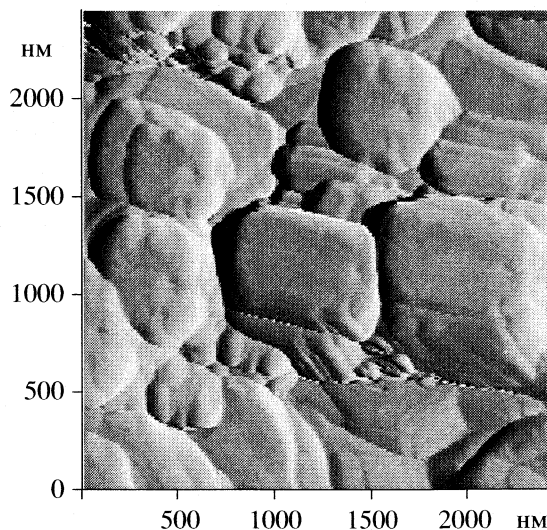


Рис. 6. Картина АСМ-пленки на высококristаллической стадии после отжига при 800°C.

лизации происходит с образованием промежуточных фаз.

Можно также утверждать, что до температур отжига 450–550°C размер областей когерентного рассеяния в нанокристаллах оксидов не превышает 50 нм (рис. 4).

Высококristаллическая стадия (>600°C)

Высококristаллическая стадия включает завершение реакций целевой фазы и рекристаллизационные процессы, которые имеют две особенности: разрушение границ наногранул при образовании целевой фазы и ориентационное влияние подложки на рост зерен целевой фазы.

На дифрактограмме, снятой с отожженного при температуре 850°C образца (рис. 5), видны сильные пики, отвечающие отражениям (103), (013), (110), (005), (014), (113) целевой фазы 123. Очевидно, что о начале заметной кристаллизации целевого соединения можно говорить только при температурах 700–850°C.

Изменение характера морфологии пленок наблюдается после отжига при температурах выше 800°C. На этой стадии возникают ориентированные пластинчатые кристаллы прямоугольной формы, расположенные параллельно подложке, размеры их составляют несколько мкм, а толщина – 15–20 нм (рис. 6). Дифрактограммы пленок показывают наличие высококristаллической ориентированной структуры с текстурой типа

[001], фазовый анализ устанавливает содержание в пленках целевой фазы 123.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные в результате эксперимента данные и их анализ позволяют предположить наиболее вероятный механизм структурообразования пленок ВТСП, полученных из металлоорганических растворов.

Характерные для жидкофазной стадии микро- и наногранулы возникают вследствие осаждения и высыхания капель аэрозоля, при этом следует учесть, что размер и распределение по подложке капель определяется несколькими параметрами, такими как концентрация раствора и его вязкость, тип генератора аэрозоля (ультразвуковой или пневматический), скорость потока и т.п. Морфология осадков представляет собой наслоение округлых уплощенных микро- и наногранул, формы которых во многом зависят от физико-химических свойств подложки, наличия и особенностей дефектов на ее поверхности. Ориентирующее действие подложек может проявляться уже на ранних стадиях и заключается в упорядоченном расположении затвердевших осадков, что не связано с ориентированной кристаллизацией целевой фазы, которая осуществляется только на высококристаллической стадии.

На пиролитической стадии происходит усложнение форм микрогранул за счет их взаимного наплаивания, часть границ может размываться. Влияние подложки по-прежнему очень значительно: полосы полировки, объемные дефекты также могут приводить к более сложным формам микрогранул. Наногранулы, наблюдаемые как в жидкофазной, так и в пиролитической стадиях, зарождаются, по-видимому, в растворе на основе молекулярного кластера. При высыхании осадков пространство между наногранулами содержит остатки растворителя и межграницные молекулы метакрилатов, не вошедших в кластеры. При пиролитическом отжиге происходит удаление остатков растворителя, упаковка наногранул становится более плотной, а морфология покрытия приобретает чешуеподобный вид.

Опираясь на результаты дифракционных исследований, можно сказать, что, несмотря на подобный кристаллическим зернам вид, нанограну-

лы имеют аморфное строение. Только при значительном повышении температуры и переходе в область высокристаллической стадии происходит освобождение от органической части. Это приводит к увеличению диффузной подвижности компонентов, что способствует твердофазным реакциям и дает начало росту кристаллических зародышей. При дальнейшем повышении температуры происходит рекристаллизация, где немаловажную роль играет подложка, ориентируя разрастающиеся кристаллиты параллельно плоскости подложки. Таким образом, чешуеподобные формы кристаллитов формируются в начале высокристаллической стадии, а при повышении температуры отжига они трансформируются в ориентированные пластинчатые формы.

Таким образом, нами сделаны следующие выводы.

Стадийность процесса формирования целевой пленки не зависит от метода нанесения раствора на подложку. Ориентирующее действие подложек может проявляться уже на ранних стадиях и заключается в упорядоченном расположении затвердевших осадков, что не связано с ориентированной кристаллизацией целевой фазы, которая происходит только на высокристаллической стадии. Реакции синтеза и начальной кристаллизации наночастиц на первых двух стадиях происходят внутри наногранул. Разрушение границ наногранул происходит только на высокристаллической стадии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адрианова Т.Н., Захаров Л.А., Холькин А.Н. // Электронная промышленность. 1996. № 2. С. 45.
2. Larbalestier D., Gurevich A., Feldman D.M., Polyan-skii A. // Nature. 2001. V. 414. P. 368.
3. Томашпольский Ю.Я., Рыбакова Л.Ф., Федосее-ва О.В. и др. // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 1. С. 75.
4. Томашпольский Ю.Я., Садовская Н.В., Варшав-ский М.В., Павлова С.Ю. // Там же. 2004. Т. 40. № 9. С. 1098.
5. Томашпольский Ю.Я., Садовская Н.В. // Кристал-лография. 2005. Т. 50. № 6. С. 1091.
6. Вайсберг А., Проскауэр Э., Ридлин Дж., Туис Э. // Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд.-во иностр. лит., 1958. 520 с.

УДК 541.2.541.13

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВОГО ТИПА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТНЫХ Si/C-ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2008 г. Ю. Е. Рогинская*, Т. Л. Кулова**, А. М. Скундин**, М. А. Брук*, А. В. Ключихина*,
Н. В. Козлова*, В. А. Кальнов***, Б. А. Логинов****

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

**Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва

***Российская академия наук, Физико-технологический институт, Москва

****Московский институт электронной техники

Поступила в редакцию 31.01.2008 г.

Обобщены результаты, полученные при исследовании строения и электрохимических свойств пленочных электродов, полученных методом магнетронно-плазменного распыления кремния и графита и работающих в условиях внедрения и экстракции лития. Установлено, что композитные кремний-углеродные электроды, синтезированные путем нанесения нанослоев кремния и углерода с помощью магнетронной плазмы, представляют собой пленки с толщинами 100–500 нм, и часть из них демонстрирует высоко однородную наногранулярную структуру на основе углеродной матрицы с внедренными кластерами кремния размером < 6 нм. Наногранулярное строение композитов Si/C обнаружено впервые; такая морфология не типична для распыленных в таких же условиях неструктурированных кремниевых слоев. Сделан вывод, что факторами, определяющими электрохимическое заряд-разрядное поведение новых композитов, являются: степень однородности наногранулярной структуры, соотношение кремниевой и углеродной компонент и толщина пленки. Получено, что для двух тонких пленок начальная емкость композита превышает значение, соответствующее стехиометрии $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ для кремниевой компоненты и LiC_6 для углеродной компоненты, что связано с особым наноструктурным состоянием кремния и углерода. Обнаружены эффекты (наличие полосы люминесценции и появление полос поглощения в видимой области), присущие наноразмерным частицам кремния.

Отрицательные электроды современных литий-ионных аккумуляторов (которые обеспечивают функционирование портативной электронной аппаратуры, в частности сотовых телефонов, цифровых видео- и фотокамер, компьютеров, беспроводного инструмента и т.п.) изготавливают из графита или других углеродных материалов. При заряде аккумулятора в кристаллическую структуру графита внедряются (интеркалируют) ионы лития с одновременным внедрением электронов. Предельное количество лития, способного внедряться в решетку графита, соответствует формуле LiC_6 , что по законам Фарадея составляет 0.372 А ч/г.

Насущную задачу при создании аккумуляторов второго поколения составляет поиск материалов, способных обратимо внедрять большие количества лития. Одним из таких материалов может быть кремний, который способен образовывать соединения с литием общей формулы Li_xSi , где показатель x может достигать до 4.4, что соответствует разрядной емкости ~ 4.2 А ч/г. Однако при внедрении лития в кремний (так же, как и в алю-

миний, олово и большинство других матриц) происходит почти трехкратное увеличение удельного объема, приводящее к разрушению электрода [1]. Это обстоятельство требует размещения кремния в матрицах, демпфирующих внутренние напряжения. Для этого необходимо создать максимально однородные композиции наноструктурных частиц кремния с частицами активных и (или) неактивных для внедрения лития матриц (углерод, нитриды бора, оксиды металлов и др.).

Углерод в связи с его эластичностью, относительно малой массой, высокой электронной проводимостью, а также способностью обратимо внедрять литий, оказался подходящей матрицей для размещения в ней микро- или наночастиц кремния.

Опыт последних лет показал, что лучшие электрохимические параметры в литий-ионных аккумуляторах демонстрируют композиты, имеющие характерные размеры входящих в них фаз порядка единиц нанометров [2, 3]. В [2] нанокристаллический кремний с характерным размером частиц 50 нм получали путем пиролиза SiH_4 в при-

сутствии микрометровых частиц графита, а в [3] углеродные аэрогели осаждали на наночастицы кремния методом CVD (chemical vapour deposition). Для успешной длительной работы нанокомпозитного электрода важна также оптимальная морфология: достаточная плотность, однородный размер наночастиц, обеспечивающий надежный контакт частиц и возможность их интерфейсного взаимодействия. Авторы [4] полагают, что недостаточная плотность композита (наличие пор, трещин), неоднородность частиц по размеру, плохая адгезия их друг к другу создают некие дефекты (мертвые точки, по их терминологии), которые захватывают литий, блокируют его и препятствуют обратимости процесса литирования, причем этот процесс блокирования прогрессивно нарастает в процессе циклирования.

Для устранения морфологических несовершенств целесообразно выбрать такие методы синтеза, при которых формирование композитов происходит на “атомном” или кластерном уровне. К таким методам относятся магнетронно-плазменное и лазерное распыление, а также осаждение из паров разлагающихся реагентов и пиролиз кремнийсодержащих органических полимеров [1]. В частности, в [5] разработан низкотемпературный способ восстановления SiCl_4 бутиллитием в присутствии нафтаденида натрия, при котором получают наночастицы кремния ($n\text{-Si}$) размером 5 нм, покрытые оболочкой из бутиловых групп. Эта оболочка карбонизируется и при температуре 700°C превращается в слой углерода толщиной ~2 нм, обволакивающий наночастицу кремния; при температуре отжига 900°C слой углерода сжимается до 1 нм и упорядочивается. Высокие значения емкости первых циклов (~1250 мАч/г), небольшой спад емкости после 30 циклов (до 1100 мАч/г) и значительно увеличенную кулоновскую эффективность (71%), которые показывают эти композиты по сравнению с композитами с нанокристаллитами кремния, обладающими средним размером частиц 30 нм (225 мАч/г и 4% соответственно), авторы относят за счет однородного распределения 5 нм частиц $n\text{-Si}$ со слоями углерода, которые препятствуют агрегации наночастиц кремния при циклировании. В этой работе кремниевые 5 нм частицы рассматривают как “квантовые точки”, однако характер влияния особых электронных свойств “квантовых точек” на электрохимическое поведение не анализируется. В материалах отрицательных электродов на основе металлов (например, на основе олова [6]) наблюдали, что существует некоторый критический размер нанокластеров (3 нм для Sn), при котором не происходит их рост при циклировании и, таким образом, предотвращается деградация емкости.

Настоящая работа обобщает результаты нескольких этапов поиска высокоэффективных композитных материалов на основе кремния и уг-

лерода для анодов литиевых аккумуляторов, получаемых методом магнетронно-плазменного напыления. На первой стадии исследован процесс внедрения лития в тонкие пленки чистого кремния, нанесенного тем же методом на различные подложки, и изучено влияние состояния поверхности подложек, а также толщины пленок на их электрохимические свойства. На следующем этапе композиты Si/C “сконструированы” путем переменного нанесения на металлические подложки дозированных количеств кремния и углерода методом магнетронно-плазменного напыления. Дизайн этих пленок условно определяется различным числом и толщиной нанесенных “слоев” углерода и кремния. На всех этапах проводились подробные морфологические и структурные исследования методами рентгенографии, оптической спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии (в атомно-силовом режиме). Электрохимические параметры композитных пленок исследованы в условиях заряда – разряда (т.е. внедрения и экстракции лития) и сопоставлены с характером нанорганализации композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки композитов различного состава наносили путем магнетронно-плазменного распыления мишеней из кремния и графита. Подложками служили пластины из меди, титана и никеля. Предварительный вакуум – 10^{-6} Торр. Давление паров аргона в процессе нанесения составляло 2×10^{-3} Торр, чистота аргона – 99.99%, время нанесения – от 30 до 150 мин. Кремниевая мишень состояла из слаболегированного кремния с удельным сопротивлением ~5 Ом см. Образцы с пленками из композитов получали путем последовательного послойного нанесения компонентов на пластины, находящиеся на вращающемся столике.

Слои кремния и углерода строго чередовались. Первым слоем (относительно толстым подслоем, гарантирующим отсутствие контакта кремния с металлической подложкой¹) всегда был углерод, наружным слоем – кремний. Нанесение композитных пленок на пластины из различных металлов проводили одновременно (в одном цикле). Соответственно, пленки на различных металлах имели идентичный состав. Толщину слоев и состав пленок рассчитывали из скоростей напыления каждого компонента, определенных в контрольных опытах по раздельному напылению компонентов в условиях, идентичных опытам по совместному напылению. Толщину пленок измеряли также интерферометрическим методом, и эти результаты совпадали с данными о толщине, рассчитанной из скорости и времени напыления.

¹ Роль углеродного подслоя в формировании структуры композита кремний–углерод подробно рассмотрена ниже.

Характеристики Si/C-пленок 1–6

Образец	l_C , нм	C		Si		x, об. %		L, нм
		l , нм	n	l , нм	n	C	Si	
1	30	0.75	10	6.0	11	36.0	64.0	104
2	5	0.83	29	6.5	30	13.0	87.0	230
3	30	0.83	60	6.5	61	16.8	83.2	480
4	30	0.83	10	21	11	14.2	85.8	270
5	30	2.5	10	6.3	11	44.26	55.74	124
6	30	7.5	10	6.2	11	60.53	39.47	173

Обозначения: l_C – толщина подслоя углерода, l – толщина слоя, n – число слоев, x – объемное содержание композита, L – общая толщина слоя композита.

Точность определения толщины отдельных слоев составляла ~3%. Характеристики полученных образцов приведены в таблице.

Массу каждого из компонентов в пленке рассчитывали из соответствующей данному компоненту толщины, принимая плотность равной 2.2 г/см³ для обоих компонентов. Плотность кристаллического кремния составляет 2.3 г/см³, а плотность аморфного кремния несколько меньше; плотность углерода находится в диапазоне 1.9–2.2 г/см³. Всего приготовлено 18 образцов – по шесть образцов на подложках из меди, никеля и титана. Внедрение лития изучалось на образцах, нанесенных на медные подложки. С целью изучения морфологии отдельных слоев углерода и кремния в качестве моделей получены пленки углерода толщиной 144 нм на полированных кремниевых и медных подложках, а также пленки кремния толщиной 100 нм на полированном кремниевом чипе.

Рентгенографические исследования проведены на дифрактометре ДРОН-2М, управляемым компьютером с использованием CuK_α -излучения. Спектры пленок в УФ-видимой области получены на спектрометре Shimadzu модель UV-365 с приставкой зеркального отражения, спектры КР записаны с помощью Raman-лазерного спектрометра фирмы Jobin-Ivon модель U-1000 с возбуждением твердотельным лазером Ventus-532 ($\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм).

Изображение поверхности исследуемых пленок изучено на сканирующем мульти-микроскопе CMM-2000 в режиме атомно-силовой микроскопии с использованием зондов – кантилеверов марки MSCT-AUNW фирмы Veeco (США) в мягкой контактной моде, в которой микроскоп CMM-2000 реализует латеральное разрешение до 2 нм и разрешение высот рельефа до 0.005 нм. Морфологический и гранулометрический анализ зеренной структуры напыленных пленок производился программным обеспечением “Scan Master” этого микроскопа, при этом для устранения от подложки из кадров предварительно вычитался усредненный до исчезновения зерен напыленных пленок рельеф этих кадров.

С целью большей надежности интерпретации полученных результатов поверхность композитных пленок изучена также с помощью сканирующего зондового микроскопа FemtoScan Online (Центр перспективных технологий. МГУ, Москва). Исследование образцов проводилось в контактном режиме кантилеверами марки fpC-11 (НТ-МДТ, Россия) с жесткостью 0.03 и 0.1 Н/м. Полученные изображения математически обрабатывались с помощью соответствующих функций, содержащихся в программном меню (усреднение по строкам, вычитание поверхности среднего наклона, подсветка).

Методика электрохимических измерений подробно описана в [7]. Процессы внедрения и экстракции лития исследовали в гальваностатическом режиме. Измерения проводили в тefлоновых ячейках с плотной сборкой электродов. Такие ячейки имитируют конструкцию реальных аккумуляторов. Вспомогательный электрод и электрод сравнения изготовлены из лития марки ЛЭ-1, накатанного на никелевую сетку. Электролитом пропитан сепаратор (пористая полипропиленовая пленка ПОРП производства НПО “Уфим”, Москва), толщиной 25 мкм, разделяющий все три электрода. В качестве электролита во всех опытах использовали 1 М раствор LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (7 : 3) производства ОАО “Литий-элемент”, Саратов. Содержание воды в электролите, измеренное методом кулонометрического титрования по Фишеру (684 KF-Coulometer, “Metrohm”, Switzerland), составляло 50 ppm. Ячейки собирали и заполняли электролитом в перчаточном боксе с атмосферой аргона. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые регистрировали с помощью многоканальной компьютеризованной установки (ОАО “Бустер”, Санкт-Петербург).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав и структура композитных пленочных анодов Si/C, полученных путем попеременного нанесения дозированных количеств кремния и угле-

рода, исследованы с помощью атомно-силовой микроскопии и рентгеноструктурного анализа; проведено сопоставление со строением эталонных пленок углерода, нанесенных в тех же условиях на кремниевые и медные полированные подложки, и пленок кремния толщиной 100 нм на полированном кремниевом чипе. Рентгенографические исследования пленки 3 (таблица), обладающей самой большой толщиной (476 нм), не обнаружили на рентгенограммах максимумов отражения от кристаллических фаз, что свидетельствует об аморфном состоянии обоих компонентов.

Поверхность композитных пленок имеет впервые обнаруженное для композитов Si/C наногранулярное строение; такая морфология не типична для нанесенных в таких же условиях кремниевых пленок, которые оказываются неструктурированными. Поверхность кремниевой пленки толщиной 100 нм на кремниевом чипе не содержит ни наночастиц, ни агрегатов; такая поверхность характерна для напыленного кремния – наблюдается просто некая шероховатость, усиленная химическим травлением подложки. В то же время, морфология композитных пленок обладает сходством с наноструктурой тонкой углеродной пленки, состоящей из однородных по форме и размеру частиц ($D_{\text{ср}} = 20\text{--}25$ нм) (рис. 1).

Изображение пленки углерода (толщиной 144 нм) на таком же кремниевом чипе опять-таки демонстрирует поверхность, состоящую из наногранул, достаточно однородных и даже выстроившихся примерно в одном направлении, но по размеру значительно больших по сравнению с частицами в углеродной пленке на медной подложке. Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам свидетельствует, что доминирующая часть зерен имеет средний размер 50 нм.

Разная морфология углеродного слоя на медной и кремниевой подложках может свидетельствовать о влиянии материала подложки на строение углеродного слоя. Известно [8], что в аморфных углеродных нанопленках строение (различное содержание атомов углерода в трех- или четырехкоординатном состоянии), электропроводность, остаточные напряжения тесно связаны и в совокупности определяют адгезию, т.е. взаимодействие пленки с подложкой. Поэтому можно представить, что взаимодействия в интерфейсном слое подложка/углеродные нанослои могут определить характер зародышеобразования и морфологию нанослоев углерода.

На рис. 2 приведено изображение поверхности композитной Si/C пленки 6. Несмотря на послойный метод нанесения, все изученные пленки 1–6 имеют гранулярную структуру, причем характерный размер гранул превышает расчетную (эффективную) толщину напыляемых слоев как

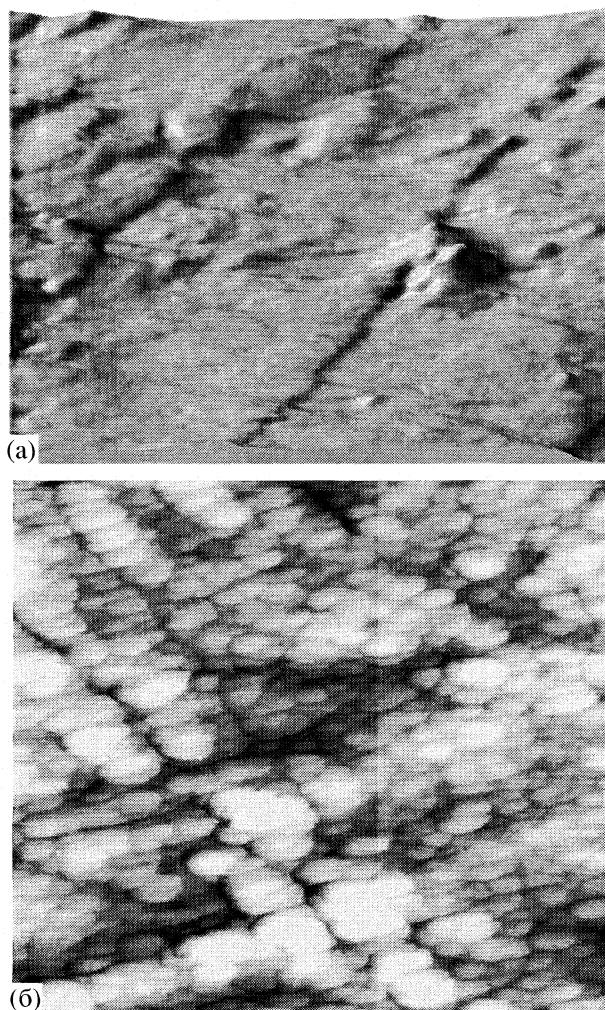


Рис. 1. Трехмерное изображение (АСМ) поверхности: а – полированной медной подложки (размер скана 1 мкм × 1 мкм, разброс высот 89 нм); б – углеродной пленки на медной подложке (размер скана 1 мкм × 1 мкм, разброс высот 41 нм).

кремния, так и углерода, т.е. наночастицы имеют двухкомпонентный состав.

Согласно интегральным кривым гранулометрического состава для этих образцов, размер гранул находится в интервале от 10 до 80 нм. Средний размер частиц разных образцов увеличивается в ряду $5 < 4 \approx 6 < 1$ и явно не коррелирует ни с относительным содержанием кремния и углерода в композите, ни с общей толщиной пленки композита, хотя, в целом, наблюдается некоторая тенденция снижения характерных размеров частиц с увеличением содержания углерода в композите.

Однако можно проанализировать влияние толщины (количества) отдельных слоев углерода и кремния на строение наблюдаемых наночастиц и распределение кремния и углерода в них на примере одной из серий пленок. В серии пленок 1, 5 и 6 примерно одинаковые дозы кремния, условно определяемые как слои толщиной около 6 нм, че-

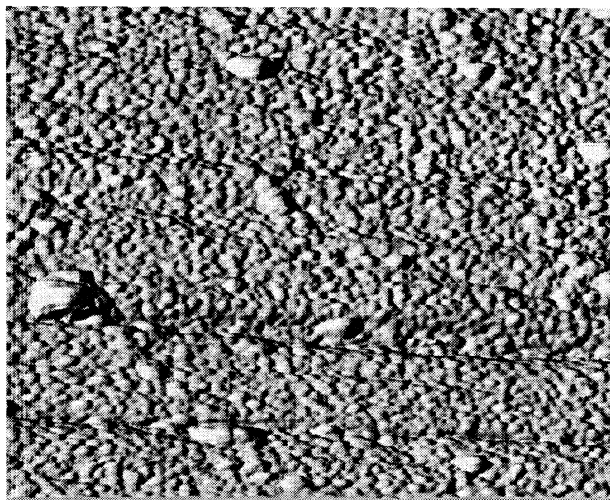


Рис. 2. Трехмерное изображение (АСМ) поверхности пленки 6 (размер скана 2 мкм × 2 мкм, разброс высот 103.9 нм).

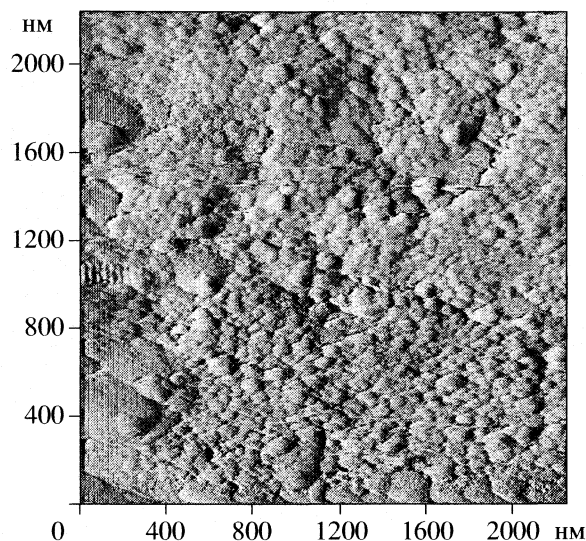


Рис. 3. Изображение поверхности (АСМ) пленки 4 в микроскопе Femtосcan.

редуются с увеличивающимися по толщине слоями углерода 0.75, 2.5 и 7.5 нм соответственно. Напыление первого слоя кремния в этих пленках велось на слой углерода толщиной 30 нм, в котором с большой вероятностью можно ожидать присутствие наноструктуры со сферическими наночастицами, близкой по характеру той, что наблюдается в пленках углерода на медной подложке (рис. 16).

При периодическом нанесении слоев кремния толщиной 6 нм, которые не могут организоваться в наногранулы (наночастицы в объеме до 5–6 нм неравновесны, и сегрегация материала в виде наночастиц такого размера маловероятна), нанокластеры кремния встраиваются в углеродные частицы, что может выразиться в “разбухании” наночастиц углерода и увеличении их размера. Достаточно толстые промежуточные слои углерода в композитных образцах 5 и 6 поддерживают типичный для углеродного слоя размер частиц (20–25 нм), а слишком тонкие (0.75 нм) слои в образце 1 уже в меньшей степени могут нейтрализовать то возмущение строения частиц исходной углеродной матрицы, которое вызывают внедренные кремниевые кластеры, и частицы композитов становятся более крупными. В образце 1 большая доля частиц обладает средним размером 45–50 нм.

На основании данных АСМ следует объединить в одну группу пленки композитов 1, 5 и 6, обладающие более однородным наногранулярным строением, а в другую – пленки 2 и 4, содержащие области, характерные для наноструктуры на основе углеродной матрицы и бесструктурные участки, типичные для кремниевых слоев (пленка 3 не была исследована). Обнаружено, что поверхность пленки 4 (рис. 3), при создании которой кремний

напыляли большими дозами (адекватными слоям до 20 нм), довольно неоднородна – имеются участки со средним размером гранул около 100 нм, но есть и области с наиболее характерным размером 50 нм, хотя есть частицы и меньшего размера – до 30 нм. А в пленке 2 поверхность наряду с гранулированными областями содержит много участков, характерных для бесструктурной поверхности кремния, так как образец имел слишком тонкий первый слой углерода (4.5 нм), и он не мог создать начальную матрицу углерода со сферическими наночастицами. В этом образце агрегация кремниевых кластеров происходит легче, нежели в пленках 1, 5 и 6.

Сделан вывод, что характер наноструктуры определяет морфология углеродной матрицы, соотношение кремния и углерода, а также порядок и размер наносимых слоев кремния и углерода.

О размере кремниевых кластеров в матрице углерода магнетронно-напыленных пленок могут дополнительно свидетельствовать характер спектров КР (рис. 4) и спектры зеркального отражения в УФ-видимой области. В спектрах КР кроме полосы аморфного кремния (485 см^{-1}) и полосы углеродной составляющей, находящейся в виде графеновых нанообластей (1560 и 1380 см^{-1}), присутствует широкая размытая полоса люминесценции с максимумом при 520 нм. Наличие полосы люминесценции, а также полос поглощения в видимой области с максимумами при 0.60, 0.77 и 1.24 мкм указывают на особенности спектрального поведения кремниевой составляющей – в тонких пленках кремния, приготовленного таким же образом, эти особенности отсутствуют. Наблюдаемые эффекты присущи наночастицам кремния с размером менее 5 нм, в которых изменяется структура зоны проводимости и энергия прямых

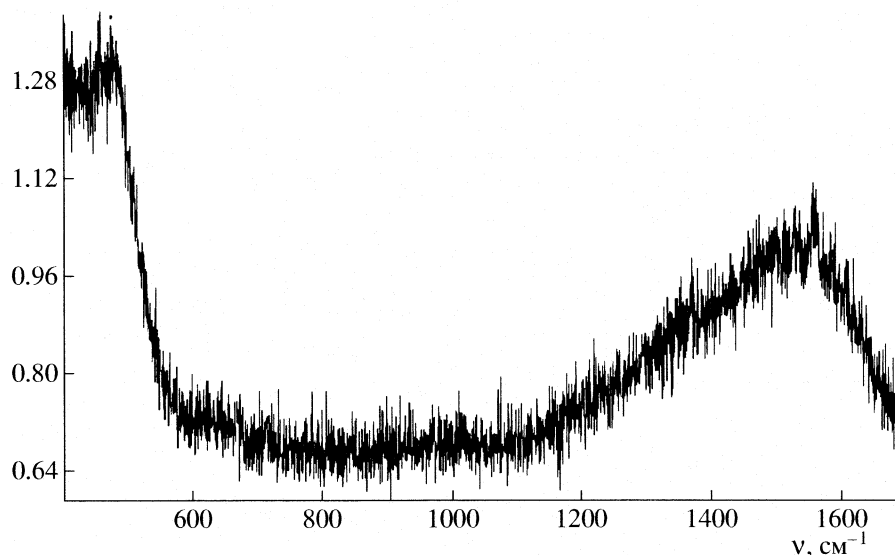


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния (КР) пленки 6.

и косвенных переходов по сравнению с объемным кремнием [9, 10].

Результаты электрохимических исследований. На начальном этапе были проведены исследования электрохимических заряд-разрядных характеристик чисто кремниевых пленок (получаемых тем же методом магнетронно-плазменного напыления) с целью выявления влияния на эти характеристики материала подложек, способа подготовки их поверхности и толщины нанесенной пленки кремния, а также сопоставления с композитными Si/C электродами. Распылением мишени из поликристаллического кремния получены пленки аморфного кремния толщиной от 32 до 214 нм на различных подложках (медь и титан, полированные и шероховатые). Исследование их гальваностатических и потенциодинамических заряд-разрядных характеристик показало, что все тонкопленочные электроды способны к обратимому внедрению лития. Во всех случаях наблюдалось явление, типичное для отрицательных электродов, внедряющих литий: емкость первого катодного полуцикла превышала емкость анодного полуцикла. Это явление связано с восстановлением электролита на поверхности кремния (или на поверхности подложки в сквозных дефектах кремниевых пленок). Количество электричества, расходуемое на эти побочные процессы восстановления электролита, составляет необратимую емкость первого цикла. Продукты восстановления электролита образуют пассивную пленку, обладающую свойствами ионного проводника, которая в дальнейшем препятствует протеканию процесса восстановления электролита, не препятствуя внедрению лития.

По мере циклирования изменяется и необратимая емкость электродов. Характерно, что необратимая емкость на втором и последующих циклах хотя и существенно уступает необратимой емкости первого цикла, но не обязательно равна нулю. Для образца с наиболее толстой кремниевой пленкой на гладкой медной подложке (т.е. для образца, на котором кремниевая пленка отслоилась в наибольшей степени) необратимая емкость уже после 20 циклов стала неизмеримо мала. Для других образцов с пленками на гладкой медной подложке необратимая емкость снизилась в начальный период до некоторого более или менее стационарного значения, тем большего, чем меньше толщина кремниевой пленки. Уже указывалось, что чем тоньше кремниевая пленка, тем медленнее она разрушается и отслаивается при циклировании.

Можно, следовательно, сделать вывод, что при гальваностатическом циклировании электродов с пленкой кремния на гладкой медной подложке вначале происходило разрушение этой пленки с одновременным ее отслаиванием. Разрушение (растрескивание) пленки приводило к образованию свежей поверхности и к возможности восстановления электролита на этой свежей поверхности на втором и последующих циклах, что и определяло отличную от нуля необратимую емкость. При дальнейшем циклировании (20–90 циклы) количество осажденного кремния было уже очень малым, возможно, это были отдельные островки в микроуглублениях на поверхности меди. Эти островки уже практически не растрескивались при циклировании.

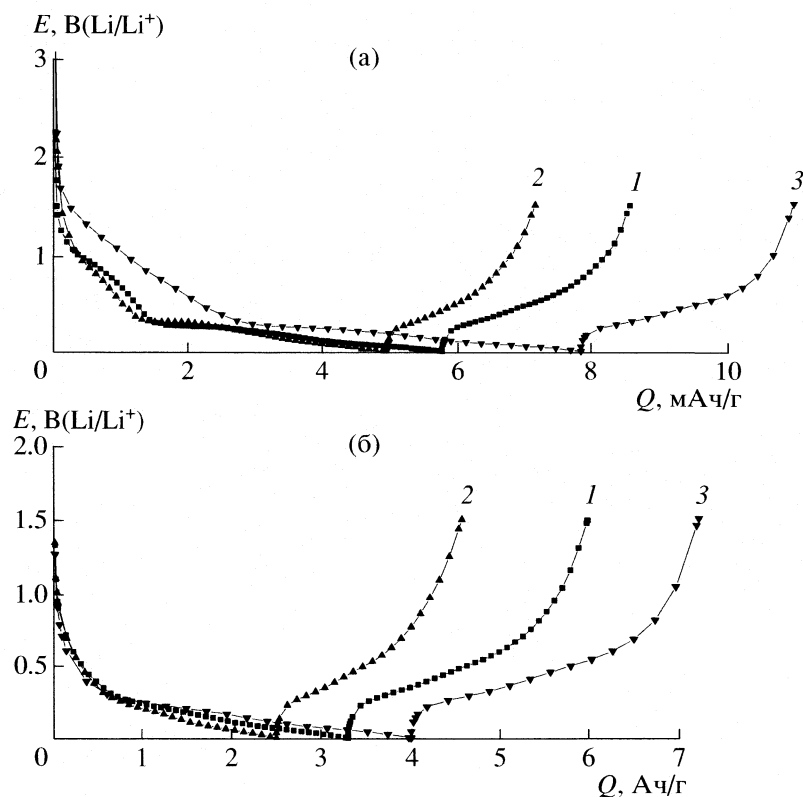


Рис. 5. Зарядно-разрядные кривые электродов из композитов Si-C 1 (1), 6 (2) и аморфного кремния (3) толщиной 130 нм при циклировании в 1 M LiClO₄ в смеси ПК – ДМЭ; ток 3.5 А/г композита. Площадь электрода 1.5 см²; а – первые циклы, б – вторые циклы.

При циклировании кремниевых пленок на шероховатых подложках отслаивание пленки от подложки происходит в гораздо меньшей степени. В то же время, в процессе циклирования происходит постоянное растрескивание пленок, образование новой поверхности кремния, что и обеспечивает вполне измеримую необратимую емкость во всем периоде циклирования. Этот результат согласуется с выводами работы [11], в которой растрескивание тонких кремниевых пленок было зафиксировано сканирующей электронной микроскопией, а образование пассивных пленок на свежей поверхности кремния – методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Однако надо иметь в виду, что на шероховатых подложках имеется набор толщин пленок – более тонкие на выступающих участках (вплоть до непокрытых кремнием) и более толстые в микроуглублениях (последние не превышают номинальные значения толщины, установленной по параллельным опытам с напылением кремния на гладкую эталонную поверхность). Первые участки, очевидно, и дают больший вклад в образование “свежей” поверхности и в необратимую емкость при длительном циклировании.

Таким образом, по мере циклирования происходит отслаивание пленок от подложки (причем это явление выражено сильнее для образцов с по-

лированными подложками) и некоторое разрушение (растрескивание) пленок, что приводит к деградации емкости. Разрушение кремниевых пленок при циклировании проявляется тем сильнее, чем больше толщина пленок. Шероховатость пленок способствует их лучшей адгезии к поверхности подложки. При достаточно высокой адгезии пленок их электрохимические свойства мало зависят от природы подложки (медь или титан). Более подробное изложение дано в работе [12].

На рис. 5 приведены разрядные и зарядные кривые первого и второго циклов, полученные на образцах нанокompозитных пленок 1 и 6. Вид этих кривых характерен для гальваностатических кривых на чистом кремнии [12]. Первый катодный полуцикл характеризуется значительной необратимой емкостью (существенное превышение количества электричества в катодном полуцикле над количеством электричества в последующем анодном полуцикле). Наиболее наглядно сходство гальваностатических кривых на композитных образцах и образцах из чистого кремния проявляется на анодном полуцикле. Основное количество лития из всех композитных электродов, даже из электродов, содержащих 60% углерода (образец 6), так же как и из чисто кремниевых электродов, экстрагируется в диапазоне потенциалов 0.3–0.7 В, тогда как экстракция лития из гра-

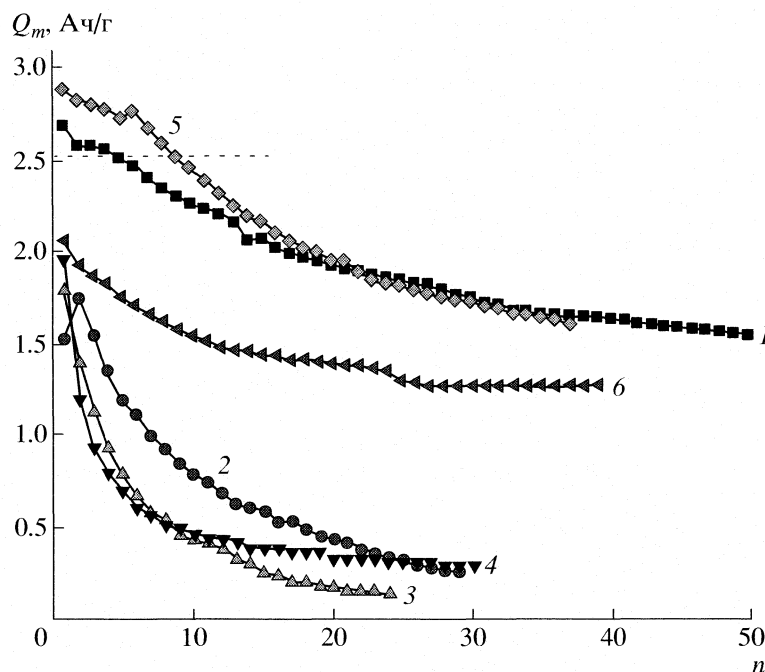


Рис. 6. Изменение емкости образцов 1–6 (кривые 1–6 соответственно) по мере циклирования. Пунктирная линия соответствует емкости образца 5, рассчитанной в предположении об аддитивности емкостей компонентов; n – номер цикла.

фита происходит, в основном, при потенциалах 0.05–0.3 В. Необратимая емкость на втором цикле хотя и не исчезает, но становится несравнимо меньше, чем на первом цикле. В этом также проявляется сходство с чисто кремниевыми электродами.

Практически одинаковое гальваностатическое поведение тонкопленочных композитных и чисто кремниевых электродов, несомненно, связано с тем фактом, что коэффициент диффузии лития в углероде намного превышает коэффициент его диффузии в кремнии, так что углеродные компоненты не представляют никакого заметного диффузионного сопротивления.

По мере циклирования емкость всех образцов снижалась, но характер такой деградации был разным. На рис. 6 показано, как изменялась емкость образцов при циклировании током 3.5 А/г композита. Для более толстых образцов с минимальным содержанием углерода в композите (образцы 2–4) способность к внедрению лития быстро снижалась уже на первых 10–12 циклах. Основная причина деградации этих образцов – недостаточная адгезия пленок композита к медной подложке, из-за чего пленки просто отслаиваются при циклировании. Скорость деградации образцов с более высоким содержанием углерода (образцы 1, 5 и 6) существенно меньше. Образец 6 выдержал более 300 зарядно-разрядных циклов, при этом его емкость снизилась с 2 до 1.3 Ач/г. В этом случае по мере циклирования происходило

постепенное ухудшение электрического контакта между отдельными фрагментами композита.

Поскольку литий способен внедряться как в кремний, так и в углерод, возникает естественный вопрос: является ли емкость композитных электродов Q аддитивной суммой емкостей отдельных компонентов Q_C и Q_{Si} :

$$Q = m_C Q_C + m_{Si} Q_{Si}, \quad (1)$$

где m_C и m_{Si} – массовые доли углерода и кремния в композите соответственно.

Оказалось, что, по крайней мере, для двух образцов (5 и 6, т.е. образцы с максимальным содержанием углерода) на начальных циклах емкость превышает значение, вычисленное по уравнению (1) для максимально возможных емкостей компонентов, соответствующих стехиометрии LiC_6 и $Li_{4.4}Si$ (т.е. 372 и 4200 мАч/г соответственно). Такое максимальное теоретическое значение для образца 5 нанесено на рис. 6 пунктиром. Обнаруженное превышение емкости выходит за пределы экспериментальной погрешности и может быть связано с особым наноструктурным состоянием кремния и углерода².

Таким образом, наиболее активные при внедрении лития и обладающие наибольшей стабиль-

² Реальные емкости, полученные при измерениях на образцах с чисто углеродными и чисто кремниевыми пленками, нанесенными в тех же условиях, оказываются меньше предельных теоретических. Таким образом, описанный эффект еще больше, чем показано на рис. 6.

ностью при циклировании пленки 1, 5 и 6, тонкие, имеют содержание углерода выше 30%. Для анализа поведения пленок использованы подходы перколяционной теории [13], согласно которой в сильно неоднородной системе с экспоненциально разняющимися свойствами компонентов (в композициях Si/C такими свойствами могут быть механическая прочность, электропроводность, скорость роста наночастиц) при некоторой (критической) концентрации компонентов $x_{кр}$, обычно равной 25–30%, образуется бесконечный кластер из связей одного из компонентов и свойства материала в целом определяются свойствами только этого компонента. В пленках 1, 5 и 6, в которых содержание углерода выше 30%, происходит уже образование бесконечного кластера из связей углеродных кластеров, а кремниевые нанокластеры находятся в изолированном состоянии. В пленках же с концентрацией углерода меньше 30% (2, 3 и 4) существуют изолированные углеродные нанокластеры, размещенные в бесконечной матрице (бесконечном кластере) кремния. В этих пленках бесконечная матрица кремния в отношении указанных твердотельных характеристик выступает как частица монолитного кремния – роль неоднородной морфологии (размеров кремниевых образований) сводится на нет.

Для объяснения быстрой деградации емкости исследованных толстых пленок (2, 3, 4) привлечены представления, высказанные Хаггинсом (Huggins) в работе [14], где с помощью среднего значения параметра прочности на разрыв кремния и напряжений, возникающих при увеличении объема кремния при внедрении лития (примерно для Li_2Si), был рассчитан некий критический размер, ниже которого частица кремния не подвергается разрушению: размер частиц оказался равным 300 нм. Вот почему в композиционных пленках с содержанием кремния 80–83% и толщинами от 225 до 476 нм, сопоставимыми с критическим размером Хаггинса, и более толстыми, деградация определяется только свойствами кремния, а не характером распределения частиц кремния и углерода и их размерами.

В тонких пленках 1, 5 и 6 существование бесконечного кластера на основе углеродной компоненты привело к созданию упорядоченной наноструктуры с наиболее однородным размером наночастиц, как в чистой углеродной пленке. Распыление кремния малыми дозами (слоями толщиной 6 нм) обеспечило размещение нанометровых кластеров кремния (размером не более 6 нм, что следует из анализа оптических спектров и морфологии поверхности) в однородных наночастицах углерода.

Действующей силой nanoорганизации при магнетронно-плазменном распылении кремния и графита служит взаимодействие кластеров крем-

ния и углерода, осаждаемых на подложку. Тонкий контакт нанобластей кремния и углерода, их гомогенность по размеру, обеспечивает возможность их интерфейсного взаимодействия и высокую электронную проводимость (необходимые требования для высокоэффективного электродного материала).

Таким образом, синтезированные на новых принципах nanoорганизации композиты являются скоррелированными ансамблями наночастиц кремния, стабилизированными в углеродной матрице, и именно эта особенность строения и фазового состояния, наряду с высокоупорядоченной наноструктурой и малым размером кремниевых кластеров, обуславливает высокие заряд-запасные свойства, продемонстрированные новыми наноконкомпозитными электродами.

Границы наночастиц могут играть такую же блокирующую роль для внедрившихся в углеродные наночастицы кремниевых кластеров и препятствовать их агрегации, как и оболочки из упорядоченного углерода для кремниевых “квантовых точек”, о которых говорилось в работе [5]. По-видимому, именно такая наноструктура Si/C электрода оказалась оптимальной для процесса внедрения – извлечения лития и обусловила супер-высокие заряд-запасные свойства композита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kasavajjula U., Wang Ch., Appleby A.J. // J. Power Sources. 2007. V. 163. P. 1003.
2. Holzapfel M., Buka H., Scheifele W. et al. // Chem. Commun. 2005. P. 1566.
3. Wang G.X., Ahn J.H., Yao J. et al. // Electrochem. Commun. 2006. V. 6. P. 689.
4. Dimov N., Kugino S., Yoshio M. // J. Power Sources. 2004. V. 136. P. 108.
5. Kwon Y., Park G.S., Cho J. // Electrochimica Acta. 2007. V. 52. P. 4663.
6. Kim E., Kim M.G., Cho J. // Electrochem. Solid State Lett. 2006. V. 9. P. A311.
7. Кулова Т.Л., Скундин А.М., Плесков Ю.В. и др. // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 414.
8. Pauleau Y., Thiery F., Barna P.B. et al. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2004. V. 6. P. 140.
9. Holmes J.D., Ziegler K.J., Doty R.C. et al. // JACS. 2001. V. 118. P. 3734.
10. Batson P.E., Heath J.R. // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. P. 911.
11. Nam-Soon Choi, Kyoung Han Yew, Kyu Youl Lee et al. // J. Power Sources. 2006. V. 161. P. 1254.
12. Рогинская Ю.Е., Кулова Т.Л., Скундин А.М. и др. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 5. В печати.
13. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. С. 260.
14. Huggins R., Nix W. // Ionics. 2000. V. 6. P. 57.

УДК 548.31

ОТ МОЛЕКУЛЫ К ТВЕРДОМУ ТЕЛУ: ПРЕДСКАЗАНИЕ СТРУКТУР ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

© 2008 г. А. В. Дзябченко

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

E-mail: adz@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 31.01.2008 г.

Рассмотрен метод предсказания структуры молекулярного кристалла на основе систематического поиска глобального минимума потенциальной энергии, который учитывает неравномерную встречаемость структурных классов органических кристаллов и симметрию многомерного конфигурационного пространства. В качестве инструментов численного решения задачи представлены программа глобальной минимизации РМС, программа сравнения кристаллических структур CRYCOM и программа аппроксимации распределений электростатического потенциала молекул FitMEP. Рассмотрены примеры предсказанных структур из числа подтвержденных экспериментом, а также опыт участия автора в международных тестах результатов предсказания кристаллических структур, организованных Центром кристаллографических данных в Кембридже (Великобритания).

Интерес к задаче априорного предсказания равновесной структуры кристаллов, кроме той важной фундаментальной роли, которую она играет в теории строения вещества, связан с идущим интенсивным развитием инженерии кристаллов для нанотехнологий, а также с возросшим вниманием к проблеме полиморфизма со стороны фармацевтической индустрии и бизнеса.

Предсказание равновесной структуры кристалла на основе известной структуры молекулы является примером прямой и обратной задач моделирования физико-химических систем. Целью прямой задачи является определение неизвестной структуры кристаллического вещества расчетным путем, без опоры на кристаллографический эксперимент, который, вообще говоря, может быть недоступен для данного вещества или условий проведения эксперимента. Прямая задача требует наличия соответствующего метода ее решения. Создание такого метода достигается решением обратной задачи, что включает поиск модели сил межмолекулярного взаимодействия, способной объективно предсказывать структуры и свойства кристаллических веществ, наблюдаемые экспериментально. Заметим, что фундаментальное значение обратной задачи намного превосходит значимость прямой, поскольку модели межмолекулярных и несвязывающих взаимодействий, отработанные на кристаллах, переносимы и на другие агрегатные состояния, включая аморфное состояние, нанокристаллы и жидкости, а также определяют конформацию биомолекул. На текущий момент, когда методы предсказания структур кристаллов находятся на этапе своего

становления и развития, эти задачи необходимо решать совместно.

Примем, что нам известна структурная формула вещества и ничего не известно о кристалле как таковом. Структурная формула в компактной форме передает стереохимическое строение молекулы, включая сведения об атомном составе, типах и расположении функциональных групп, топологии химических связей. Этой информации достаточно, чтобы сконструировать трехмерную модель свободной молекулы на основе стандартных для данного химического класса геометрических характеристик молекулы (длин связей и валентных углов) или оптимизировав структуру с помощью программы молекулярного моделирования. Геометрия молекулы далее используется без изменений, если нет оснований предполагать, что ее конформация зависит от упаковки. В таком случае молекула рассматривается как гибкая система, построенная из жестких фрагментов, соединенных относительно жесткими ординарными связями, вокруг которых фрагменты могут вращаться друг относительно друга.

Решение задачи можно разбить на три последовательных этапа. Первый этап заключается в проведении глобальной минимизации, учитывающей всевозможные способы размещения молекул в независимой области элементарной ячейки, а также все способы размножения этой области на бесконечный кристалл.

На втором этапе требуется учесть влияние температуры на относительное расположение минимумов энергии Гиббса. Решение этой классической задачи термодинамики твердого состояния рассматривается во многих учебниках и моно-

графиях. Что касается молекулярных кристаллов, то этот вопрос подробно рассмотрен в книге А.И. Китайгородского [1].

Третий этап связан с проблемой зародышеобразования и кинетики кристаллизации. В соответствии с правилом ступеней Оствальда существует вероятность выпадения из раствора или расплава метастабильного полиморфа (Б). Дальнейшее превращение в стабильное состояние (А) может быть сопряжено с преодолением настолько высокого потенциального барьера, что потеряет всякие шансы быть увиденным. Если никаких других свидетельств существования фазы А нет, то за основное состояние ошибочно будет принято Б. Чем сложнее и больше органическая молекула, тем в большей степени ее полиморфы, обладающие разными физико-химическими свойствами – температурой плавления, растворимостью, кинетикой растворимости и кристаллизации и др., ведут себя как индивидуально разные вещества.

Это учитывает и современное патентное право [2]. В фармацевтической индустрии признано, что полиморфизм влияет на фармакинетику и биодоступность препарата, а также на срок его годности, а значит напрямую влияет на прибыли от его продажи. Поэтому исследования полиморфизма лекарственных веществ стали обычной практикой. Они опираются на использование “кристаллизационных роботов” – новейших технологий высокопроизводительной кристаллизации и скрининга полиморфов [3].

Тем не менее, экспериментальный скрининг был и остается поиском вслепую, поскольку понимания явлений полиморфизма пока немного. С другой стороны, модельный расчет способен перечислить все потенциально возможные полиморфы, но пока далеко не всегда может ответить на вопрос об условиях их получения *in vitro*. Поэтому перспективу имеют совместные экспериментальные и теоретические исследования полиморфизма [4].

Данная статья посвящена решению задачи первого этапа. Впервые работа по предсказанию структур молекулярного кристалла была опубликована нами четверть века назад [5] на примере расчета гипотетических упаковок молекул бензола методом атом-атомных потенциалов (ААП). До этого метод ААП уже завоевал популярность благодаря работам А.И. Китайгородского и соавторов [1], Вильямса [6] и многих других авторов (см. обзор [7]), в которых на основе расчетов интерпретированы наблюдаемые структура, фоновые спектры и физические свойства многих органических молекулярных кристаллов (в первую очередь углеводов).

Метод ААП использовался для минимизации энергии кристалла в локальной окрестности экспериментальной структуры. Что касается гло-

бального поиска оптимальных упаковок молекул, то его иногда привлекали в качестве одного из методов решения “проблемы фаз” – т.е. для получения модели кристаллической структуры, служащей начальным приближением для уточнения координат атомов по интенсивностям дифракционных отражений [8–10]. Для поиска подходящих расположений жесткой молекулы в элементарной ячейке с экспериментальными параметрами и пространственной группой рассчитывали фактор перекрывания ван-дер-ваальсовых сфер атомов контактирующих молекул в зависимости от координат центра масс молекулы и ее эйлеровых углов. В то же время в литературе не было описано попыток использовать глобальный поиск методом атом-атомных потенциалов для вычисления *неизвестных* кристаллических структур без опоры на рентгеновский эксперимент, располагаемая информацией только о структуре молекулы.

Структурные классы органических кристаллов

В отличие от пространственной группы, являющейся формальным математическим понятием, структурный класс (СК) [11–13] характеризует топологию расположения молекул в реально наблюдаемых структурах молекулярных кристаллов. СК характеризуется пространственной группой, числом молекул в элементарной ячейке (Z) и симметрией позиции каждой из независимых молекул (перечисляются в скобках). Для структур молекулярных кристаллов характерно крайне неравномерное распределение по структурным классам [12–14]. Так, по результатам статистической обработки [14] одной из недавних реализаций Кембриджского банка структурных данных [15], подавляющее большинство структур (~78%) содержит одну независимую молекулу и принадлежит пространственным группам $P2_1/c$, $P2_12_12_1$, $P2_1$, $P-1$, $Pbca$, $C2/c$, $Pna2_1$ и $Pnma$. Из оставшейся доли наибольший вес (в сумме ~6%) приходится на классы с двумя независимыми молекулами в уже упомянутых группах $P2_1/c$, $P2_1$ и $P-1$.

Статистически обоснованные закономерности распространения СК дают основание исключить множество классов с маргинальной (и тем более с нулевой заселенностью) из рассмотрения в ходе поиска глобального минимума [5, 16] и за счет этого радикально уменьшить затраты машинного времени на проведение вычислений. При этом статистика дает оценку вероятности ошибиться с выбором классов в связи с ограничением их числа, равную 100% за вычетом суммы факторов заселенности учтенных классов.

Так как выбор СК фиксирует пространственную группу и ассоциированный с ней тип решетки, то тем самым это определяет и набор независимо варьируемых параметров решетки. Во-вторых, СК фиксирует число независимых молекул

и симметрию их позиций, а это, соответственно, определяет число и тип параметров жесткого тела для описания положения каждой из этих молекул. Таким образом, можно заключить, что СК определяет выбор системы независимых переменных для изучения конфигурационного пространства.

Симметрия конфигурационного пространства

Конфигурационное пространство функции потенциальной энергии молекулярного кристалла обладает периодичностью по отношению к трансляциям молекулы в пространстве кристаллографических координат, а также угловой периодичностью в пространстве трехмерных вращений, задаваемых тремя углами Эйлера. Кроме того, в пространстве параметров моноклинных и триклинных решеток существует периодичность особого рода, связанная с множественностью способов выбора базисных векторов [17]. Наконец, при наличии двух или большего числа независимых молекул возникает инвариантность конфигураций, связанная с перестановками идентичных молекул [18]. Все эти перечисленные факторы взаимодействуют между собой и с инвариантными свойствами пространственной группы, а также группой собственной симметрии молекулы, довольно нетривиальным образом, что можно выразить как множество эквивалентных описаний (ЭО) кристаллической структуры. Для каждой точки x_0 многомерного параметрического пространства, представляющей собой некоторое численное описание кристаллической структуры, ЭО ставят в соответствие все точки x_1, x_2, x_3 и т.д. (их число в принципе бесконечно), которые суть другие описания все той же структуры.

Любая зависящая от структуры функция, в том числе потенциальная энергия, в этих точках идентична, включая все производные. Поэтому ЭО передают описание симметрии параметрического пространства. В частности, если x_0 отвечает локальному минимуму энергии, то ее ЭО перечисляют все минимумы, тождественно равные предыдущему. ЭО используют для определения границ фундаментальной области (ФО) параметрического пространства, т.е. той ее ограниченной части, которая отвечает за пространство в целом. ФО является аналогом понятия асимметрической или независимой части элементарной ячейки, минимально необходимой для описания всего кристалла.

Глобальная минимизация

Границы ФО служат для построения сетки начальных приближений, с определенным шагом по каждой из переменных, для проведения спусков в локальные минимумы [5, 16]. Если траекторию

спуска не контролировать (а это сделать довольно сложно, да и вообще не желательно), конечная точка может выйти за пределы ФО. Ее можно вернуть в эти пределы, подобрав соответствующее эквивалентное описание. Эта операция, осуществляемая при составлении списка уникальных минимумов, автоматизирована в программе CRYCOM [19].

Пространство поиска глобального минимума может быть значительно сокращено, если благодаря особенностям молекулярной формы или присутствию в молекуле определенных функциональных групп, в упаковке возникают вполне предсказуемые ассоциаты: димеры, цепи, стопки или слои молекул. Информацию о присутствии подобного рода надмолекулярных структур можно заложить еще на этапе генерации стартовых моделей. Так, ароматические молекулы плоской формы склонны к образованию стопок с параллельной ориентацией плоскостей. Межмолекулярные группировки атомов с характерной геометрической структурой, встречающиеся в кристаллах химически родственных веществ, называют супрамолекулярными синтонами [20]. Типичным примером синтона является пара межмолекулярных водородных связей $X-H\cdots O=C$ (где X – атомы азота, кислорода или серы), образующих замкнутую в цикл группировку вокруг центра симметрии. Для выявления синтонов и других элементов локального порядка проводят статистический анализ с обработкой геометрической информации о структурах молекулярных кристаллов, накопленной в Кембриджском банке структурных данных [21–25].

Программное обеспечение

Программа PMC (“Packing of Molecules in Crystals”) [26] осуществляет глобальный поиск оптимальных структур кристалла в параметрическом пространстве заданного структурного класса. Список варьируемых параметров включает максимально шесть параметров решетки, а также три фракционные координаты центра масс и три угла Эйлера в расчете на каждый молекулярный фрагмент, рассматриваемый как жесткое тело, в составе независимой области. Отдельные фрагменты взаимодействуют между собой посредством парных атом-атомных потенциалов вида “6–12” или “6-exp”, а также по закону Кулона, если оба атома или вспомогательных силовых центра несут электрический заряд. Сочленение фрагментов в составе нежесткой молекулы обеспечивается стягивающими потенциалами квадратичного вида, параметризованными таким образом, что в состоянии равновесия в молекуле воспроизводятся стандартные длины связей и валентные углы [27]. Энергия сопряжения ароматических фрагментов

рассчитывается как функция торсионного угла τ вида $V_{\text{тор}} = v_0 \sin(\tau)$ [27].

Решеточные электростатические суммы вычисляются методом Эвальда – Берто [28–30]. Для суммы дисперсионных членов $E_{\text{dis}} = \sum A r^{-6}$ мы используем метод ускоренной сходимости сумм вида $\sum q_i q_j r_{ij}^{-6}$ Вильямса [30], несколько модифицировав его с целью убрать требование комбинационного закона среднего геометрического $A_{ab} = (A_{aa} B_{bb})^{1/2}$, который должен выполняться для параметров взаимодействия A_{ab} если a и b – атомы разного сорта. Суть модификации состоит в том, что $\sum A r^{-6}$ записывается в виде $\sum A_{ab} S_{ab}$, где $S_{ab} = \sum r_{i(a)j(b)}^{-6}$ – парциальная сумма, в которой собраны вклады всех атомных пар сорта ab . Парциальные суммы S_{ab} вычисляются с ускоренной сходимостью [31, 10], полагая $q_i = q_j = 1$ в выражениях Вильямса [30]. Заметим, что комбинационные правила любого вида неправомерно использовать там, где атомы проявляют признаки химического родства по отношению друг к другу, как, например, в случае водородной связи.

Все первые производные энергии в программе РМС находятся аналитически. Спуск в локальный минимум производится поэтапно, где каждый этап начинается с обновления списка межатомных пар $\{r_{ij}\}$, дающих вклад в потенциальную энергию согласно критерию отбора $r_{ij} < R_{\text{max}}$, и далее в течение этапа список не обновляется. Постоянство списка $\{r_{ij}\}$ обеспечивает непрерывность минимизируемой функции $F = F\{r_{ij}\}$ (а также всех ее производных), приближающей истинную функцию энергии F , которая сама по себе прерывна в силу конечности R_{max} [32].

Программа CRYCOM [19, 33–36] служит для численного сравнения кристаллических структур с учетом произвола выбора базисных векторов решеток, пространственных групп, включая их установки, репрезентативных частей элементарных ячеек и нумерации атомов [19, 33]. При сравнении близких структур CRYCOM автоматически подбирает способ совмещения этих структур в пространстве, приводя в результате этого их параметры во взаимно однозначное соответствие. Различие структур получает оценку в виде разностей соответствующих констант решеток, величины трансляционного сдвига и угла поворота каждого фрагмента одной структуры до его совмещения со своим партнером другой структуры. Программа CRYCOM также применяется для вычисления пространственной группы симметрии структуры (заданной в $P1$ полным списком координат атомов в элементарной ячейке) путем отыскания всех операций, отображающих структуру на себя [34]. Третий способ применения CRYCOM –

сравнение структур полиморфных фаз в целях отыскания кратчайшего пути превращения одной фазы в другую [35, 36].

Программа FitMER [37]. В состав исходных данных к программе РМС входят точечные заряды для расчета энергии Кулона, которые могут быть получены с помощью программы FitMER, аппроксимирующей распределение молекулярного электростатического потенциала (МЭП), полученное квантовохимическим расчетом молекулы. FitMER производит точечные модели реальных диполей и распределенных мультиполей, улучшающие качество аппроксимации минимум на порядок по сравнению с моделью атомных зарядов. В отличие от других аналогичных программ FitMER оптимизирует не только компоненты точечных мультиполей, но также их координаты.

Полиморфизм в бензоле при высоких давлениях

Исследования полиморфного превращения бензола под давлением [38–58, 5, 18], впервые описанного Бриджменом как переход бензола I в бензол II при 12 кбар [38], насчитывают почти столетнюю историю. Интерес к этой классической проблеме во многом связан с наличием известных структур обеих фаз [39–42]. Первое определение кристаллической структуры бензола I (орторомбическая группа $Pbca$, $Z = 4$) при нормальном давлении появилось еще полвека назад [39] и в последующие годы дважды структура уточнялась [40, 41]. Структура фазы высокого давления определена Пьермарини и соавт. [42] как моноклинная $P2_1/c$, $Z = 2$. Тогда предполагалось, что это и есть фаза II. Однако позже появились данные ДТА Акеллы и Кеннеди [43] о присутствии на фазовой диаграмме бензола двух тройных точек, одна из которых (12 кбар, 200°C) отвечает за переход I – II, а вторая (22.5 кбар, 335°C) – за переход фазы II в новую фазу III. В конце 80-х годов Тьерри и Лежер [44] нашли на рентгенограммах свидетельства того, что моноклинная структура Пьермарини [42] отвечает бензолу III, а не бензолу II, как считалось до этого. Вместе с тем несовершенство кристаллических образцов не позволило Тьерри и Лежер [44] не только определить действительную структуру бензола II, но и однозначно проиндицировать рентгенограмму, чтобы установить тип и константы кристаллической решетки.

Обе структуры стали одними из первых объектов расчетов методом атом-атомных потенциалов [7]. Авторы [45, 46] сравнили минимумы энергии орторомбической и моноклинной форм, рассчитав их с потенциалами, учитывающими электростатическое взаимодействие точечных зарядов [47]. Ими было установлено, что при нормальном давлении орторомбическая форма ста-

бильна и имеет выигрыш в энергии решетки по сравнению с моноклинной [45], причем этот положительный результат возможен только при учете электростатического взаимодействия. При давлении 25 кбар ситуация меняется в пользу моноклинной формы, которая с учетом фактора $p\Delta V$ стабильнее, чем орторомбическая [46].

В связи с работами [45, 46], а также расчетами термодинамических функций бензола [48] нам было крайне интересно узнать, существуют ли другие минимумы энергии бензола и как они могут повлиять на выводы предыдущих авторов. С этой целью мы провели глобальный поиск структур бензола [5]. С учетом возможностей вычислительной техники того времени (ЭВМ ЕС-1033) поиск был ограничен рамками четырех структурных классов: $P2_1/c$, $Z = 2$; $Pbca$, $Z = 4$; $P-1$, $Z = 1$ и $C2/c$, $Z = 4$ с молекулой в центре симметрии кристалла. В каждом классе определялась фундаментальная область изменения параметров решетки и эйлеровых углов, зависящая как от пространственной группы, так и от симметрии молекулы D_{6h} . В границах этой области по возможности равномерно распределялись наборы параметров элементарной ячейки и эйлеровых углов, служащие отправными точками для спуска в локальный минимум. В результате минимизации стартовых наборов (общим числом около двухсот) был найден ряд минимумов, среди которых кроме двух известных структур обнаружили и новые [5]. Некоторые из минимумов позже были идентифицированы нами как неустойчивые решения, отвечающие стационарным точкам ППЭ в структурных классах с двумя [18] и четырьмя [49] независимыми молекулами. Новые структуры характеризовались нормальными контактами и устойчиво воспроизводились при спусках в минимум из разных стартовых точек. Они стали рассматриваться нами как гипотетические фазы, т.е. реальные состояния, имеющие шансы быть обнаруженными экспериментально.

В бензоле оказалось возможным наряду с минимумами найти седловые точки ППЭ, разделяющие соседние минимумы в параметрическом пространстве [50, 51], и установить в итоге профиль потенциальной энергии на пути фазового перехода из орторомбической фазы O1 (бензол I) в моноклинную M2 (бензол III), который представлен на рис. 1 для трех разных давлений. Данный путь превращения включает промежуточное состояние M1, которое при любых давлениях остается метастабильным: по отношению к O1 при низких давлениях либо по отношению к M2 при высоких. Примечательно, что с ростом давления наблюдается снижение высоты барьера между O1 и M1 (тогда как барьер между M1 и M2 наоборот возрастает). При некотором давлении выше критического (~25 кбар) первый барьер исчезает совсем, в результате чего минимум O1 вырождается

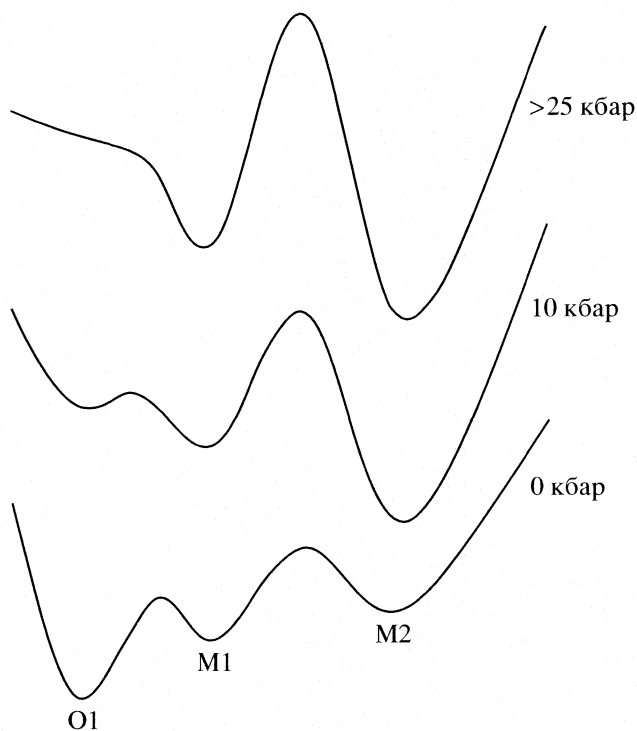


Рис. 1. Эволюция профиля энтальпии (в условных единицах) в области полиморфного превращения в кристалле бензола при изменении давления. По оси аргументов отложены изменения параметра порядка (в условных единицах).

в тривиальную точку на склоне долины соседнего минимума M1 (верхняя кривая на рис. 1). Таким образом, расчет предсказывает неизбежный распад бензола I при высоких давлениях и его отсутствие на фазовой диаграмме даже в качестве метастабильного состояния.

Первые зарубежные публикации на тему гипотетических структур бензола появились лишь спустя десять лет [52–59]. В ряде из этих работ нашли отражение и наши результаты [56, 57, 59]. Ван Айк и соавторы [59] провели наиболее обширный поиск упаковок молекул бензола, который охватил 32 пространственные группы, в результате было найдено несколько новых структур, принадлежащих структурным классам, не рассмотренным в [5]. Одна из них (T1) – тетрагональная, структурный класс $P4_32_12$, $Z = 4$, с молекулой на оси 2, при нормальном давлении находится на пятом месте по своей глубине в списке минимумов. При давлении 30 кбар M2 является основным состоянием, а T1 и M1 занимают соответственно второе и третье место (что мы проверили и подтвердили расчетом по своей программе). Авторы [59] предположили T1 в качестве модели структуры бензола II, что подтверждается на качественном уровне сходством ее характеристик с экспериментальной рентгенограммой этой фазы Тьери и Лежер [44]. Однако для окончатель-

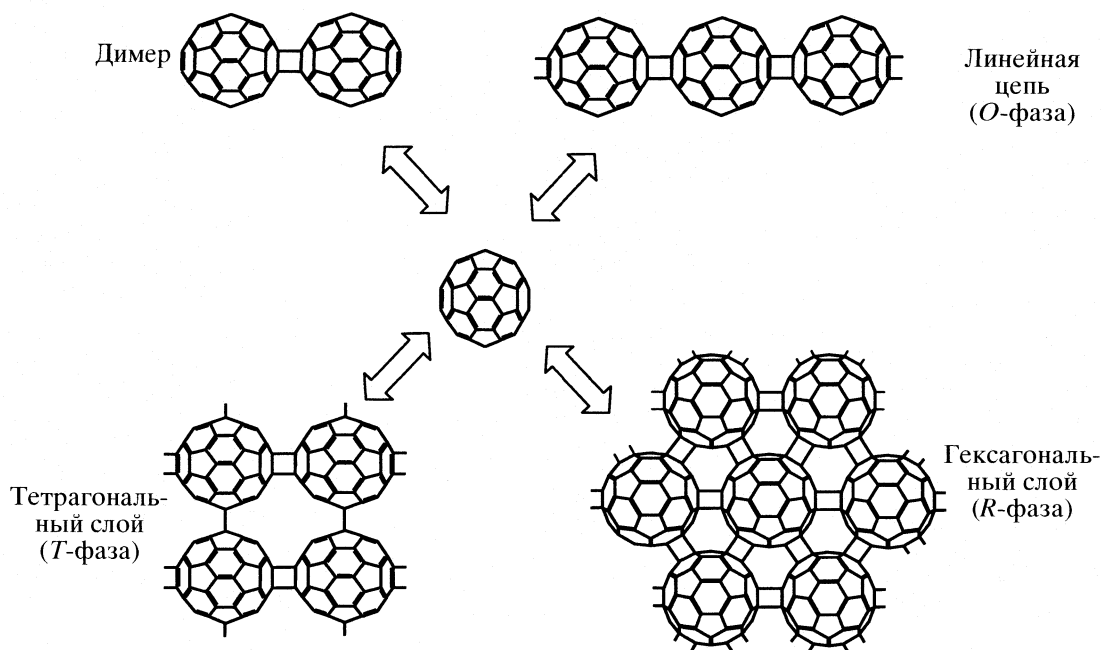


Рис. 2. Продукты твердофазной полимеризации фуллерена C_{60} [62].

ного вывода все же остается надеяться на проведение в будущем дифракционного эксперимента на более совершенных кристаллах бензола II.

Между тем существование каких-либо термодинамически стабильных фаз кроме бензола III отрицается в недавней работе [60] на основании данных спектроскопии КР и рентгенографии образцов бензола, подвергнутых термическому отжигу при температуре выше 500 К для удаления остатков, как говорится в статье, исходной орторомбической фазы. Это как раз не противоречит предыдущим теоретическим выводам (а возможно, даже говорит в их пользу), поскольку фазы M1 [50, 51] и T1 [59] предсказаны как метастабильные, и, следовательно, они должны исчезнуть в результате термической обработки, превратившись в бензол III.

Согласно спектральным данным [44, 61] в бензоле выше 100 кбар существует фаза III', а в области низких давлений до 50 кбар, но при высоких температурах (400°C и выше) фаза IV. Возможно, природа этих фаз связана с деформацией остова молекулы, приводящей к потере центра симметрии под действием высокого давления в случае фазы III' и с химическими изменениями (например, возникновением димеров) во втором.

Полимеры фуллерена C_{60}

Фуллерен C_{60} в условиях нагрева при умеренном давлении (в интервале до 100 кбар) образует

продукты твердофазной полимеризации (рис. 2), формирующиеся в кристалле мономера в результате реакции двойных связей соседних молекул C_{60} по механизму 2 + 2 циклоприсоединения. Кристаллические структуры трех полимерных фаз C_{60} – орторомбической (O), тетрагональной (T) и ромбоэдрической (R), предложенные Нуньесом и соавторами [59] на основании рентгенограмм поликристаллических образцов, были описаны как упаковки линейных цепей в пространственной группе $Immm$ в случае O-фазы, тетрагональных слоев в той же группе $Immm$ в случае T-фазы и гексагональных слоев в группе $R\bar{3}m$ в случае R-фазы.

Мы провели расчет оптимальных упаковок цепей и слоев C_{60} обоего типа [63, 64] с применением потенциала межмолекулярного взаимодействия ядер C_{60} , учитывающего ван-дер-ваальсово взаимодействие атомов углерода и электростатическое взаимодействие точечных зарядов величиной 0.25 и –0.5 электрона в центрах ординарных и двойных связей молекулы фуллерена. Этот эмпирический потенциал, впервые предложенный в [65] для объяснения кристаллической структуры мономера C_{60} в низкотемпературной фазе, до этого был проверен нами в задаче расчета гипотетических упаковок молекул C_{60} и показал наилучшие результаты по сравнению с другими известными из литературы потенциалами [66–68].

Оптимизация упаковки полимерных цепей C_{60} в O-фазе обнаружила поворот цепи вокруг оси

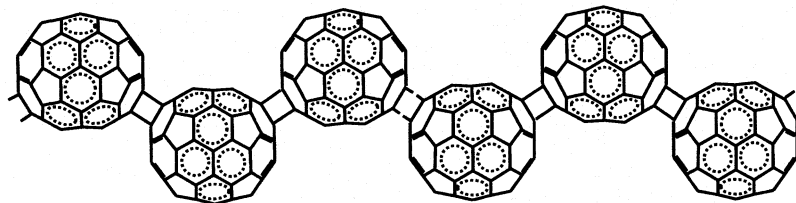


Рис. 3. Полимер фуллерена C_{70} , синтезированный в результате твердофазной полимеризации в монокристалле мономера [74].

полимера на угол ~ 30 град в конфигурации с самой низкой энергией, отвечающей группе симметрии $Pnnm$, в отличие от группы $Immm$ прежней модели [62], где этот угол равен нулю. В T -фазе, где возможны два варианта чередования тетрагональных слоев, различающихся наличием или отсутствием поворота в плоскости слоя на угол 90 град, расчет энергии показал, что вариант с поворотом, отвечающий группе $P4_2/mmc$, имеет выигрыш в энергии ~ 1 ккал/моль по сравнению с моделью Нуньеса [62], где поворот отсутствует. В R -фазе также оказались возможными два варианта наложения соседних гексагональных слоев, различающиеся углом поворота в плоскости слоя на 60 град, хотя оба варианта имеют одинаковую симметрию $R-3m$. Здесь, как и раньше, модель R -фазы из [62] оказалась соответствующей энергетически не самому выгодному варианту. Учитывая, что рентгенограммы всех трех фаз в работе [62] получены на поликристаллических образцах, не отличавшихся высоким качеством, а возможность альтернативных вариантов упаковки в статье не упоминалась, мы предположили, что все три структуры следует пересмотреть в пользу теоретически найденных альтернативных моделей упаковки.

В последние годы экспериментаторы усовершенствовали методику, освоив синтез продуктов твердофазной полимеризации C_{60} в виде монокристаллов. В недавно опубликованных рентгеноструктурных исследованиях монокристаллов фаз O [69], T [70] и R [71] предсказанные нами структуры получили экспериментальное подтверждение (см. также обзор [72]). Интересно, что уточненная структура T -фазы французских и российских коллег [70] на 84% представлена энергетически предпочтительным $P4_2/mmc$ состоянием, тогда как остальное содержание образца отвечает менее выгодному $Immm$ состоянию. Это согласуется с небольшой разницей в энергии упаковки обоих состояний. В то же время в другом рентгеноструктурном исследовании монокристалла T -фазы, проведенном в Японии [73], уточнение выполнено в предположении $Immm$ симметрии. Одно из возможных объяснений различия выводов двух экспериментальных работ

состоит в различии методик синтеза T -фазы: в первом случае (путь I) мономер сначала нагревали, а затем нагружали давлением, тогда как во втором (путь II) нагреву подвергали мономер, уже спрессованный при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$. Другим, тривиальным объяснением является то, что авторы [73] не предприняли попытку улучшить качество своего уточнения, допустив одновременное присутствие обоих состояний, как это сделано в [70].

Полимер C_{70}

Вытянутая вдоль пентагональной оси молекула C_{70} содержит двойные связи в области “полярных шапок”, проявляющие активность в реакциях межмолекулярного связывания по типу $2 + 2$ циклоприсоединения. Попытки синтеза полимера C_{70} температурной обработкой мономера под давлением по аналогии с C_{60} делались во многих лабораториях у нас и за рубежом, однако долгое время не приводили к успеху, за исключением синтеза димеров.

Мы занялись этой проблемой по предложению экспериментаторов из Научно-исследовательского центра в Карлсруэ (Германия), где ставились эксперименты по синтезу полимера C_{70} в монокристалле мономера. Проведя расчеты оптимальных структур мономера C_{70} с гексагональной и кубической симметрией, отвечающих двухслойному (ABAB...) в первом случае и трехслойному (ABCABC...) мотиву чередования гексагональных плотноупакованных слоев молекул во втором, мы нашли, что оба мотива энергетически почти равноценны. (Для сравнения, в мономере C_{60} двухслойный гексагональный мотив энергетически не выгоден по сравнению с трехслойным кубическим.) Это приводит к тому, что мономер C_{70} может кристаллизоваться и по первому, и по второму варианту, а также в виде политипов, где имеет место чередование мотивов обоого типа.

Между тем, как показал наш теоретический анализ, для обеспечения необходимых контактов двойных связей молекул C_{70} , способных привести к образованию бесконечной полимерной цепи (рис. 3), в упаковке исходного мономера должна

присутствовать винтовая ось симметрии, перпендикулярная плоскости гексагональных слоев. Такая ось существует только в случае двухслойного мотива. Основываясь на этих соображениях, мы сконструировали модели кристаллического продукта, состоящего из цепей полимера C_{70} зигзагообразной формы, и рассчитали их оптимальные структуры методом атом-атомных потенциалов. В результате получены две структуры, одна орторомбической (группа C_{2mm} , $Z = 4$), а вторая гексагональной (группа $P6_3/mcm$, $Z = 6$) симметрии. Из них первая оказалась на несколько ккал/моль выгоднее энергетически, чем гексагональная. Координаты обеих структур, а также рекомендации использовать для синтеза гексагональный полиморф мономера, очищенный от возможной примеси кубического, были отправлены коллегам в Карлсруэ. На тот момент полимер C_{70} еще нигде синтезирован не был, и более того, не было известно, может ли он быть получен в принципе, а если да, то каким должно быть его химическое строение.

Спустя несколько месяцев из Карлсруэ пришло известие, что полимер C_{70} получен температурной обработкой монокристалла мономера под давлением. В результате твердотельной реакции образовавшийся топохимический продукт оказался монокристаллом хорошего дифракционного качества. Это позволило однозначно установить его структуру, проведя рентгеноструктурное исследование и определив координаты всех атомов. Экспериментальная структура оказалась идентичной предложенной нами орторомбической модели упаковки зигзагообразного полимера (рис. 3) [74].

*Международные тесты результатов
предсказания структур органических
кристаллов*

В последние годы расчетные методы предсказания кристаллических структур обретают все большую популярность. В связи с этим возникла проблема, как оценить реальную способность того или иного метода (включая параметризацию эмпирических потенциалов) предсказать заранее неизвестную структуру кристалла, исключив при этом субъективизм авторов. Поскольку экспериментальная проверка того или иного результата предсказания далеко не всегда представляется делом реально осуществимым.

Кембриджский центр структурных данных (организация, занимающаяся компиляцией и распространением одноименного банка кристаллических структур [15]) регулярно начиная с 1999 года с периодичностью два-три года проводит конкурсы-тесты, в которых международным участникам предлагается предсказать кристаллические структуры для заранее подобранных органических молекул (рис. 4). На момент проведения теста кристаллические структуры экспериментато-

рам известны, но еще не опубликованы – эта информация на период проведения теста сохраняется в секрете. Конкурс открыт для всех желающих. Участники теста проводят все необходимые вычисления у себя в лаборатории (на это отводится достаточный срок – не менее трех месяцев с момента объявления тестовых молекул), а свои решения в виде файла данных с параметрами решетки, списком координат атомов и пространственной группой представляют к определенной дате независимому эксперту. По каждой тестовой молекуле участник может представить не более трех альтернативных решений. Как правило, они отвечают трем самым глубоким минимумам потенциальной энергии. (Неофициально можно приложить файл, содержащий до сотни структур, который не учитывается при определении победителей, но полезен при совместном обсуждении результатов.) По результатам теста в Кембриджском центре проводится рабочий семинар, на котором заслушиваются доклады и обсуждаются результаты теста. Результаты публикуются в совместной статье участников теста [75–77].

Тестами 1999, 2001 и 2004 гг. (результаты теста 2007 г. на момент отправки статьи еще не были опубликованы) были зафиксированы “попадания в цель” для некоторых молекул, сделанные отдельными участниками [75–77]. Однако в целом успешные предсказания носили эпизодический характер. Успех не был отмечен в отношении молекул, где приходилось вместе с упаковкой оптимизировать конформацию молекулы (нижние структуры в колонках 2001 и 2004 гг. на рис. 4).

Автор статьи участвовал в тестах 2001-го и 2004-го года. Тест 2001-го года кроме первого основного (ab initio) этапа включал также второй этап (powder), где можно было скорректировать свой ответ с учетом рентгенограммы [76]. Нам удалось успешно найти все три структуры теста 2001 года, но лишь на втором этапе. Что касается результатов ab initio, то во всех тестах правильное решение всегда присутствовало в расширенном списке найденных нами структур, демонстрируя при этом хорошее согласие в геометрических параметрах с экспериментом. Однако оно ни разу не попало в число трех представленных из-за недооценки глубины минимума. Наилучший результат, достигнутый для одной из молекул (структура в центре колонки 2001 года на рис. 4), соответствовал пятому по глубине минимуму, лежащему выше основного на 0.6 ккал/моль.

Анализ проблемы показывает, что основной причиной погрешности в оценке относительных энергий альтернативных структур является неадекватный учет электростатического взаимодействия, который особенно велик в отношении внутренних степеней свободы. Эту часть проблемы мы надеемся решить с помощью типов новых

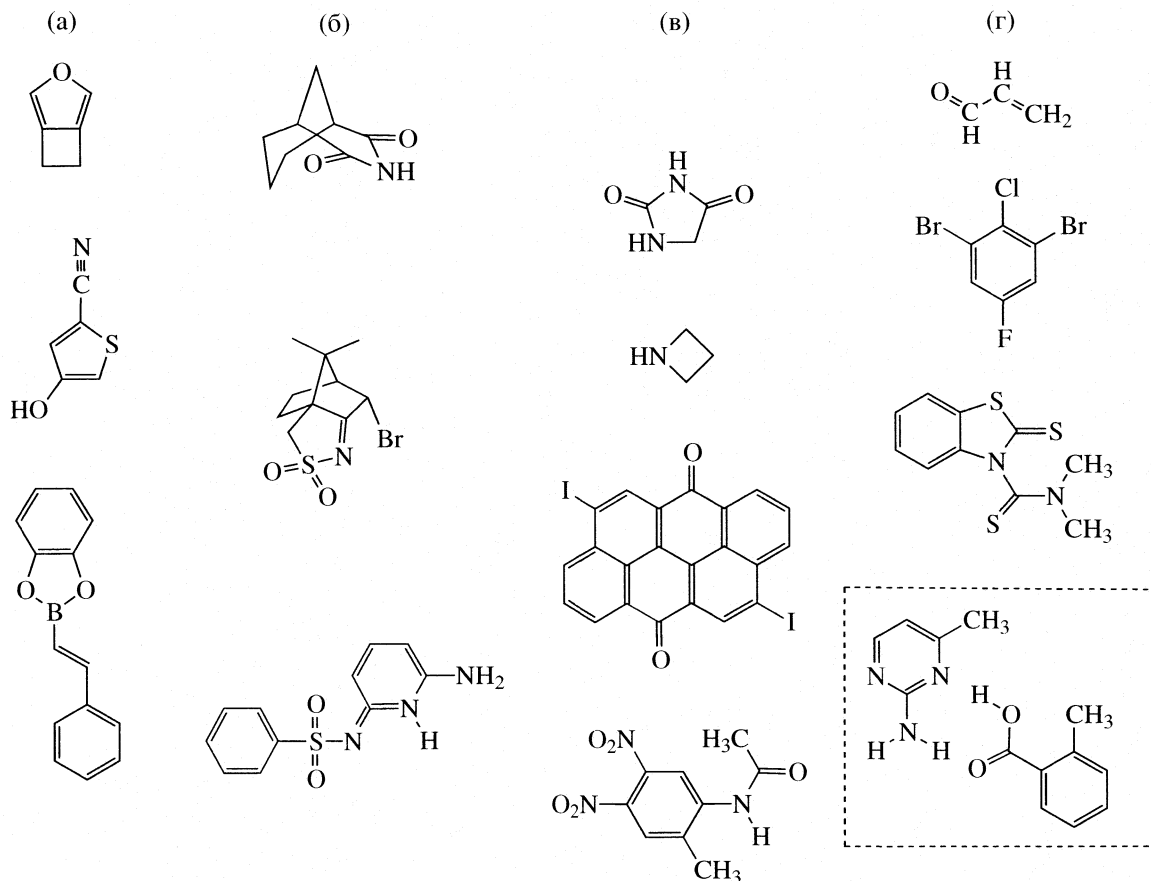


Рис. 4. Молекулы четырех международных тестов на правильность предсказания органических кристаллических структур, организованных Кембриджским центром кристаллографических данных в а – 1999 [75], б – 2001 [76], в – 2004 [77] и г – 2007 гг.

моделей МЭП на основе точечных мультиполей, получаемых с применением нашей новой программы FitMER.

Публикация подготовлена в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 05-03-32808 и 08-03-00993).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1974.
2. *Мухеева Н.В., Родина Н.Д., Попов Д.А., Леонидов Н.Б.* // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. № 5. С. 136.
3. *Morissette S.L., Almarsson O., Peterson M.L. et al.* // Adv. Drug Delivery Rev. 2004. V. 56. 275.
4. *Cross W.I., Blagden N., Davey R.J. et al.* // Cryst. Growth and Design. 2003. V. 3. P. 151.
5. *Дзябченко А.В.* // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. № 3. С. 85.
6. *Williams D.E.* // Acta crystallogr. 1972. V. A28. P. 629.
7. *Тимофеева Т.В., Черникова Н.Ю., Зоркий П.М.* // Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 966.
8. *Гельфанд И.М., Вул Е.Б., Гинзбург С.Л., Федоров Ю.Г.* Метод оврагов в задачах рентгеноструктурного анализа. М.: Наука, 1966.
9. *Williams D.E.* // Acta crystallogr. 1969. V. A25. P. 464.
10. *Дзябченко А.В.* Расчет оптимальных упаковок молекул в органических кристаллах в атом-атомном приближении. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1980. 127 с.
11. *Zorkii P.M., Razumaeva A.E., Belsky V.K.* // Acta crystallogr. 1977. V. A33. P. 1001.
12. *Belsky V.K., Zorkii P.M.* // Ibid. 1977. V. A33. P. 1004.
13. *Belsky V.K., Zorkaya O.N., Zorky P.M.* // Ibid. 1995. V. A51. P. 473.
14. *Steiner T.* // Ibid. 2000. V. B56. P. 673.
15. *Allen F.H., Taylor R.* // Chem. Soc. Rev. 2004. V. 33. P. 463.
16. *Dzyabchenko A.V., Pivina T.S., Arnautova E.A.* // J. Mol. Struct. 1996. V. 378. P. 67.
17. *Dzyabchenko A.V.* // Acta crystallogr. 1983. V. A39. C. 941.
18. *Дзябченко А.В.* // Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. № 6. С. 59.
19. *Dzyabchenko A.V.* // Acta crystallogr. 1994. V. B50. P. 414.

20. *Desiraju G.R.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 1995. V. 34. P. 2311.
21. *Galek T.A., Fábíán L., Motherwell W.D.S. et al.* // *Acta crystallogr.* 2007. V. B63. P. 768.
22. *Sony M.S., Ponnuswamy M.N.* *Crystal Growth & Design.* 2006. V. 6. P. 736.
23. *Hofmann D.W.M., Kuleshova L.N., Antipin M.Yu.* // *Cryst. Growth and Design* 2004. V. 4. P. 1395.
24. *Pidcock E., Motherwell W.D.S.* // *Ibid.* 2004. V. 4. P. 611.
25. *Pidcock E.* // *Acta crystallogr.* 2006. V. B62. P. 268.
26. *Dzyabchenko A.V.* PMC, Version 2005. Karpov Institute of Physical Chemistry, M., 2006.
27. *Dzyabchenko A., Scheraga H.A.* // *Acta crystallogr.* 2004. V. B60. P. 228.
28. *Ewald P.P.* // *Ann. Physik.* 1921. V. 64. P. 253.
29. *Bertaut F.* // *J. Phys.* 1952. V. 13. P. 499.
30. *Williams D.E.* // *Acta crystallogr.* 1971. V. A27. P. 452.
31. *Дзябченко А.В., Бельский В.К., Зоркий П.М.* // *Кристаллография.* 1979. Т. 24. С. 221.
32. *Дзябченко А.В.* // Там же. 1983. Т. 28. С. 788.
33. *Дзябченко А.В., Булгаровская И.В., Заводник В.Е., Сташ А.И.* // Там же. 1994. Т. 39. С. 434.
34. *Дзябченко А.В.* // Там же. 1997. Т. 42. С. 244.
35. *Дзябченко А.В., Дьячков П.Н., Агафонов В.* // Докл. РАН. 1995. Т. 341. С. 773.
36. *Дзябченко А.В., Агафонов В.Н.* // *Хим. физика.* 1999. Т. 18. № 2. С. 3.
37. *Дзябченко А.В.* // *Журн. физ. химии.* 2008. Т. 82. № 5. С. 875.
38. *Bridgman P.W.* // *Phys. Rev.* 1914. V. 3. P. 126.
39. *Cox E.G., Cruickshank D.W.J., Smith J.A.S.* // *Proc. R. Soc. London A.* V. 1958. V. 247. P. 1.
40. *Bacon G.E., Curry N.A., Wilson S.A.* // *Ibid.* 1964. V. A279. P. 98.
41. *A. Budzianowski, A. Katrusiak* // *Acta crystallogr.* 2006. V. B62. P. 94.
42. *Piermarini G.J., Mighell A.D., Weir C.E., Block S.* // *Science.* 1969. V. 165. P. 1250.
43. *Akella J., Kennedy G.C.* // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 55. P. 793.
44. *Thiéry M.-M., Léger J.M.* // *Ibid.* 1988. V. 89. P. 4255.
45. *Hall D., Williams D. E.* // *Acta crystallogr.* 1975. V. A31. P. 56.
46. *Hall D., Starr T.H., Williams D.E., Wood M.K.* // *Ibid.* 1980. V. A36. P. 494.
47. *Williams D.E., Starr T.L.* // *Computers & Chemistry* 1977. V. 1. P. 173.
48. *Pertsin A. J., Nauchitel V.V., Kitaigorodsky A. I.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1975. V. 31. P. 205.
49. *Дзябченко А.В.* // *Кристаллография.* 1989. Т. 34. С. 226.
50. *Дзябченко А.В., Базилевский М.В.* // *Журн. структур. химии.* 1985. Т. 26. № 4. С. 78.
51. *Дзябченко А.В., Базилевский М.В.* // Там же. 1985. Т. 26. № 4. С. 72.
52. *Shoda T., Yamahara K., Okazaki K., Williams D.E.* // *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 1994. V. 313. P. 321.
53. *Shoda T., Yamahara K., Okazaki K., Williams D.E.* // *Ibid.* 1995. V. 333. P. 267.
54. *Leusen F.J.J.* // *J. Crystal Growth.* 1995. V. 166. P. 900.
55. *Tajima N., Tanaka T., Arikawa T. et al.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1995. V. 68. P. 519.
56. *Thiéry M.-M., Rérat, C.* // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 104. P. 9079.
57. *Gibson K.D., Scheraga H.A.* // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. P. 3765.
58. *Chaka A.M., Zaniewski R., Youngs W. et al.* // *Acta crystallogr.* 1996. V. B52. P. 165.
59. *van Eijck B.P., Spek A.L., Mooij W.T.M., Kroon J.* // *Ibid.* 1998. V. B54. P. 291.
60. *Ciabini L., Gorelli F.A., Santoro M. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72. P. 094108.
61. *Cansell F., Fabre D., Petitet J.-P.* // *J. Chem. Phys.* 1993. P. 7300.
62. *Núñez-Regueiro M., Marques L., Hodeau J.-L. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 1995. Т. 74. С. 278.
63. *Дзябченко А.В., Агафонов В.Н., Давыдов В.А.* // *Кристаллография.* 1999. Т. 44. С. 17.
64. *Дзябченко А.В., Агафонов В.Н., Давыдов В.А.* // Там же. 1999. Т. 44. С. 23.
65. *Lu J.P., Li X.-P., Martin R.M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 68. P. 1551.
66. *Дзябченко А.В., Дьячков П.Н., Агафонов В.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* 1995. С. 1446.
67. *Дзябченко А.В., Шильников В.И., Суслов И.А.* // *Журн. структур. химии.* 1997. Т. 38. С. 1115.
67. *Дзябченко А.В., Агафонов В.Н.* // *Журн. физ. химии.* 1998. Т. 72. С. 2006.
68. *Moret R., Launois P., Persson P.-A., Sundqvist B.* // *Europhys. Lett.* 1997. V. 40. P. 55.
70. *Narymbetov B., Agafonov V., Davydov V.A. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 367. P. 157.
71. *Chen X., Yamanaka S., Sako K. et al.* // *Ibid.* 2002. V. 356. P. 291.
72. *Moret R.* // *Acta crystallogr.* 2005. V. A61. P. 62.
73. *Chen X., Yamanaka S.* // *Chem. Phys. Lett.* 2002. Т. 360. С. 501.
74. *Soldatov A.V., Roth G., Dzyabchenko A. et al.* // *Science.* 2001. V. 293. P. 680.
75. *Lommerse J.P.M., Motherwell W.D.S., Ammon H.L. et al.* // *Acta crystallogr.* 2000. V. B56. P. 697.
76. *Motherwell W.D.S., Ammon H.L., Dunitz J.D. et al.* // *Acta crystallogr.* 2002. V. B58. P. 647.
77. *Day G.M., Motherwell W.D.S., Ammon F.L. et al.* // *Ibid.* 2005. V. B61. P. 511.

ТЕОРИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ ИЗБЫТОЧНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЯХ

© 2008 г. И. А. Мисуркин, С. В. Титов

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

E-mail: mis@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 31.01.2008 г.

Рассмотрены основные положения новой теории процессов с участием избыточных электронов в полярных жидкостях. В теории учтено, что 1) полярная жидкость электростатически неоднородна (локальные потенциалы на каждой молекуле разные) и 2) молекула может на короткое время присоединить к себе электрон, образовав анион в нестабильном состоянии с определенной энергией и временем жизни. Использована дискретная модель вещества, которое состоит из молекул с постоянными дипольными моментами. Избыточные электроны в жидкости описаны с помощью плотности распределения по энергиям, а поведение электронов – формулами квантовой механики. Объяснены результаты экспериментов по фотоионизации воды и водных растворов солей и низкая пороговая энергия фотонов (~6.5 эВ), при которой в воде появляются сольватированные электроны. Теоретически воспроизведен спектр поглощения воды с избыточными электронами в первые и последующие моменты времени после их фоторождения. Проинтерпретирована зависимость фотоэмиссии сольватированных электронов из калий-аммиачных растворов от энергии фотонов. Рассчитан непрерывный спектр спонтанного излучения сольватированных электронов в жидком аммиаке и воде. Воспроизведены оптические спектры поглощения сольватированных электронов в таких полярных жидкостях, как вода и аммиак.

Фотоионизация и перенос электрона в жидкостях относятся к фундаментальным процессам физической химии. Эти процессы интенсивно изучались во второй половине прошлого века. В работах группы Делахей [1, 2] были получены экспериментальные данные по фотоионизации металл-аммиачных растворов и по фотоионизации жидкой воды и водных растворов солей. Было найдено, что электроны из чистой жидкой воды начинали вылетать при энергиях фотонов 9.3 эВ, а затем квантовый выход экспоненциально зависел от энергии фотонов. Кривые фотоионизации водных растворов солей KI, KBr, KCl и КОН начинались с других пороговых энергий и имели схожий вид, а кривая фотоионизации раствора KF имела тот же вид, что и для чистой воды. Кривые квантового выхода сольватированных электронов при фотоионизации металл-аммиачных растворов тоже имели похожий вид вблизи порога [1]. Пороговые значения энергий и экспоненциальный характер кривых квантового выхода электронов вблизи порога не нашли объяснения в [1, 2] и других работах.

При фотолизе чистой жидкой воды было найдено [3–5], что фотоны, начиная с энергий ~6.5 эВ, могут ионизовать молекулы воды, в результате чего в воде появляются сольватированные электроны. Величину порога внутренней фотоиони-

зации воды авторы не могли объяснить. В [6] были измерены спектры поглощения жидкой воды с только что появившимися в ней (после внутренней фотоионизации) избыточными электронами. Спектры были получены (с использованием фемтосекундной лазерной техники) для моментов времени $t = 0, 0.08, 0.2, 0.4, 0.7, 1.0, 2.0$ пс после лазерного импульса (длительностью 0.05 пс). Большая скорость изменения спектра поглощения и необычная форма этих спектров в первые мгновения не были объяснены [6]. Оптические спектры поглощения сольватированных электронов [7] были измерены в разное время для разных жидкостей. Детали спектров не нашли объяснения.

Неудачи с объяснением элементарных процессов с электронами и фотоионизацией в жидкостях свидетельствовали о том, что в традиционных подходах и моделях не учитываются какие-то важные свойства электронов в веществе или плохо описано само вещество. Для понимания указанных выше явлений оказалось важным, что процесс ионизации (или другого изменения заряда на молекуле) – очень быстрый (практически мгновенный). В таком случае важны мгновенные значения локальных электрических полей и потенциалов на молекулах жидкости. Здесь важны значения энергий для начального и конечного состояний очень быстро происходящего процесса в

данном локальном месте среды. Электростатическая неоднородность жидкости (из-за различия в мгновенных ориентациях постоянных диполей около разных молекул) не была учтена в уравнениях Максвелла, где рассмотрены электрические поля, усредненные по большому числу молекул. Кроме того, во времена Максвелла не было известно, что молекулы могут иметь постоянный дипольный момент; благодаря дипольным моментам на молекулах жидкости появляются большие локальные электрические поля уже без внешнего электрического поля. И на величину и направление локального поля влияют тысячи окружающих молекул.

Мы построили дискретную модель вещества, состоящего из молекул с постоянными дипольными моментами и с электронной поляризуемостью, и объяснили особенности элементарных процессов с электронами и фотоионизацией в жидкостях. Основные результаты новой теории элементарных процессов с электронами и фотонами в полярных жидкостях и детали модельных расчетов публиковались в работах [8–15] по мере их получения. Здесь мы обратим внимание на основные вопросы теории, которые могут иметь значение при описании электропроводности в неупорядоченных твердых материалах и металлах. В настоящее время создается много материалов типа полимерных нанокомпозитов, которые обнаруживают необычные электрические свойства. Старые теории переноса электронов в этих материалах (модель электронного газа, модели с учетом электрон-фононного взаимодействия) показали свою неэффективность при попытке объяснить механизм появления высокотемпературной сверхпроводимости в соответствующих соединениях, при объяснении температурных зависимостей электропроводности обычных металлов. Использование дискретной модели и квантового описания процессов с участием электронов в полярных жидкостях может явиться примером при решении похожих проблем в других веществах.

Дискретная модель и электростатическая неоднородность жидкости

В работе [8] была выбрана дискретная модель для жидкой воды и проверены ее возможности. Молекулы воды располагались в узлах гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки. Такую модель для жидкой воды когда-то использовали Бернал и Фаулер. По формуле Клаузиуса–Мосотти с учетом коэффициента преломления воды $n = 1.33$ и постоянной ГЦК-решетки $a_{\text{ГЦК}} = 4.932 \text{ \AA}$ мы получили оценку для величины электронной поляризуемости молекулы воды: $\alpha = 9.97a_0^3$ ($a_0 = 0.529 \text{ \AA}$) в хорошем согласии с экспериментальным значением.

Предположим, что у молекул нет постоянных дипольных моментов. Тогда электрические заряды, появившиеся в среде молекул, поляризуют окружающие молекулы, на которых появляются индуцированные дипольные моменты. В итоге полная энергия системы (заряды + среда) уменьшится, так как энергия поляризации среды всегда отрицательна. В дискретной модели среды эта энергия поляризации может быть вычислена. Поместив единичный заряд на молекуле в центре области кристалла, ограниченной сферой радиуса $R = Ma_{\text{ГЦК}}$, мы нашли самосогласованные значения электрических полей E_i на всех молекулах i после решения соответствующих уравнений. Энергии электронной поляризации всего кластера для $M = 1, 2, 3, 4, 5$ вычислялись по формуле

$$E_p(R) = \frac{\alpha}{2} \sum_i E_i E_i^c,$$

где E_i^c – электрическое поле на молекуле i от единичного заряда на центральной молекуле. Вычисленные значения $E_p(R)$ с хорошей точностью удовлетворяли зависимости

$$E_p(R) = A/R + b.$$

Отсюда следует, что энергия электронной поляризации для бесконечного кластера $E_p(R = \infty) = b = -1.32 \text{ эВ}$. Отметим, что 95% этой величины дают ~12300 молекул из окружения заряда. Заметим также, что $E_p = b$ является (по определению) локальным потенциалом на атоме (молекуле) в среде из атомов (молекул) с данным расположением (в узлах ГЦК-решетки) и данной электронной поляризуемостью (см. выше), но без постоянного дипольного момента.

В работе [11] с помощью специальной методики была получена формула для среднего локального потенциала на атомах или молекулах неполярной среды (в эВ):

$$E_p \equiv b = -0.0367\alpha d^{4/3}/(1 + 0.0111\alpha d), \quad (1)$$

где d – количество молекул в единице объема в единицах $10^{22}/\text{см}^3$ и α – электронная поляризуемость, а.е. Численные коэффициенты в этой формуле найдены для ГЦК-решетки. Формула (1) с хорошей точностью воспроизводит значение $b = -1.32 \text{ эВ}$ для воды.

Для объяснения экспериментов по фотоионизации воды и водных растворов солей [1, 2] была найдена [9] плотность распределения полярных молекул жидкости (воды) по локальным потенциалам x в следующем виде:

$$\rho(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}\sigma} \exp\left[-\frac{(x-b)^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (2)$$

Для определения значения σ для воды была рассмотрена область модельного ГЦК-кристалла, ограниченная сферой радиуса $R = 4a_{\text{ГЦК}}$ и содержащая 1061 молекул воды с постоянными точечными дипольными моментами μ . В центре этого кластера находилась молекула, на которую при расчете помещался пробный точечный заряд. Ориентации диполей задавались случайным образом, и затем вычислялась электростатическая энергия кластера с зарядом в центре и без заряда. Разность этих энергий была равна локальному потенциалу в центре кластера для данной ориентации всех диполей. После нескольких сотен расчетов мы получили несколько сотен значений потенциалов на центральной молекуле. Распределение потенциалов по их величине с хорошей точностью оказалось гауссовым, так что плотность этого распределения с хорошей точностью имела вид (2). Для каждого значения μ получалось свое значение σ . Было найдено, что величина дисперсии σ (эВ) линейно зависит от μ (а.е.):

$$\sigma = 1.2\mu. \quad (3)$$

Энергия фотона, необходимая для такой ионизации молекулы в воде, когда электрон покидает воду с нулевой энергией, определяется формулой

$$\hbar\omega = I(\text{H}_2\text{O}) + x,$$

где $I(\text{H}_2\text{O}) = 12.6$ эВ – потенциал ионизации молекулы воды. Если облучать воду фотонами с энергией $\hbar\omega$, то количество электронов, выходящих из воды с нулевой кинетической энергией, будет пропорционально

$$\rho_E(\hbar\omega) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}\sigma} \exp\left[-\frac{(\hbar\omega - I(\text{H}_2\text{O}) - b)^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (4)$$

Количество всех электронов, выбиваемых фотонами с энергией $\hbar\omega$, будет пропорционально вероятности фотоизвлечения электрона $F(\hbar\omega)$, которая равна

$$\begin{aligned} F(\hbar\omega) &= \int_{-\infty}^{\hbar\omega} \rho_E(y) dy = \\ &= \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left\{ \frac{\hbar\omega - I(\text{H}_2\text{O}) - b}{\sqrt{2}\sigma} \right\} \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

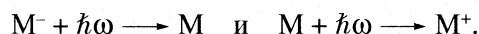
Вблизи порога $\hbar\omega \approx 9.3$ эВ формулы (4) и (5) с хорошей точностью близки и легко могут быть аппроксимированы экспоненциальной зависимостью от $\hbar\omega$. Экспериментальная зависимость выхода электронов $Y(\hbar\omega)$ из воды от $\hbar\omega$ хорошо аппроксимируется зависимостью

$$Y(\hbar\omega) = C(\text{H}_2\text{O})F(\hbar\omega), \quad (6)$$

если $I(\text{H}_2\text{O}) = 12.6$ эВ (экспериментальное значение), $b = -1.32$ эВ, $\sigma = 0.6$ эВ и $C(\text{H}_2\text{O}) = 2.15 \times 10^{-3}$

(электронов/падающий фотон). Таким образом было определено значение σ и по формуле (3) эффективное значение $\mu = 0.5$ а.е. Это значение μ меньше экспериментального значения (0.73 а.е.) из-за эффекта водородных связей, которые не позволяют диполям молекул воды с равной вероятностью ориентироваться в жидкости, а также из-за приближенности дискретной модели воды (ГЦК-решетка, точечные диполи и заряды).

Объяснение фотоэмиссии электронов из водных растворов солей KI, KBr, KCl, KOH и KF потребовало внимательного анализа деталей эксперимента [2]. В каждом из исследуемых растворов в воде находились катионы K^+ и один из анионов I^- , Br^- , Cl^- , OH^- или F^- . Средство к электрону у этих анионов невелико: 3.29, 3.54, 3.7–3.8, 1.75–2.1 или 3.5–3.6 эВ соответственно. Поэтому связать с этими величинами пороги фотоэмиссии авторам [2] не удалось. Детали эксперимента заключались в том, что луч от источника фотонов падал на пленку воды или раствора толщиной 1 мкм, которая находилась на тонком диске из изолятора, частично погруженном в ванночку с водой или раствором и вращающемся со скоростью ~ 200 об/мин. Жидкость прилипала к диску и образовывала тонкую пленку, которая вращалась вместе с диском. Освещенное пятно на пленке имело площадь ~ 1 мм². За ~ 1 мс освещенная область пленки уходила в тень, что предотвращало нагревание и испарение жидкости. Мы предположили, что за время освещения участка пленки в этой части раствора происходит двухквантовая реакция:



Первый фотон извлекает электрон из аниона и превращает его в атом, и этот электрон не фиксируется в эксперименте, а второй фотон ионизует этот атом. Сольватная оболочка из молекул воды около аниона M^- после превращения его в атом M начнет исчезать, и за ~ 10 пс (характерное время дебаевской релаксации в воде) около M установится окружение молекул воды, типичное для незаряженного атома или молекулы. Поэтому для объяснения спектров фотоэмиссии растворов солей мы можем применить формулы (4)–(6), в которых будет использовано прежнее значение σ для чистой воды, а вместо потенциала ионизации воды появятся потенциалы ионизации для нейтральных атомов I, Br, Cl, OH или F. Потенциалы ионизации соответствующих атомов и радикалов известны:

$$\begin{aligned} I(\text{I}) &= 10.45, \quad I(\text{Br}) = 11.84, \quad I(\text{Cl}) = 13.01, \\ I(\text{OH}) &= 13.18 \pm 0.1, \quad I(\text{F}) = 17.42 \text{ эВ}. \end{aligned} \quad (7)$$

Потенциалы ионизации (7) расположены в порядке возрастания; в таком же порядке расположены спектры и пороги фотоэмиссии электронов из растворов KI, KBr, KCl и KOH [2]. Потенциал

ионизации атома F больше, чем у молекулы воды. Поэтому спектр фотоэмиссии для раствора KF должен располагаться где-то выше 13 эВ. Это объясняет его отсутствие в экспериментах [2], где в области от 7 до 10.4 эВ для водного раствора KF был обнаружен только спектр фотоэмиссии чистой воды. Таким образом, подтверждается наша гипотеза о появлении в растворе атомов в результате двухквантовой реакции. Более важным является введение представления о распределении молекул по локальным потенциалам (следствие существования постоянных дипольных моментов у молекул и электронной поляризуемости).

Состояния избыточного электрона в жидкости

В работах [10, 11] было введено представление от том, что избыточный электрон в молекулярной среде (например, в воде) всегда находится на молекуле в составе аниона-резонанса. У аниона M^- любой молекулы M , даже без сродства к электрону, всегда существуют *нестабильные* (к потере электрона) *состояния*; они имеют определенную энергию E_r (относительно энергии атома или молекулы, $E_r > 0$) и время жизни τ_r . Нестабильные анионы обычно рассматриваются при обсуждении экспериментов по рассеянию электронов на молекулах газа. Однако если в процессе рассеяния в газе электрон из нестабильного состояния быстро уходит, то в среде электрон может перескакивать на соседние молекулы и задерживаться на них в таких же нестабильных состояниях. Избыточные электроны все время находятся на молекулах жидкости, совершают квантовые скачки с одной молекулы на другую и участвуют в различных процессах [10, 11]. С помощью этой гипотезы мы сразу интерпретировали несколько экспериментальных фактов, которые ранее не находили объяснения.

Пороговая энергия появления зарядов в воде. В первый момент после фотоионизации в воде появляется пара катион-анион; энергия ее образования равна

$$E(i+, j-) = I(H_2O) + E_r + G_{ij} + E_p(i+, j-).$$

Здесь $I(H_2O) = 12.6$ эВ – потенциал ионизации H_2O , E_r – энергия резонанса, $G_{ij} (< 0)$ – энергия взаимодействия катиона i и аниона j , $E_p(i+, j-) (< 0)$ – энергия поляризации воды возникшими зарядами $+1$ и -1 . Мы выбрали сферический кластер из 1061 молекул воды, помещенных в узлы ГЦК-решетки с постоянной решетки $a_{FCC} = 4.932$ Å. В центре кластера на соседних молекулах поместили два заряда $+1$ и -1 , и затем провели несколько сотен расчетов энергии поляризации $E_p(i+, j-)$, задавая случайным образом ориентации постоянных диполей всех молекул кластера. В результате

обработки данных мы нашли вероятность того, что при фотопоглощении энергии $E = \hbar\omega$ в нашем кластере образуются заряды $+1$ и -1 на соседних молекулах. Если $E_r = 0$, то эта вероятность отлична от нуля уже при $E \sim 6$ эВ. Так как для воды (см. ниже) $E_r \approx 0.7$ эВ, проделанный расчет [10] объясняет известные экспериментальные данные, согласно которым при облучении воды фотонами с энергиями $\hbar\omega < 6.5$ эВ в ней образуются сольватированные электроны.

Поведение избыточных электронов в воде. В работе [10] для первых мгновений после рождения избыточных электронов был теоретически воспроизведен экспериментальный спектр поглощения воды, качественно описан процесс превращения избыточных электронов в сольватированные электроны и предсказан спектр спонтанного излучения воды. Появившиеся в воде электроны будут перескакивать между молекулами, стремясь занять более выгодные по энергии места в воде. Эти процессы могут быть очень быстрыми и могут произойти за 1 пс. Разность энергий состояний, между которыми происходит перескок, высвечивается в виде фотона. Спектр поглощения воды с избыточными электронами обусловлен поглощением фотонов, которые заставляют электроны с более выгодных мест перепрыгивать на менее выгодные по энергиям места (молекулы). В дискретной модели воды эти процессы были описаны с помощью плотностей распределения электронов в разные моменты времени и плотностей распределения по энергиям тех мест, куда совершают квантовый скачок электроны. Для расчета спектров поглощения и испускания фотонов были получены формулы, опирающиеся на известную формулу Дирака для процессов с поглощением и испусканием фотона.

Сначала мы интерпретировали спектры поглощения жидкой воды с только что появившимися в ней (после внутренней фотоионизации) избыточными электронами. Спектры были получены (с использованием фемтосекундной лазерной техники) для моментов времени $t = 0, 0.08, 0.2, 0.4, 0.7, 1.0, 2.0$ пс после лазерного импульса (длительностью 0.05 пс). Мы предположили, что при $t = 0$ избыточные электроны находятся на всех молекулах воды с равной вероятностью, и поэтому плотность их распределения по энергиям совпадает с плотностью распределения молекул по энергиям (2). Необходимо было только учесть энергию аниона-резонанса E_r , которая, однако, не влияет на энергии переходов, при которых электроны перемещаются в жидкости. Плотность

распределения избыточных электронов по энергиям $E = E_r + x$ при $t = 0$ имеет вид:

$$\rho_{\text{exc}}(E) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}\sigma} \exp\left[-\frac{(E - b - E_r)^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (8)$$

В итоге мы нашли [10], что при $t = 0$ спектр поглощения воды с избыточными электронами имеет такую зависимость от энергии фотонов:

$$\alpha(\hbar\omega) \equiv \frac{\text{const}}{\omega} \exp\left[-\frac{(\hbar\omega)^2}{4\sigma^2}\right]. \quad (9)$$

Зависимость α от $\hbar\omega$ содержит только известный нам параметр $\sigma = 0.6$ эВ. Формула (9) хорошо объяснила зависимость от $\hbar\omega$ экспериментального фемтосекундного спектра поглощения для $t = 0$.

Большая скорость изменения фемтосекундного спектра поглощения объясняется тем, что при $t > 0$ все избыточные электроны с большой скоростью начинают перемещаться в более выгодные по энергии места, на молекулы с меньшими электростатическими потенциалами x . Через некоторое время (в воде через ~ 1 пс) избыточные электроны будут характеризоваться плотностью распределения $\rho_{\text{el}}(E)$, а не $\rho_{\text{exc}}(E)$. В этих переходах электронов и изменении плотности распределения и состоит процесс *сольватации* избыточных электронов. Плотность распределения сольватированных электронов по энергиям имеет вид:

$$\rho_{\text{el}}(E) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}w} \exp\left[-\frac{(E - a - E_r)^2}{2w^2}\right] \quad (10)$$

с параметром $a \approx -4$ эВ, дисперсией $w \approx 0.25$ эВ и энергией резонанса $E_r \approx 0.7$ эВ. Эти параметры определены [12] при аппроксимации экспериментального спектра поглощения (см. ниже).

Параметры функции $\rho_{\text{el}}(E)$ определяются двумя типами движений в жидкости, которые происходят с существенно разными характерными временами: движениями и прыжками молекул с постоянными дипольными моментами, вследствие которых величины x на молекулах зависят от температуры и времени, и квантовыми скачками электронов всегда стремятся перепрыгнуть на ближайшие молекулы с меньшими x . Так как характерное время изменений x относительно велико, то изменения температуры слабо влияют на параметры $\rho_{\text{el}}(E)$.

Избыточные и сольватированные электроны в любой момент времени находятся на каких-то молекулах и всегда совершают квантовые скачки, которые должны описываться квантовой механикой [10–12]. Электроны, совершающие скачки с молекулы на молекулу, не имеют скорости

и координаты; в любой момент времени между молекулами электронов нет! Таким образом, модель электронного газа не используется при описании избыточных электронов среды.

Поведение сольватированных электронов в воде. Время пребывания электрона на отдельной молекуле τ не может быть больше 10 пс (времени дебаевской релаксации в воде). В противном случае окружающие анион H_2O^- молекулы воды успеют изменить свою ориентацию и увеличат энергию связи электрона с жидкостью, в результате чего значительно увеличится экспериментальное значение потенциала извлечения сольватированного электрона из воды $I_{\text{VD}} = 3.3$ эВ (VD – vertical detachment). Независимая оценка τ получается из анализа экспериментального спектра ЭПР для сольватированных электронов в воде. Известно соотношение для ширины линии δH анион-радикала в жидкости в том случае, когда электрон быстро (с некоторым характерным временем τ) перескакивает с молекулы на молекулу, так что за время измерения он успевает побывать на многих молекулах, которые находятся в разных локальных полях:

$$\delta H = \tau(\Delta H)^2, \quad (11)$$

где ΔH – ширина спектра сверхтонкой структуры аниона (молекулы с лишним электроном), а τ – среднее время перескока электрона между молекулами или среднее время пребывания электрона на молекуле в жидкости. Используем (11) для оценки δH в случае сольватированного электрона в воде. Из соотношения $\hbar\omega = 2\beta H$, где $\beta = 9.273 \times 10^{-21}$ эрг/Э, находим обратное время T^{-1} , которое эквивалентно $\Delta H = 1$ Э: $T^{-1} = 2.81 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$. Пусть $\Delta H \approx 100$ Э и $\tau \approx 1$ пс. Тогда $\delta H = \tau(\Delta H)^2 = (100 \text{ Э})(100 \times 2.81 \times 10^6 \times 10^{-12}) = 0.028$ Э.

Экспериментальное значение $\delta H_{\text{exp}} \leq 0.5$ Э находится в хорошем согласии с нашей оценкой и подтверждает гипотезу о блуждающем в воде избыточном электроном со средним временем пребывания на одной молекуле воды, которое меньше времени дебаевской релаксации: $\tau < 10$ пс.

Спектр поглощения и спонтанного излучения сольватированных электронов

При получении формул для коэффициента поглощения и интенсивности спонтанного излучения жидкости с сольватированными электронами [10, 12] была использована идея Френкеля о волновой функции электронов молекулярной жидкости в виде произведения волновых функций молекул и формула Дирака для вероятности (в единицу времени) квантового перехода $i \rightarrow f$

$$w_{i(o) \rightarrow f(m)} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \delta(E_i - E_f \pm \hbar\omega) \quad (12)$$

с поглощением (+) и испусканием (–) фотона с энергией $\hbar\omega$. Рассматривался переход электрона с молекулы (*o*) на молекулу (*m*) ближайшего окружения [10, 12]. При вычислении матричного элемента V_{ji} от оператора взаимодействия с электромагнитным полем появлялся матричный элемент от оператора градиента ∇ , действующего на волновую функцию избыточного электрона. Среднее значение последнего матричного элемента в *n*-й сольватной оболочке молекулы обозначалось ρ_n ; перекрытие волновых функций остальных электронов двух молекул приводило к интегралу перекрытия со средним значением S_n для *n*-й сольватной оболочки, в которой находилось N_n молекул.

При вычислении $\alpha(\hbar\omega)$ – коэффициента поглощения фотонов с энергией $\hbar\omega$ – проводилось суммирование вероятности (12) по всем местам (*m*), куда может попасть электрон, и усреднение по начальным состояниям (*o*) всех избыточных электронов и по поляризациям фотонов. В результате усреднения по начальным состояниям в выражении для $\alpha(\hbar\omega)$ появится множитель $\rho_{el}(E_i)$ и интеграл по E_i . При суммировании по молекулам (*m*), на которые может переходить электрон, было выделено суммирование по сольватным оболочкам $n = 1, 2, \dots$, причем (как и в предыдущем случае) мы перешли от суммирования по координатам молекул к суммированию (интегрированию) по энергиям E_f жидкости с лишним электроном на данной молекуле (*m*) или по локальным потенциалам (из-за соотношения $E = E_r + x$). При суммировании по молекулам сольватной оболочки *n* было учтено, что энергии E_f характеризуются плотностью распределения $p_n(E_f/E_i)$, которая равна условной вероятности того, что система с избыточным электроном на молекуле сольватной оболочки *n* будет иметь энергию E_f , если энергия системы с электроном на центральной молекуле (*o*) равна E_i . В результате в выражении для $\alpha(\hbar\omega)$ появится множитель $p_n(E_f/E_i)$ и сумма (по оболочкам) интегралов по E_f . Условная плотность распределения $p_n(E_f/E_i)$ содержит два параметра [12, 14]: коэффициент корреляции ρ_n двух гауссовых распределений энергий E_f и E_i и дисперсию σ_n распределения E_f . Для первых сольватных оболочек $\sigma_n < \sigma$; при увеличении расстояния между молекулами корреляция пропадает, тогда $\rho_n = 0$ и $\sigma_n = \sigma$.

В результате простого, но громоздкого вычисления был получен коэффициент поглощения $\alpha(\hbar\omega)$ жидкости с избыточными электронами [12, 14]:

$$\hbar\omega\alpha(\hbar\omega) = \sum_{n=1,2,\dots} A(n) \exp\left[-\frac{[\hbar\omega - a(n)]^2}{2\sigma(n)^2}\right] / (2\pi)^{1/2} \sigma(n), \quad (13)$$

где введены обозначения

$$a(n) = (b - a)\left(1 - \rho_n \frac{\sigma_n}{\sigma}\right), \quad (14)$$

$$\sigma(n)^2 = (1 - \rho_n^2)\sigma_n^2 + w^2\left(1 - \rho_n \frac{\sigma_n}{\sigma}\right)^2.$$

Здесь $A(n) = A' N_e N_n S_n^2 p_n^2$ и $A' = 4\pi^2 e^2 \hbar^3 / 3m^2 c n_D$, *m* и *e* – масса и заряд электрона, *c* – скорость света, n_D – показатель преломления жидкости, N_e – плотность избыточных электронов (их количество в 1 см³). По определению коэффициента поглощения $\alpha(\hbar\omega)$, который имеет размерность см^{–1}, интенсивность потока света I_0 после прохождения через слой жидкости толщины *l* уменьшается до значения

$$I(l) = I_0 \exp(-\alpha(\hbar\omega)l).$$

Реконструкция спектра сольватированных электронов в воде

Приведем значения ρ_n , которые мы получили в дискретной модели с молекулами воды на узлах ГЦК-решетки:

$$\rho_1 = 0.66, \quad \rho_2 = 0.50, \quad \rho_3 = 0.41, \quad \rho_4 = 0.35, \quad (15)$$

$$\rho_5 = 0.32, \quad \rho_6 = 0.28, \quad \rho_7 = 0.27, \quad \dots$$

Предположим, что в реальной жидкости отличен от нуля только коэффициент корреляции первого слоя:

$$\rho_1 \neq 0, \quad \rho_2 = 0, \quad \rho_n = 0, \quad n > 2$$

и электроны могут перескакивать во вторую сольватную оболочку. Тогда $\hbar\omega\alpha(\hbar\omega)^{\text{exp}}$ представляется суммой двух гауссианов согласно (13). Разложение содержит неизвестные параметры $A(1)$, $A(2)$, $a(1)$, $\sigma(1)$ и параметры $a(2) = b - a$, $\sigma(2) = \sigma$ и *w*. Значения параметров $A(1) = 1.9015$, $A(2) = 1.091$, $a(1) = 1.804$, $\sigma(1) = 0.321$ были найдены по методу наименьших квадратов при заданных значениях $\sigma = 0.6$, $b - a = 2.7$ и $w = 0.25$. Последние параметры были подобраны заданием отдельных значений. Здесь и ниже параметры σ , *a*, *b*, *w* даны в эВ.

На рис. 1 показаны экспериментальный спектр и его теоретическая реконструкция двумя вкладками. По формулам (14) с использованием найденных значений $a(1)$ и $\sigma(1)$ были найдены $\sigma_{y,1}$ и ρ_1 :

$$\sigma_{y,1} = 0.34, \quad \rho_1 = 0.59. \quad (16)$$

Коэффициенты корреляции ρ_1 в (15) и (16) отличаются незначительно. Уменьшение $\sigma_{y,1}$ в (16) по сравнению с $\sigma = 0.6$ свидетельствует об увеличении порядка в ориентациях диполей близких молекул. Была сделана также аппроксимация оптического спектра тремя гауссианами [12], но мы предпочли модель с двумя сольватными оболоч-

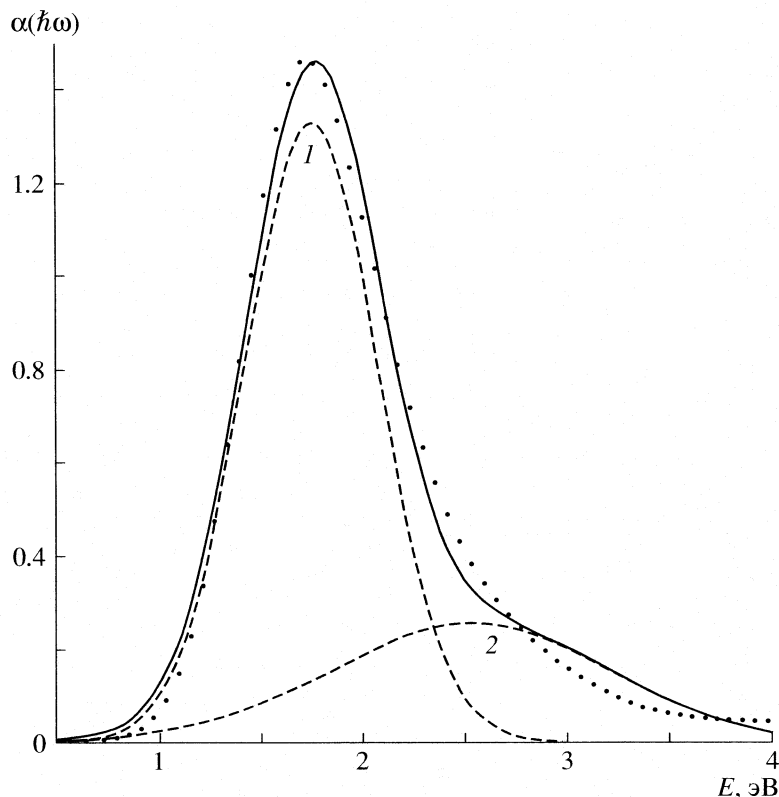


Рис. 1. Коэффициент поглощения воды с сольватированными электронами: точки – эксперимент [7], линия – теоретическая реконструкция спектра двумя вкладами при $b - a = 2.7$, $w = 0.25$, $\sigma(2) = 0.6$ эВ; пунктирные линии 1, 2 – вклады в спектр от переходов электронов в первую и вторую сольватные оболочки молекулы, с которой переходят электроны; E – энергия фотона.

ками вследствие малой вероятности прыжка электрона в третью оболочку.

Максимум распределения $\rho_{el}(E)$ сольватированных электронов по энергиям расположен при $E = a + E_r$.

Эта энергия (со знаком минус) равна потенциалу извлечения сольватированных электронов из воды I_{VD} :

$$a + E_r = -I_{VD}. \quad (17)$$

Экспериментальное значение I_{VD} для сольватированных электронов в воде равно [16, 17]:

$$I_{VD}(\text{H}_2\text{O}) = 3.3 \text{ эВ}. \quad (18)$$

Для оценки энергии резонанса из (17) получаем

$$E_r = -a - I_{VD} = (b - a) - I_{VD} - b. \quad (19)$$

При $b - a = 2.7$ и $b = -1.32$ из (18), (19) получаем энергию резонанса молекулы воды: $E_r \approx 0.7$ эВ.

Аналогичным образом был реконструирован спектр поглощения сольватированных электронов в аммиаке. Вычисленные нами коэффициенты корреляции для дискретной модели аммиака слабо отличались от полученных для воды (15). Мы предположили, что коэффициент корреляции ρ отличен от нуля только для молекул первой

сольватной оболочки, и в формировании спектра поглощения принимают участие только две сольватных оболочки. Тогда спектр согласно (13) представляется двумя гауссианами. На рис. 2 показана теоретическая реконструкция экспериментального спектра поглощения сольватированных электронов в аммиаке $\alpha(\hbar\omega)^{\text{exp}}$ суммой двух вкладов. Использованы следующие значения параметров: $b - a = 1.25$, $w = 0.16$, $\sigma(2) = \sigma = 0.23$. Параметры вкладов, найденные по описанной выше процедуре, таковы: $A(1) = 0.906$, $A(2) = 0.751$, $a(1) = 0.824$, $\sigma(1) = 0.142$. Параметры сольватных оболочек, найденные с помощью (14), таковы:

$$\sigma_{y,1} = 0.123 \quad \text{и} \quad \rho_1 = 0.636. \quad (20)$$

Параметры ρ_1 из (15) и (20) отличаются мало. Уменьшение $\sigma_{y,1}$ по сравнению с $\sigma = 0.23$ свидетельствует об увеличении порядка в ориентациях диполей близких молекул.

Используя методику [9], мы интерпретировали спектры фотоэлектронной эмиссии сольватированных электронов из калий-аммиачных растворов разной концентрации [1] и нашли значение I_{VD} для сольватированного электрона в аммиаке [13]:

$$I_{VD}(\text{NH}_3) = 2.3 \text{ эВ}. \quad (21)$$

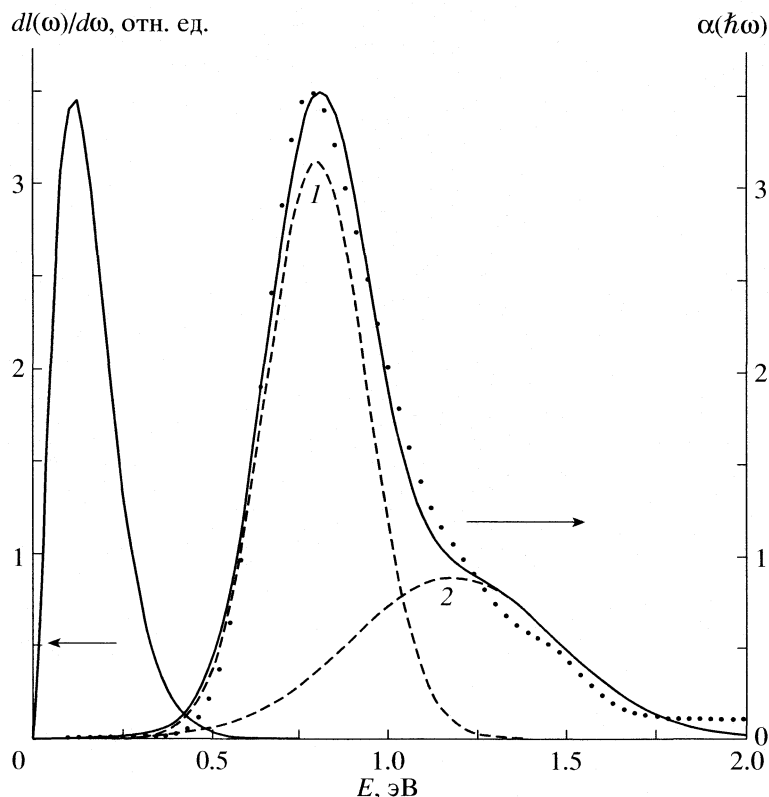


Рис. 2. Коэффициент поглощения и интенсивность спонтанного излучения жидкого аммиака с сольватированными электронами; точки – эксперимент [7], линия – теоретическая реконструкция коэффициента поглощения формулой (13) с вкладами от двух сольватных оболочек; пунктирные линии 1, 2 – вклады в спектр от переходов электронов в первую и вторую сольватные оболочки молекулы, с которой переходят электроны.

Это на ~ 1 эВ отличается от данных, полученных в экспериментах [17]. При $b - a = 1.25$ и $b = -1.5$ из (19) и (21) получаем энергию резонанса молекулы аммиака: $E_r \cong 0.45$ эВ.

В работе [13] было найдено, что 70% сольватированных электронов в калий-аммиачном растворе характеризуются потенциалом фотоизвлечения $I_{VD} = 2.3$ эВ, а остальные имеют $I_{VD} = 4.5$ эВ. Последнюю энергию можно отнести к электронам, находящимся на молекулах NH_3 в сольватной оболочке ионов K^+ .

Непрерывный спектр спонтанного излучения сольватированных электронов в аммиаке и воде

Вне нашего теоретического рассмотрения остается тепловое движение молекул в жидкости, которое постоянно переориентирует диполи в окрестности каждой молекулы, изменяя значения локальных потенциалов на этих молекулах. Избыточные и сольватированные электроны в таких жидкостях находятся на молекулах в составе нестабильных анионов или резонансов и могут либо поглощать кванты света и переходить на молекулы соседних сольватных оболочек, либо спонтанно переходить на молекулы соседних сольватных оболочек

и излучать фотоны. В работах [10, 14] для сольватированных электронов в полярных жидкостях получена общая формула для интенсивности излучения и рассчитан непрерывный спектр спонтанного излучения сольватированных электронов в жидком аммиаке и воде. При расчете использованы величины параметров, с помощью которых был теоретически воспроизведен экспериментальный спектр поглощения сольватированных электронов в этих жидкостях.

Интенсивность излучения $I(\omega)$ (энергия излучения 1 см^3 жидкости с N_e сольватированными электронами) в интервале частот $(\omega, \omega + d\omega)$ получается из (12) и определяется следующим выражением:

$$\frac{dI(\omega)}{d\omega} = \frac{\omega^2 n_D^2}{c^2 \pi^2} \sum_{n=1, 2, \dots} A(n) \exp \left[-\frac{[\hbar\omega + a(n)]^2}{2\sigma(n)^2} \right] / (2\pi)^{1/2} \sigma(n). \quad (22)$$

Количество фотонов $P(\omega)$, спонтанно излучаемых по всем направлениям из 1 см^3 жидкости с N_e сольватированными электронами в интервале ча-

стот (ω , $\omega + d\omega$), определяется следующим выражением:

$$\frac{dP(\omega)}{d\omega} = \quad (23)$$

$$= \frac{\omega n_D^2}{\hbar c^2 \pi^2} \sum_{n=1,2,\dots} A(n) \exp \left[-\frac{[\hbar\omega + a(n)]^2}{2\sigma(n)^2} \right] / (\pi)^{1/2} \sigma(n).$$

Формула (23) получается из (22) делением правой части на $\hbar\omega$.

На рис. 2 показан непрерывный спектр спонтанного излучения, вычисленный по формуле (22) с теми же значениями параметров, что и спектр поглощения. Основной вклад в этот спектр дают переходы электронов с аниона-резонанса на молекулы аммиака из его второй сольватной оболочки. Вклад от переходов в первую сольватную оболочку более чем в 10^3 раз меньше, чем от переходов во вторую оболочку. Максимум интенсивности излучения (энергии излучения) $dI(\omega)/d\omega$ расположен при 930 см^{-1} , а ширина на половине высоты $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$.

Были рассчитаны также спектры спонтанного излучения сольватированных электронов в жидкой воде. Основной вклад в излучение по-прежнему дают переходы сольватированных электронов с аниона-резонанса на молекулы второй сольватной оболочки. Максимум кривой интенсивности излучения (энергии излучения) $dI(\omega)/d\omega$, вычисленной по формуле (22), в случае воды расположен при 0.28 эВ ($\sim 2260 \text{ см}^{-1}$), ширина на половине высоты равна 0.45 эВ ($\sim 3630 \text{ см}^{-1}$). Излучаемые фотоны могут быть обнаружены экспериментально: либо с помощью специфических фотореакций внутри жидкости, в которую можно ввести специальные примеси, либо с помощью спектральных приборов, когда фотоны выйдут из жидкости.

В работе [15] предложен простой и экологически привлекательный способ генерации сольватированных электронов в полярной жидкости при быстрой разрядке конденсаторной батареи. Используются изложенные выше теоретические представления об избыточных и сольватированных электронах в полярных жидкостях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Идея о влиянии многих молекул окружения на элементарные процессы в среде сначала использовалась нами при интерпретации процессов в пленках проводящих полимеров (полиацетилен, полианилин) [8, 18–21]. Было рассмотрено много процессов с генерацией и переносом электронов, с оптическими возбуждениями электронов в пленках полимеров. Ряд оценок, которые были сделаны с использованием дискретной (решеточ-

ной) модели, носили качественный характер. Причина в том, что было трудно оценить вклад электронных поляризуемостей больших фрагментов полимерных цепей. В случае молекул воды и аммиака аппроксимация зарядов и диполей (постоянных и индуцированных) на этих молекулах оказалась успешной и достаточной для количественного описания процессов с помощью дискретной модели вещества.

Работы по проблеме в течение многих лет поддерживались Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 96–03–32781, 99–03–33176, 02–03–32087, 05–03–33118).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aulich H., Baron B., Delahay P., Lugo R. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. P. 4439.
2. Watanabe I., Flanagan J.B., Delahay P., Lugo R. // Ibid. 1980. V. 73. P. 2057.
3. Пикаев А.К. Сольватированный электрон в радиационной химии. М.: Наука, 1969.
4. Харп Э., Анбар М. Гидратированный электрон. М.: Атомиздат. 1973.
5. Nikogosyan D.N., Oraevsky A.A., Rupasov V.I. // Chem. Phys. 1983. V. 77. P. 131.
6. Migus A., Gauduel Y., Martin J.L., Antonetti A. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 1559.
7. Lugo R., Delahay P. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. P. 2122.
8. Мисуркин И.А., Тумов С.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 338.
9. Мисуркин И.А., Тумов С.В. // Там же. 2000. Т. 74. № 5. С. 932.
10. Мисуркин И.А., Тумов С.В. // Там же. 2000. Т. 74. № 8. С. 1458.
11. Мисуркин И.А., Тумов С.В. // Там же. 2004. Т. 78. № 4. С. 744.
12. Мисуркин И.А., Тумов С.В. // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 2. С. 56.
13. Мисуркин И.А., Тумов С.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 1. С. 92.
14. Мисуркин И.А., Тумов С.В. // Там же. 2005. Т. 79. № 11. С. 2022.
15. Мисуркин И.А., Тумов С.В. // Там же. 2007. Т. 81. № 1. С. 74.
16. Coe J.V., Lee G.H., Eaton J.G. et al. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 3980.
17. Lee G.H., Arnold S.T., Eaton J.G. et al. // Z. Phys. D. 1991. B. D 20. S. 9.
18. Misurkin I.A., Zhuravleva T.S., Geskin V.M. et al. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 11. P. 7178.
19. Мисуркин И.А., Тумов С.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 8. С. 1436.
20. Мисуркин И.А., Тумов С.В. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 6. С. 129.
21. Журавлева Т.С., Мисуркин И.А., Тумов С.В. // Там же. 2006. Т. 25. № 7. С. 63.

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА КОМПОНЕНТОВ ЧЕРЕЗ БАРЬЕРНЫЕ МЕМБРАННЫЕ СЛОИ

© 2008 г. С. Ф. Тимашев

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

E-mail: serget@mail.ru

Поступила в редакцию 31.01.2008 г.

В качестве модели барьерного слоя рассмотрена однородная матрица со случайно распределенными примесными центрами, которые создают эффективное поле, отталкивающее диффундирующие в мембране частицы и препятствующее формированию в “толстых” мембранах путей “протекания”. Проанализированы два типа отталкивательного потенциала – характеризующийся степенным падением от расстояния между центром локализации такого включения и диффундирующей частицей и экспоненциально убывающий от этого расстояния. Предсказана экспоненциальная зависимость констант проницаемости целевых компонентов от толщины мембранного слоя, согласно которой разделяемые компоненты эффективно проходят через такие мембранные слои лишь в тех локальных участках, где “задерживающее” частицы силовое поле ослаблено из-за флуктуационного понижения концентрации отталкивающих диффундирующие частицы центров. Показано, что при этом реализуются неравновесные режимы трансмембранного переноса, при которых переносимые частицы эффективно “успевают сорбироваться” лишь в областях “повышенной” проницаемости мембран; в таких условиях на селективность мембранного разделения может влиять состояние поверхности мембран, так что при модифицировании поверхности таких барьерных структур открываются возможности целенаправленного регулирования их избирательной проницаемости для целевых компонентов. Получены выражения для скорости переноса компонентов через барьерные мембранные слои при реализации граничных условий наиболее общего типа, что позволяет использовать эти выражения для анализа процессов мембранного разделения компонентов при поверхностном модифицировании барьерных структур.

Барьерные мембранные слои – мембранные системы, в которых в силу особенностей структуры не достигается “порог протекания” для целевых компонентов, и поэтому барьерные слои проницаемы лишь при относительно малых толщинах. В работе [1] при рассмотрении двух близких моделей диффузионного переноса компонентов через такие слои толщиной d ($d \sim 10\text{--}50$ нм) было показано, что флуктуационные эффекты, обусловленные микроскопической неоднородностью структуры мембран, могут приводить к нетривиальным, нефиковским зависимостям трансмембранных потоков компонентов от толщины мембранных слоев. В первой модели мембрана рассматривалась как состоящая из N слоев, в каждом из которых были расположены непроницаемые для диффундирующих частиц пластины заданной толщины и случайно распределенной около некоторого среднего значения ширины. Такая модель представляла собой обобщение ранее рассматриваемой модели барьерной мембраны [2]. Во второй модели мембрана рассматривалась как однородная матрица со случайно распределенными (независимо друг от друга) примесными центрами, которые создают эффективное поле, отталкивающее диффундирующие в мембране частицы. В полимерных органических или неорганиче-

ских мембранах в качестве непроницаемых блоков могут рассматриваться микрокристаллические области, роль “отталкивающих центров” могут играть протяженные или локальные дефекты, формирующие в своей окрестности поля разной природы. При этом отталкивательный потенциал мог характеризоваться степенным падением от расстояния между центром локализации такого включения и диффундирующей частицей или экспоненциально убывать от этого расстояния, моделируя взаимодействие типа “твердого кора”.

Полученные в работе [1] зависимости константы проницаемости мембран от величины d соответствовали неравновесному режиму трансмембранного переноса, при котором переносимые частицы эффективно “успевали сорбироваться” лишь в областях “повышенной” проницаемости мембран. Согласно [3], в таких условиях на селективность мембранного разделения может влиять состояние поверхности мембран. Поэтому при модифицировании поверхности таких барьерных структур открываются возможности целенаправленного регулирования их избирательной проницаемости для целевых компонентов. В данной работе выражения для диффузионных потоков компонентов через мембранные барьер-

ные структуры получены при введении граничных условий наиболее общего вида [3, 4], причем соответствующие выкладки проведены для случая модели отталкивательных центров.

Следуя [1], рассмотрим перенос молекул газа через барьерный мембранный слой толщиной d ($0 < x < d$), где x – координата, перпендикулярная к поверхности мембраны. Ограничим себя рассмотрением модели хаотически распределенных в объеме мембраны примесных центров с мультипольным или короткодействующим отталкивательным для диффундирующих частиц потенциалом $U(\mathbf{r})$, где $\mathbf{r}(x, \mathbf{p})$ – радиус-вектор диффундирующей частицы и $\mathbf{p}$ – двумерный радиус-вектор в плоскости (y, z) . В этом случае эффективный отталкивательный потенциал, действующий на диффундирующую частицу, определяется пространственной конфигурацией примесных центров:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N U_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j). \quad (1)$$

Здесь $\mathbf{R}_j$ – радиус-вектор j -го примесного центра ($j = 1, 2, \dots, N$) и N – общее число примесных центров в барьерном мембранном слое. Каждое слагаемое $U_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ в выражении (1) определяется видом отталкивательного парного потенциала “частица–примесь”. Мультипольный (полиномиальный) потенциал будем представлять в виде:

$$U_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = u_0 a_M^m / |\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|^m, \quad (1a)$$

а короткодействующий потенциал представлять как:

$$U_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = u_0 \exp(-|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|/a_S), \quad (1б)$$

где a_S – характерный размер. При этом полагаем, что плотность отталкивающих центров достаточно высока, чтобы исключить возможность проницаемости (реализации “порога протекания”) частиц через достаточно “толстую” мембрану.

Ограничимся рассмотрением стационарного потока диффундирующих частиц через мембранный слой, и соответствующее уравнение переноса для частиц, характеризующихся локальной концентрацией $c(\mathbf{r})$, будем представлять в виде:

$$\text{div}[\text{grad} + \beta \text{grad} U(\mathbf{r})]c(\mathbf{r}) = 0, \quad (2)$$

где $\beta^{-1} = k_B T$; T – абсолютная температура, k_B – постоянная Больцмана.

В соответствии с [3, 4], будем рассматривать состояния молекул газа на межфазной границе с мембраной как суперпозицию собственно состояния на межфазной границе – состояния I (характеризуется “поверхностными” концентрациями n_0 и n_d соответственно на межфазных границах $x = 0$ и $x = d$) и “смежного” состояния II (характеризуется “объемной” концентрацией c), с которого и “на-

чинается” хаотическое блуждание – диффузионный перенос. Граничные условия в этом случае представляют собой уравнения материального баланса переносимых молекул газа между этими состояниями и диффузионной областью. При стационарном режиме переноса мы имеем [3]:

$$x = 0: \quad \lambda_0 n_0 + v_0 n_0 = J_0 + \chi_0 c, \quad (3)$$

$$\lambda_0 n_0 = \chi_0 c + J_M;$$

$$x = d: \quad \lambda_d n_d + v_d n_d = J_d + \chi_d c, \quad (4)$$

$$-\lambda_d n_d + \chi_d c = J_M,$$

где J_M – поток газа через мембрану; $J_{0(d)}$ – поток молекул из газовой фазы на одну из поверхностей $x = 0$ (d); $\lambda_{0(d)}$, $\chi_{0(d)}$ и $v_{0(d)}$ – константы скорости соответствующих переходов на эти поверхности. В общем случае каждая из этих констант может зависеть от J_M и (или) $J_{0(d)}$, например $\lambda_{0(d)} = \lambda_{0(d)}[J_M, J_{0(d)}]$.

Граничные условия для молекул газа, диффундирующих через мембранный слой, представим в виде [3]:

$$x = 0: \quad (1 + \alpha_0) D dc/dx + J_0 = \kappa_0 c, \quad (5)$$

$$x = d: \quad -(1 + \alpha_d) D dc/dx + J_d = \kappa_d c, \quad (6)$$

$$\kappa_{0(d)} = \alpha_{0(d)} \chi_{0(d)}, \quad \alpha_{0(d)} = v_{0(d)} / \lambda_{0(d)}, \quad (7)$$

где D – коэффициент диффузии в “однородной”, не содержащей отталкивательных центров матрице. В случае термодинамического равновесия, когда проходящий через мембранный слой поток молекул равен нулю, $J_M = 0$, константа растворимости γ Генри и величины $\lambda_{0(d)}^* = \lambda_{0(d)}(0, J_{0(d)})$, $\chi_{0(d)}^* = \chi_{0(d)}(0, J_{0(d)})$ и $v_{0(d)}^* = v_{0(d)}(0, J_{0(d)})$ связаны соотношением:

$$\gamma = (2\pi m k_B T)^{-1/2} N_A^{-1} \lambda_0^* / v_0^* \chi_0^*, \quad (8)$$

где N_A – число Авогадро, m – масса диффундирующей частицы.

Решение уравнения (2) имеет вид:

$$c(x, \mathbf{p}) = \exp[\beta U(0, \mathbf{p})] \left\{ \exp[-\beta U(x, \mathbf{p})] c(0, \mathbf{p}) - \frac{J_M}{D} \int_0^x \exp[-\beta(U(x, \mathbf{p}) - U(\xi, \mathbf{p}))] d\xi \right\}. \quad (9)$$

Будем полагать, что действующий на диффундирующие частицы хаотический потенциал $U(x, \mathbf{p})$ зависит только от двумерного радиус-вектора $\mathbf{p}$ в плоскости (y, z) , т.е. одинаков в каждом поперечном сечении x :

$$U(x, \mathbf{p}) = \varphi(\mathbf{p}). \quad (10)$$

В этом случае выражение для стационарного потока J_M ($J_M = (\mathbf{J})_x$ – x -компонента вектора потока $\mathbf{J}$; $(\mathbf{J})_y = (\mathbf{J})_z = 0$) через мембранный слой с учетом условий (3)–(7) имеет вид:

$$J_M = \frac{D}{d} \exp[-\beta\phi(\mathbf{p})][c(0, \mathbf{p}) - c(d, \mathbf{p})], \quad (11)$$

$$c(0, \mathbf{p}) = \frac{1}{\kappa_0} [J_0 - (1 + \alpha_0)J_M], \quad (5a)$$

$$c(d, \mathbf{p}) = \frac{1}{\kappa_d} [J_d + (1 + \alpha_d)J_M]. \quad (6a)$$

Выражение (11), полученное на основе предположения (10), фактически означает, что наибольший вклад в трансмембранный перенос частиц будут формировать области, в которых чисто флуктуационно понижена концентрация отталкивательных центров, препятствующих проникновению диффундирующих частиц в барьерный слой. Тогда общее выражение для трансмембранного потока $\bar{J}_M$, полученное на основе (11), (5a) и (6a), после усреднения по всем положениям примесных рассеивающих центров, можно представить в виде:

$$\bar{J}_M = \frac{D}{d} \langle \exp[-\beta\phi(\mathbf{p})] \rangle \times \left\{ \frac{J_0}{\kappa_0} - \frac{J_d}{\kappa_d} - \left[\frac{1 + \alpha_0}{\kappa_0} + \frac{1 + \alpha_d}{\kappa_d} \right] \bar{J}_M \right\}, \quad (12)$$

где угловые скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по положениям хаотически распределенных рассеивающих центров в барьерном мембранном слое. Наиболее просто процедура усреднения реализуется при пуассоновском распределении центров.

При выборе потенциала мультипольного взаимодействия (1a) [при условии $u_0\beta(a_M/d)^m \gg 1$] получаем [1]:

$$\begin{aligned} \langle \exp[-\beta\phi(\mathbf{p})] \rangle &= \\ &= \prod_{j=1}^N \iiint \frac{d\mathbf{R}_j}{sd} \exp \left[-\beta \sum_{j=1}^N U_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \right] = \\ &= \left\{ \int \frac{d\mathbf{R}_j}{sd} \exp[-\beta U_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)] \right\}^N = \\ &= \left\{ \frac{2\pi}{sd} \int_0^d dx \int_x^{(s/\pi)^{1/2}} d\rho \rho \exp \left[-\beta u_0 \frac{a_M^m}{(\rho^2 + x^2)^{m/2}} \right] \right\}^N \end{aligned} \quad (13)$$

$$= \left[1 - \frac{\pi(\beta u_0)^{2/m} a_M^2}{s} \Gamma \left(1 - \frac{2}{m} \right) \right]^N \xrightarrow{s \rightarrow \infty}$$

$$\rightarrow \exp \left[-\pi C a_M^2 \Gamma \left(1 - \frac{2}{m} \right) (u_0 \beta)^{2/m} d \right] \equiv f_M.$$

Здесь s ($s \rightarrow \infty$) – площадь мембраны, $\Gamma(z)$ – гамма-функция, $C = N/sd$ – объемная концентрация рассеивающих центров.

Для короткодействующего отталкивательного потенциала (1б) [при условии $u_0\beta \exp(-d/a_S) \gg 1$] получаем [1]:

$$\begin{aligned} \langle \exp[-\beta\phi(\mathbf{p})] \rangle &= \\ &= \exp \left[-\pi \left(1 + \frac{2\gamma_E}{\ln(u_0\beta)} \right) C a_S^2 \ln^2(u_0\beta) d \right] \equiv f_S, \end{aligned} \quad (13a)$$

где γ_E – постоянная Эйлера. Окончательное выражение для трансмембранного потока $\bar{J}_M$ (полагая, что $\kappa_{0(d)}$ и $\alpha_{0(d)}$ не зависят от J_M) имеет вид:

$$\bar{J}_M = \left(\frac{J_0}{\kappa_0} - \frac{J_d}{\kappa_d} \right) \left(\frac{1 + \alpha_0}{\kappa_0} + \frac{1 + \alpha_d}{\kappa_d} + \frac{D}{df_Q} \right) \quad (14)$$

(вводим нижний индекс Q {M или S} для f_Q).

В простейшем случае, когда

$$\kappa_0 = \kappa_d \equiv \kappa, \quad \alpha_0 = \alpha_d \equiv \alpha,$$

$$J_0 - J_d = \Delta p [N_A (2\pi m k_B T)^{1/2}]^{-1}$$

(Δp – разность давления газа по обе стороны мембраны), для константы Π газопроницаемости получаем

$$\Pi = d \left\{ N_A (2\pi m k_B T)^{1/2} \left[2(1 + \alpha) + \frac{d\kappa}{Df_Q} \right] \right\}^{-1}. \quad (15)$$

При $2(1 + \alpha) \gg \kappa d (Df_Q)^{-1}$ величина Π определяется исключительно состоянием поверхности мембранного слоя:

$$\Pi = d \{ N_A (2\pi m k_B T)^{1/2} (1 + \alpha) \}^{-1}, \quad (15a)$$

и проходящий через мембрану поток не зависит от толщины d мембраны. При $2(1 + \alpha) \ll \kappa d (Df_Q)^{-1}$ из выражения (15) следует [1]:

$$\Pi = D [N_A (2\pi m k_B T)^{1/2} \kappa]^{-1} f_Q = D \gamma f_Q, \quad (15b)$$

если $\kappa = \kappa^*$, т.е. равно своему равновесному значению. Следует заметить, что при достаточно высоких трансмембранных потоках может выполняться неравенство $\kappa \ll \kappa^*$. В этом случае проходящие потоки могут существенно зависеть от состояния поверхности барьерного мембранного слоя даже при $2(1 + \alpha) \ll \kappa d (Df_Q)^{-1}$.

Смысл теоретических зависимостей $\Pi = \Pi(d)$ состоит в том, что при малых d частица может эффективно проходить через мембранный барьерный слой только в тех областях мембраны, в которых отталкивательные силы ослаблены из-за неизбежно реализующегося при случайном распределении отталкивательных центров флуктуационного понижения их концентрации. При получении зависимостей (14), (15) мы фактически полагали, что в мембранном слое при пуассоновском распределении отталкивательных центров случайно формируются “каналы” проницаемости, нормальные поверхности мембраны. Очевидно, что при учете зависимости хаотического потенциала $U(x, \mathbf{r})$ не только от радиуса-вектора $\mathbf{r}$ в плоскости (y, z) , но и от нормальной координаты x качественно результат не изменится. В этом случае формирующиеся “каналы” проницаемости будут принимать “изогнутую” относительно нормали к поверхности мембраны форму.

Качественно результат должен измениться лишь при сильной коррелированности в расположении отталкивательных центров, когда можно будет считать их распределение по объему мембранного слоя равновесным. Действительно, именно с сильной структурной неравновесностью пуассоновского распределения отталкивательных центров в матрице может быть связана нетривиальная температурная зависимость факторов f_Q , определяющих общее выражение (14) для потока частиц через мембрану. Заметим, что не-больцмановская температурная зависимость (13) при $m = 3$ ранее обсуждалась в [5, 6] при расчете потоков ионов через межфазную границу металл–электролит с адсорбированными на электроде с поверхностной концентрацией $N_s = Cd$ молекулами ПАВ, создающими дипольные поля.

Характер падения величины потоков проходящих через барьерный мембранный слой компонентов с ростом толщины слоя d зависит от параметров потенциала отталкивания для диффундирующих частиц. Поэтому барьерные слои могут характеризоваться аномально высокой избирательностью относительно трансмембранного переноса частиц разной природы. При реализующихся в барьерных слоях нанометровой и субмик-

ронной толщин относительно высоких потоках компонентов разной природы при значениях эффективной растворимости этих компонентов в матрице, много меньших соответствующих равновесных значений (определяемых константами Генри), в большей мере могут проявляться эффекты неравновесности и при переносе через межфазные границы. Последнее обстоятельство позволяет целенаправленно регулировать трансмембранный перенос целевых компонентов путем поверхностного модифицирования барьерных слоев.

Барьерные мембранные структуры нанометровой и субмикронной толщин могут формироваться слоями органической и неорганической природы с использованием электрохимических, плазмохимических, фотохимических методов, золь–гель-технологий, на основе молекулярных лентмюровских пленок из полимеризующихся ПАВ. В любом случае речь идет о качественно новом уровне мембранной технологии, и техническая культура создания таких барьерных структур должна отвечать современным требованиям нанотехнологий (по чистоте материалов, по концентрации аэрозолей в камерах изготовления и т.д.). Создание мембран с барьерными, совершенными по структуре слоями, толщина которых сопоставима или превосходит всего лишь в несколько раз толщину биологических мембран, может изменить мембранные технологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурлацкий С.Ф., Ошанин Г.С., Тимашев С.Ф. // Хим. физика. 1990. Т.9. С. 1283.
2. Gussler E.L., Aris R., Ward J. et al. // J. Membrane Sci. 1988. V. 38. P. 161.
3. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 238 с.
4. Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия, 1986. 288 с.
5. Тимашев С.Ф. // Электрохимия. 1979. Т. 15. № 3. С. 333.
6. Тимашев С.Ф. // Защита металлов. 1980. Т. 16. № 2. С. 176.

СПЕЦИФИКА МОЛЕКУЛЯРНОГО ТРАНСПОРТА В КАНАЛАХ НАНОМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА

© 2008 г. Ю. К. Товбин, А. Б. Рабинович, Р. Я. Тугазаков

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

E-mail: tovbina@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 31.01.2008 г.

Рассмотрена молекулярная теория транспорта индивидуальных веществ и смеси молекул разной формы в узких щелевидных порах, в которых потенциал поверхностных сил создает сильное анизотропное распределение молекул по сечению поры, делающее неприменимым уравнение гидродинамики. Новый микрогидродинамический подход основан на модели решеточного газа, которая учитывает собственный объем молекул и межмолекулярные взаимодействия в квазихимическом приближении. Самосогласованный расчет диссипативных коэффициентов, учитывающий нелокальные свойства флюида, выполнен на основе модели переходного состояния с учетом информации о равновесном распределении адсорбата. Рассмотрены изменения концентраций флюида от газообразного до жидкого состояния и широкий диапазон температур, включая критическую область, что позволяет рассматривать динамику течений пара, жидкости и паро-жидкостных флюидов при наличии капиллярной конденсации. Показано, что при увеличении размера пор полученные уравнения переходят в гидродинамические уравнения переноса для потоков газа или жидкости, сохраняя связь коэффициентов переноса с межмолекулярными потенциалами. Обсуждены численная реализация уравнений микрогидродинамического подхода и возможность его использования.

Стадия транспорта молекул в узких каналах присутствует во всех молекулярных процессах в пористых телах, которые играют важную роль в реализации широкого круга процессов: каталитических, сорбционных, мембранных и т.д. [1–5]. В узких порах поверхностный потенциал стенок оказывает сильное влияние на характер распределения компонентов смеси как по сечению, так и вдоль оси поры. Традиционно допускается, что в узких порах возможны разнообразные режимы течений адсорбата: кнудсеновский поток при большом разрежении газа, вязкий поток в широком диапазоне плотностей, переходный режим в промежуточной области, поверхностный поток при наличии адсорбционной пленки и объемный поток жидкого адсорбата, а также капиллярное течение под действием капиллярных сил, обусловленных различной кривизной менисков с обеих сторон жидкой фазы. В зависимости от плотности флюида и от соотношения между длиной свободного пробега молекул и характерного размера пор преобладает тот или иной механизм течения. Общий поток представляется в виде независимых друг от друга вкладов указанных механизмов. Для описания каждого механизма переноса используются свои молекулярные модели, и области их применимости не перекрываются. Современное состояние строгой кинетической теории [6–10] не позволяет последовательно провести расчеты разных типов течений с единых позиций в широких областях температур и плотностей, по-

этому такие расчеты проводятся отдельно для жидких и газовых фаз.

Балансовые соотношения для потоков массы, импульса и энергии молекул позволяют построить общие уравнения переноса, которые применимы к обеим фазам и отличаются только своими коэффициентами переноса – это хорошо известные уравнения гидро- и аэродинамики: уравнения непрерывности, Навье–Стокса и теплопроводности. Такие модели активно применяются для исследования течения флюида в порах и нахождения проницаемости среды [1–5]. Однако исходные положения стандартных гидродинамических уравнений не применимы к процессам переноса в узких порах из-за наличия резких градиентов плотности и скоростей как по нормали к поверхности пор и каналов, так и вдоль направления течения при капиллярной конденсации.

До настоящего времени дискутируется вопрос о типе уравнений, описывающих динамику транспорта флюидов в порах. При рассмотрении любого малого элемента пор имеется прямая аналогия с транспортом пара или жидкости в каналах заданного сечения, который описывается стандартными уравнениями гидродинамики [2, 3, 11, 12]. Однако при переходе к макроскопической системе пор в целом процессы транспорта молекул описывают диффузионными уравнениями, связывающими поток массы с общим перепадом давления (химического потенциала) по обе стороны твердого тела [2–5]. Поэтому при исследовании

движения мениска в порах одни исследователи применяют диффузионные уравнения [13], тогда как другие используют гидродинамические уравнения [14]. Проблема усложняется необходимостью иметь единую систему уравнений, описывающую течения как плотных газов, так и жидкостей.

С целью описания молекулярных потоков флюида было предложено [15–18] использовать простейшую молекулярную модель – модель решеточного газа (МРГ) [19, 20], которая учитывает собственный объем молекул и межмолекулярные взаимодействия, ответственные за указанные неоднородности распределения молекул в узких порах. Это позволяло сохранить специфику распределения молекул в узких порах в разных динамических режимах и сделать новый подход практически реализуемым. Ранее МРГ успешно применялась для расчета термодинамических характеристик жидких и паровых систем [21] и границ раздела фаз [22, 23], а также для кинетики поверхностных процессов в системе газ–твердое тело и процессов диффузии на поверхностях [19, 24] и в объемах твердых тел [25]. Результаты ее применения для расчета равновесных характеристик пористых систем хорошо согласуются с результатами расчетов, полученными с помощью практически точных методов Монте–Карло и молекулярной динамики [26, 27].

Процедура построения кинетических уравнений в МРГ отражает, что в конденсированных фазах главную роль играют межчастичные взаимодействия, а вклад поступательного движения относительно невелик. Процессы переноса частиц в пространстве в этих условиях удобно описывать с помощью основного кинетического уравнения (Master Equation) относительно полной функции распределения, для которого заданы вероятности перемещений молекул из одного узла в другой, удовлетворяющие принципу детального равновесия [19, 24]. Элементарный процесс перескока частицы в соседние свободные узлы (вакансии) описывается моделью, обобщающей модель переходного состояния Эйринга [28], которая трактует перескок молекулы как активационный процесс преодоления барьера, создаваемого соседними молекулами. Вероятностное описание перескоков предполагает наличие некоторого термостата, окружающего молекулу, который передает молекуле импульс и энергию для ее движения. Такое описание соответствует процессам миграции частиц на поверхностях и в объемах твердых тел, атомы которых неподвижны в пространстве и представляют собой реальный термостат для движущихся частиц, но для потоков газовых и жидких фаз необходимо согласовать движение термостата с вероятностями перескоков молекул.

Модель решеточного газа

МРГ отражает дискретное распределение молекул в пространстве. Объем поры V делится на ячейки (узлы), размеры которых порядка объема частицы $v_0 = \lambda^3$; $V = Nv_0$, где λ – постоянная решетки, N – число ячеек системы. Каждая ячейка имеет z соседей. В ячейке может находиться только одна частица. Ячейка считается занятой, если центр массы молекулы находится внутри ячейки, и свободной, если центр масс находится вне ячейки. Состояние занятости ячейки с номером f ($1 \leq f \leq N$) задается индексом i : молекула сорта i в $(s-1)$ -компонентой смеси или вакансии ($i = v$, которая считается компонентом s решеточной системы). Обычно концентрация $c_i = N_i/V$ выражается в числах молекул N_i в единице объема (например, в 1 см^3). В модели решеточного газа концентрация флюида характеризуется величиной $\theta_i = N_i/N$, которая представляет собой долю частиц в некотором рассматриваемом объеме флюида по отношению к числу плотно упакованных частиц N в том же объеме. Тогда $\theta_i = c_i v_0$. Полная степень заполнения системы всеми молекулами определяется как $\theta = \sum_i \theta_i$.

Локальную плотность частиц i в узле с номером f будем обозначать θ_f^i , а локальную температуру – T_f . Величина θ_f^i характеризует локальную долю занятых узлов, а величина θ_f^v – локальную долю свободных узлов (условие нормировки θ_f^i записывается как $\sum_i \theta_f^i + \theta_f^v = 1$). Отметим, что локальные средние величины θ_f^i , как и все другие средние, определяются в каждый момент времени по ансамблю идентичных решеток (а не усреднением по некоторому выделенному макрообъему системы) [19]. Макроскопическая плотность флюида θ в распределенной системе N ячеек определяется через локальные плотности как $\theta = \sum_{f=1}^N \theta_f^i / N$.

Чтобы учесть движение термостата в МРГ, процедура построения кинетических уравнений “стартует” с уравнения Лиувилля [7–10] для полной временной функции распределения $\theta(\{i, f, \mathbf{v}_f^i\}, t)$, которая характеризует вероятность нахождения частицы сорта i в ячейке с номером f , $1 \leq f \leq N$ (полный список ячеек обозначен фигурными скобками $\{\}$), имеющей вектор скорости $\mathbf{v}_f^i$, t – время. Процедуру редуцирования уравнения Лиувилля после того, как пространство поры разбивается на ячейки, как это обычно делается в МРГ [19], можно представить в виде четырех этапов.

Первый этап. Полная функция распределения расщепляется через всю совокупность локальных

унарных и парных функций распределения, определенную для всех ячеек системы:

$$\theta(\{i, f, \mathbf{v}_f^i\}, t) = \prod_{f=1}^N \theta_f^i(\mathbf{v}_f^i, t) \prod_{g \in z_f} \{\xi_{fg}^{ij}(\mathbf{v}_f^i, \mathbf{v}_g^j, t)\}^{1/2},$$

где показатель $1/2$ учитывает, что пары ячеек перечисляются дважды; индекс g пробегает всех z соседей узла f ; $\xi_{fg}^{ij}(\mathbf{v}_f^i, \mathbf{v}_g^j, t)$ – парная корреляционная функция (ниже аргумент времени t будем опускать)

$$\xi_{fg}^{ij}(\mathbf{v}_f^i, \mathbf{v}_g^j, t) = \theta_{fg}^{ij}(\mathbf{v}_f^i, \mathbf{v}_g^j, t) / [\theta_f^i(\mathbf{v}_f^i, t) \theta_g^j(\mathbf{v}_g^j, t)].$$

Используемые здесь локальные функции распределения в пространстве отличаются от обычных функций распределения своей нормировкой на локальный объем ячейки (а не на объем всей системы в целом). Они не определены вне рассматриваемых ячеек. Граничные условия в пространстве скоростей совпадают с обычными условиями, налагаемыми в континуальной кинетической теории газов и жидкостей: эти функции обращаются в нуль при устремлении модуля скорости к бесконечности.

Второй этап. Для локальных унарных функций распределений $\theta_f^i(\mathbf{v}_f^i, t)$, описывающих состояние занятости узлов решетки, записываются уравнения сохранения свойства S (массы, импульса и энергии) в каждой ячейке:

$$\begin{aligned} \partial \langle \theta_f^i S \rangle / \partial t + \sum_{j=1}^3 \{ \Delta \langle \theta_f^i \mathbf{v}_{fj}^i S \rangle / \Delta q_{fj} - \\ - \theta_f^i \langle \mathbf{v}_{fj}^i \Delta S / \Delta q_{fj} \rangle - \theta_f^i \langle F_i(f) \rangle_j \partial S / \partial \mathbf{v}_{fj}^i / m_i - \\ - \theta_f^i \langle S \Delta F_i(f) \rangle_j / \partial \mathbf{v}_{fj}^i / m_i \} = 0, \end{aligned} \quad (1)$$

здесь индекс $j = 1-3$ относится к векторам, направленным по осям x, y, z от ячейки f ; $\mathbf{v}_{fj}^i$ – компонента j вектора скорости $\mathbf{v}_f^i$ молекулы сорта i в ячейке f . Ноль в правой части (1) есть следствие выполнения сохранения свойства S при столкновениях молекул [7–10] (для вакансии $\mathbf{v}_f^v = 0$, и для упрощения записи опущены аргументы скоростей в унарных функциях).

Третий этап. Для локальных парных функций распределения $\theta_{fg}^{ij}(\mathbf{v}_f^i, \mathbf{v}_g^j, t)$, $1 \leq f, g \leq N$, строятся локальные уравнения сохранения свойства S , относящегося к двум ячейкам f и g . В этом случае получаем аналог уравнения непрерывности для потока пар молекул:

$$\partial \theta_{fg}^{ij} / \partial t + J_{fg}^{ij} = I_{fg}^{ij},$$

$$I_{fg}^{ij} = \sum_{h \in z_f^*} \{ U_{hfg}^{(iv)j} - U_{hfg}^{(vi)j} \} - \sum_{h \in z_g^*} \{ U_{fgh}^{i(jv)} - U_{fgh}^{i(vj)} \}, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} J_{fg}^{ij} = \sum_{k=1-3} \{ (u_i^k(f) + u_j^k(g)) \Delta \theta_{fg}^{ij} / \Delta q_{fk} + \\ + \theta_{fg}^{ij} \Delta u_i^k(f) / \Delta q_{fk} \} + \{ g \}, \end{aligned} \quad (3)$$

где сумма по k построена относительно вкладов от переменных ячейки f , $\{g\}$ означает такую же сумму, построенную относительно ячейки g (она получается заменой индексов f и i на g и j); $u_i^k(f)$ – компонента k локальной гидродинамической скорости молекулы i в ячейке f . Здесь функции $U_{hfg}^{(vi)j}$ имеют вид $U_{hfg}^{(vi)j} = U_{hf}^{vi} \Psi_{hfg}^{ij}$, U_{hf}^{vi} – тепловая скорость молекул сорта i , перемещающихся из узла f в свободный узел h , функция Ψ_{hfg}^{ij} описывает влияние соседней молекулы j на этот процесс (все функции определены ниже). Формула (2) явным образом учитывает, что имеется быстрый релаксационный механизм изменения парной функции распределения за счет теплового движения молекул (вклады I_{fg}^{ij}) и медленный механизм за счет молекулярных потоков (движение термостата) – вклады J_{fg}^{ij} , определяемые выражением (3). Здесь принято, что отсутствуют корреляции между средними локальными скоростями $u_i(f)$ и $u_j(g)$ в соседних ячейках. Уравнения (2) и (3) эквивалентны уравнению Смолуховского [10, 29]: I_{fg}^{ij} – дискретная форма записи в МРГ усредненного по импульсам интеграла столкновения молекул смеси в уравнении Фоккера–Планка (последнее получается в рамках строго кинетического подхода к плотным жидкостям [10, 29]). Напомним, что в плотных жидкостях, в отличие от разреженного газа, неравновесный поток импульса и энергии зависит от координат молекул, а не от их распределения по импульсам.

В плотных фазах молекулярные потоки малы по отношению к средним тепловым скоростям движения молекул, поэтому представим парную функцию как $\theta_{fg}^{ij} = \theta_{fg}^{*ij} [1 + \delta_{fg}^{ij}]$, где звездочка означает принадлежность парной функции к равновесному распределению, а ее отсутствие – к неравновесному, δ_{fg}^{ij} – искомая поправка к равновесному распределению, которая определяется из условия равенства нулю первой производной по времени от парной функции, согласно иерархии времен установления равновесного состояния для

унарной и парной функций распределения [30]. После разложения по малому параметру выписанных выше уравнений получается следующее решение:

$$\delta_{fg}^{ij} = -J_{fg}^{ij}/kU_{hfg}^{(vi)j}, \quad (4)$$

где значение k зависит от структуры решетки. Отметим, что простота формулы (4) обусловлена использованием одношагового по времени приближения. При более точном рассмотрении (по аналогии с работой [25]) необходимо решить линейную систему уравнений относительно полной совокупности всех неизвестных поправок δ_{fg}^{ij} , однако указанная структура отношений скоростей сохраняется. Нормировочные соотношения для парных функций распределения имеют свой обычный вид: $\sum_{j=1}^s \theta_{fg}^{ij} = \theta_f^i$.

Четвертый этап. На основе молекулярных моделей строятся диссипативные коэффициенты, описывающие перенос свойства S [15–18]. Знание локальных унарных и парных функций распределений позволяет определить среднюю скорость молекул, а через нее выражаются все диссипативные коэффициенты. Чтобы тепловое движение молекул в МРГ было согласовано с движением термостата и с определением коэффициента взаимной диффузии, введенным для газовой фазы [6–10], необходимо было явным образом выделить поступательное движение молекулы i в направлении молекулы j при их столкновении с передачей импульса (который протекает на ρ -шкале) [31–33]. Остальные движения соседних молекул системы и учет их латеральных взаимодействий описываются усредненно традиционным способом в МРГ (на уровне λ -шкалы). На рис. 1 дана схема смещения молекулы из узла f в соседний свободный узел g (здесь $\chi = 1$, в общем случае смещение молекул может быть на расстояние $\chi > 1$). Молекулы на всех соседних узлах влияют на вероятность перескока молекулы i из узла f в вакантный узел g посредством латеральных взаимодействий.

Тепловая скорость перескока молекулы i из ячейки f в свободную ячейку g на расстояние χ описывается выражением:

$$U_{\xi fg}^{iv}(\chi) = \sum_{j=1}^{s-1} U_{\xi fg}^{(j)iv}(\chi),$$

$$U_{\xi fg}^{(j)iv}(\chi) = k_{\xi fg}^{(j)iv}(\chi) V_{\xi fg}^{(j)iv}(\chi), \quad (5)$$

$$V_{\xi fg}^{(j)iv}(\chi) = \theta_{fg}^{iv}(\chi) \langle t_{f\xi}^{ij} \rangle \Lambda_{\xi fg}^{iv}(\chi),$$

где индекс ξ относится к соседнему узлу на ρ -шкале относительно узла f , в котором находится соседняя молекула j , определяющая импульс и направление перескока молекулы i из узла f в сво-

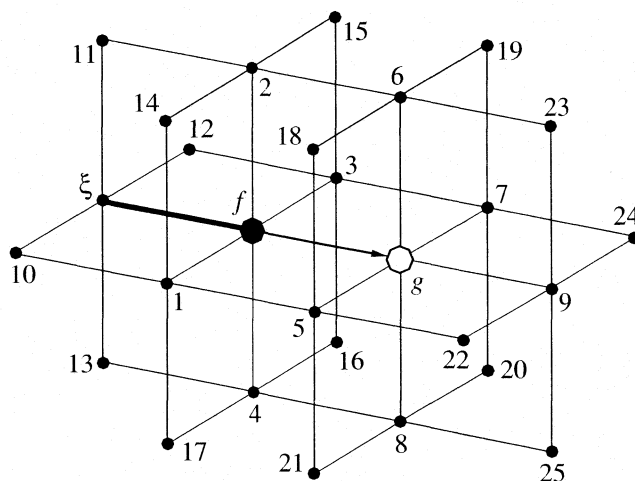


Рис. 1. Схема смещения молекулы из узла f в соседний свободный узел g . Показаны узлы двух единичных координационных сфер вокруг центральных узлов fg на решетке с числом ближайших соседей $z = 6$. Узлы с номерами 1–9 и узел ξ относятся к первой координационной сфере. Столкновение происходит между частицами в узлах f и ξ .

бодный узел g . Узел ξ находится на одной прямой с узлами f и g , но по другую сторону от узла f , и расстояние до него превышает постоянную решетки используемой структуры на λ -шкале; $k_{\xi fg}^{(j)iv}(\chi) = (2\pi\mu_{ij}\beta)^{-1/2} \exp[-\beta E_{fg}^{iv}(\chi)]/\chi$ – константа скорости перескока, где μ_{ij} – приведенная масса сталкивающихся молекул i и j ; $E_{fg}^{iv}(\chi)$ – энергия активации перескока на расстояние χ в поле действия потенциала стенок поры. Для процесса десорбции, в котором направление движения нормально к плоскости стенки и импульс молекула получает от атомов стенки (узел ξ относится к стенке поры), константа скорости содержит приведенную массу μ_{iw} , где индекс w относится к атому (или группе атомов) стенки поверхности.

Концентрационная зависимость скорости миграции молекулы выражается множителем $V_{\xi fg}^{(j)iv}(\chi)$. В нем учитываются три фактора: 1) $\theta_{fg}^{iv}(\chi)$ – вероятность реализации свободной траектории от ячейки f до ячейки g длиной χ (чтобы не было блокировки траектории другими молекулами); 2) $\Lambda_{\xi fg}^i(\chi)$ – влияние латеральных взаимодействий соседних молекул, находящихся вокруг данной траектории, на вероятность перескока вдоль нее; 3) $\langle t_{f\xi}^{ij} \rangle$ – вероятность нахождения соседней частицы j в узле ξ на одной прямой с узлами f и g (на ρ -шкале); она выражается как

$$\langle t_{f\xi}^{ij} \rangle = t_{f\xi}^{ij}(\rho) \exp[\beta \delta \epsilon_{f\xi}^{ij}(1.5\rho)]/\theta_{\xi}, \quad (6)$$

где $t_{f\xi}^{ij}(\rho) = \theta_{f\xi}^{ij}(\rho)/\theta_f^i$; $\delta\varepsilon_{fh}^{ij}(r) = \varepsilon_{fh}^{*ij}(r) - \varepsilon_{fh}^{ij}(r)$, $\varepsilon_{fh}^{*ij}(r)$ – параметр взаимодействия активированного комплекса миграции молекулы i из узла f с соседней молекулой j , находящейся в основном состоянии в узле h на расстоянии r , $r \leq R$. Коэффициент 1.5 в аргументе энергетических параметров $r = 1.5\rho$ означает координату седловой точки относительно узла ξ . Для идеального газа величины $\rho > R$ и $\langle t_{f\xi}^{ij} \rangle = x_i$.

Функция $\theta_{fg}^{iv}(\chi)$ строится через вероятности реализации последовательности свободных ячеек $g(1)$, $g(2)$ и т.д. до ячейки $g \equiv g(\chi)$, формирующих данную траекторию: $\theta_{fg}^{iv}(\chi) = \theta_{fg(1)}^{iv}(1) \prod_{\psi} t_{\psi\psi+1}^{vv}(1)$. Функция $t_{\psi\psi+1}^{vv}(1)$ – вероятность нахождения вакансии в узле ψ с соседней вакансией в узле $\psi + 1$. Число сомножителей по ψ равно $(\chi - 1)$.

Функция $\Lambda_{\xi fg}^{iv}(\chi)$ в квазихимическом приближении выражается как

$$\Lambda_{\xi fg}^{iv}(\chi) = \prod_{r=1}^R \prod_{\omega_r=1}^{\pi_r} \prod_{h \in m^*(\omega_r)} \sum_k^v t_{fgh}^{ivk}(\omega_r) E_{fgh}^{ivk}(\omega_r),$$

$$t_{fgh}^{ivk}(\omega_r) = \frac{\theta_{fh}^{ik}(r_1) \theta_{gh}^{vk}(r_2)}{\theta_f^i \theta_g^v \theta_h^k}, \quad (7)$$

$$E_{fgh}^{ivk}(\omega_r) = \exp\{\beta[\delta\varepsilon_{fh}^{ik}(r_1) + \delta\varepsilon_{gh}^{vk}(r_2)]\}.$$

Заданному расстоянию перескока χ отвечает расстояние от узла h до узла f , равное r_1 , а до узла $g - r_2$. Узлы h принадлежат множеству $m(\omega_r)$ с фиксированными значениями расстояния r и ориентации ω_r . Ориентация ω_r характеризует положение узла h через значения угла, образованного линией, соединяющей пару “центральных” узлов fg , и линией, соединяющей узел h с серединой отрезка линии fg . Множество $m(\omega_r)$ включает узлы, находящиеся на расстоянии r от одного из двух центральных узлов f и g , $m^*(\omega_r) = m(\omega_r) - 1$, что предполагает отсутствие в правой части (7) сомножителя при $h = \xi$. Для больших χ аналогичное сокращение сомножителей в формуле (7) имеет место вследствие уменьшения вклада латеральных взаимодействий при $r \leq R$.

Функция Ψ_{hfg}^{ij} в формуле (3) определяется как

$$\Psi_{hfg}^{ij} =$$

$$= t_{hfg}^{ivj}(\omega_r) \exp(\beta \varepsilon_{hfg}^{*ivj}(\omega_r)) / \sum_{j=1}^v t_{fgh}^{ivj}(\omega_r) E_{fgh}^{ivj}(\omega_r). \quad (8)$$

Уравнения (2)–(4), наряду с выражениями (5)–(8) для $U_{hfg}^{(vi)j}$, составляют замкнутые системы уравнений относительно неравновесных парных функций распределений.

В области малых заполнений, отвечающих объему газовой фазы, отсутствуют латеральные взаимодействия, и формула (5) запишется в виде:

$$U_{\xi fg}^{iv}(\chi) = \sum_{j=1}^{s-1} K_{\xi fg}^{(j)iv}(\chi) x_j \theta_f (1 - \theta_g)^x.$$

Для разреженного газа $\chi \rightarrow \infty$ и с учетом связи между скоростью перескока и тепловой скоростью в виде $w_{fg}^i = \chi U_{\xi fg}^{iv}(\chi) / \theta_f^i$ получим, что средняя относительная скорость w_{fg}^i компонента i перепишется следующим образом: $w_{fg}^i = \sum_{j=1}^{s-1} w_{i(j)} x_j$, что согласуется со строгой кинетической теорией [6–10].

Коэффициенты переноса метки. Простейшей характеристикой переноса молекул в смесях является локальный коэффициент переноса массы отдельного компонента, характеризующий перераспределение или тепловое движение молекул i , $1 \leq i \leq (s-1)$, между соседними узлами f и g , находящимися в соседних плоскостях на расстоянии χ в равновесных условиях. Для “меченой” молекулы сорта i выражение локального парциального коэффициента переноса метки имеет вид [33]:

$$D_{\xi fg}^{*i}(\chi) = z_{fg}^{*i}(\chi) \chi^2 U_{\xi fg}^{iv}(\chi) / \theta_f^i, \quad (9)$$

где $z_{fg}^{*i}(\chi)$ – число возможных перескоков в соседние узлы g на расстояние χ для каждой ячейки f . Коэффициент переноса метки всех компонентов существенным образом зависит от локальных распределений компонентов смеси по сечению поры и от направления рассматриваемого движения. Он также зависит от полной локальной плотности системы и межмолекулярных взаимодействий.

Средний коэффициент переноса метки характеризует движение меток вдоль оси поры [33]. Для щелевидной поры имеет место следующее выражение для среднего коэффициента переноса метки i , получающееся усреднением по всем узлам, находящимся в сечении поры:

$$D_i^* = \sum_{\chi} \chi^2 \sum_{f=1}^t F_f \sum_{g=1}^t \frac{z_{fg}^{*i}(\chi) U_{\xi fg}^{iv}(\chi) d\theta_f^i}{\theta_f^i} \frac{d\theta_f^i}{d\theta_i^*}, \quad (10)$$

где $z_{fg}^{*i}(\chi)$ – число связей, по которым происходят перескоки на расстояние χ из узла f в соседние узлы в слое g , $d\theta_f^i / d\theta_i^* = d\theta_f^i / d\theta_i$.

На рис. 2 показаны локальные концентрационные зависимости коэффициентов переноса метки, а также средние значения парциальных коэффици-

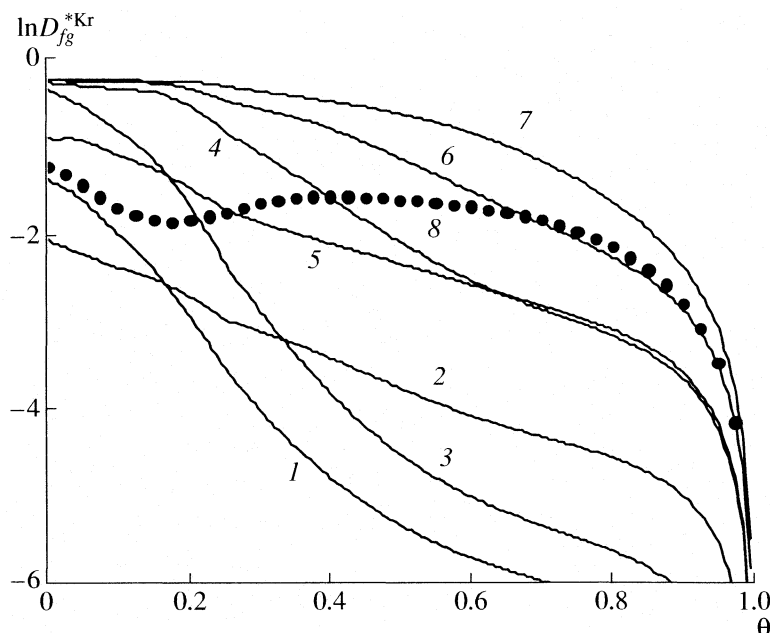


Рис. 2. Локальные концентрационные зависимости коэффициентов переноса D_{fg}^{*Kr} метки атомов криптона (1–7) и среднее значение коэффициента переноса метки Кг по сечению поры D_{Kr}^{*} (8) в бинарной смеси Аг – Кг эквимольного состава: $fg = 11$ (1), 12 (2), 21 (3), 22 (4), 23 (5), 33 (6), 55 (7). Ширина углеродной поры $H = 10$ монослоев, $Q_1 = 9.24\epsilon_{AgAg}$, $T = 1.5T_{Ag}(crit)$, $R = 1$, $\alpha = \epsilon_{ij}^*/\epsilon_{ij} = 0.55$, $\alpha_{11} = E_{11}^{iv}(1)/Q_1^i = 1/3$ (данная величина α_{11} отвечает относительно малой высоте активационного барьера поверхностных перескоков).

циентов переноса метки для атомов криптона. Кривые 1–7 последовательно нумеруют концентрационные кривые, относящиеся ко всем парам узлов fg , где $g = f, f \pm 1$. Движение смеси происходит внутри слоя f при $g = f$ и по нормали к поверхности щелевидной поры углерода при $g = f \pm 1$. Для $g = f + 1$ движение осуществляется к центру поры, что для притягивающего потенциала стенки отвечает уменьшению энергии связи со стенкой с ростом номера слоя. Такое движение связано с преодолением активационного барьера потенциала стенки ($Q_f^i - Q_{f-1}^i$). Наоборот, для $g = f - 1$ движение не связано с преодолением активационного барьера молекулы i в соседних слоях. Локальные коэффициенты сильно зависят от расстояния до стенки поры и направления миграции. Парциальные коэффициенты переноса метки уменьшаются по мере заполнения центров каждого типа. С ростом давления в первую очередь уменьшаются локальные коэффициенты, относящиеся к поверхностному монослою, а в последнюю очередь – к центральной области. Средние величины коэффициентов переноса метки (кривые 8) меняются немонотонно. Они имеют максимум в области заполнения поверхностного монослоя, а когда он практически заполнен, начинается заполнение второго монослоя. В этой ситуации миграция во

втором монослое происходит достаточно быстро. По мере заполнения объема пор доля свободных узлов уменьшается и все коэффициенты переноса метки убывают.

Коэффициент взаимной диффузии. Локальный коэффициент взаимной диффузии в бинарной смеси при фиксированных значениях давления и температуры определяется как [32, 33]

$$D_{\xi fg}^{1,2}(\chi) = x_2[D_{\xi fg}^{11}(\chi) - D_{\xi fg}^{12}(\chi)] + x_1[D_{\xi fg}^{22}(\chi) - D_{\xi fg}^{21}(\chi)], \quad (11)$$

где

$$D_{\xi fg}^{ik}(\chi) = \sum_{j=1}^{s-1} z_{fg}^*(\chi) \chi^2 U_{\xi fg}^{(j)iv}(\chi) \frac{d}{dx_k} \times \ln \{ Y_{fg}^i(\chi) Y_{fg}^{ij}(\rho) a_f^{i*} p_i \} / (\theta_f v_0), \quad (12)$$

$$Y_{fg}^i(\chi) = \theta_{fg}^{vv}(\chi) / [t_{fg}^{iv}(\chi) t_{gf}^{iv}(\chi)],$$

$$Y_{fg\xi}^{ij}(\rho) = \langle t_{fg\xi}^{ij}(\rho) \rangle / S_{fg\xi}^i(\rho).$$

Здесь a_f^{i*} представляет собой независимую от плотности часть локальной константы Генри [32, 33], используемой при расчете равновесного распределения молекул. Эти уравнения многократно

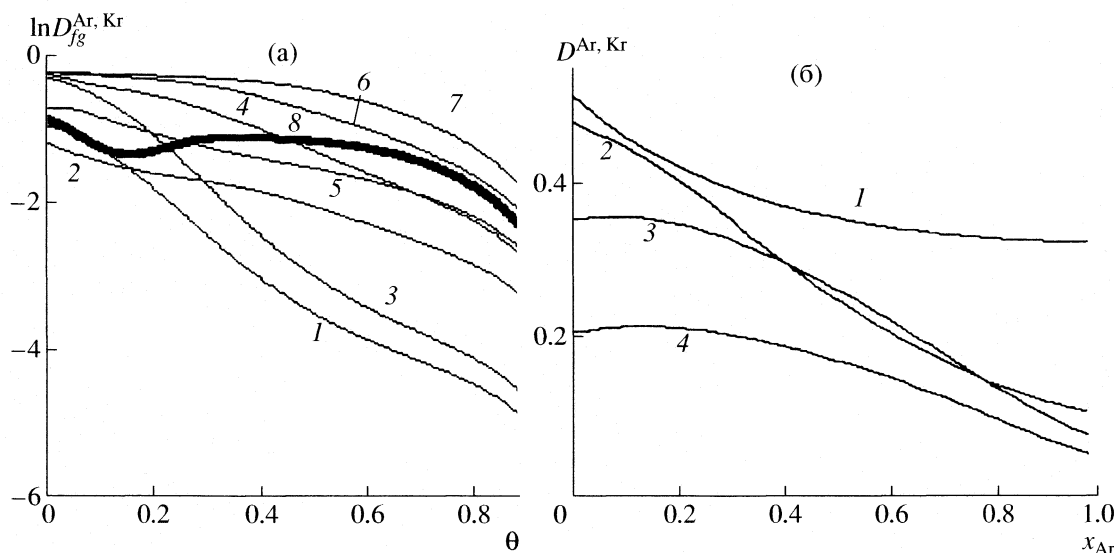


Рис. 3. Зависимости коэффициента взаимной диффузии $D^{Ar, Kr}$ от степени заполнения поры θ (а) и состава бинарной смеси (б). Молекулярные параметры системы Ar–Kr – как для рис. 2. а – Локальные коэффициенты $D_{fg}^{Ar, Kr}$ (1–7) и среднее по сечению щелевидной поры $D^{1,2}$ (8) значения коэффициента взаимной диффузии как функции от полной степени заполнения поры θ . (б) – Зависимости $D^{Ar, Kr}$ от состава бинарной смеси Ar–Kr (мольной доли x_{Ar}) для $\theta = 0.005$ (1), 0.25 (2), 0.50 (3), 0.75 (4).

описаны в литературе [15–19, 24, 32, 33] и здесь не дублируются. Для макроскопических расстояний $Y_{fg}^i(\chi) = 1$, и формула (12) для средних коэффициентов переноса массы молекул i при изменении мольных долей x_j переходит в известное выражение [24, 25], связывающее коэффициент переноса массы с градиентом химического потенциала компонента i .

Усредненный по сечению поры коэффициент взаимной диффузии рассчитывается по формуле, аналогичной формуле (10) [32, 33]:

$$D_{1,2} = \sum_{\chi} \sum_{q=1}^t F_q \sum_{p=1}^t D_{\xi qp}^{1,2}(\chi). \quad (13)$$

На рис. 3 показаны концентрационные зависимости коэффициента взаимной диффузии для бинарной смеси Ar – Kr в щелевидных порах углерода [34]. Общий вид кривых на рис. 3а во многом близок рассмотренным выше концентрационным зависимостям коэффициентов переноса метки на рис. 2. Сохраняется та же резкая анизотропия по отношению к направлению движения локального переноса и от расстояния от стенки. Однако количественные отличия достаточно заметны. На рис. 3б приведена концентрационная зависимость среднего коэффициента взаимной диффузии при разных мольных составах смеси в щелевидной поре шириной 10 монослоев. В отличие от коэффициента переноса метки среднее значение коэффициента взаимной диффузии слабо зависит от

мольной доли компонентов бинарной смеси. В этом – хорошо известная аналогия с поведением коэффициента взаимной диффузии в газах [8–10].

Коэффициент сдвиговой вязкости. Выражение для локального коэффициента вязкости η_{fg} при сдвиге смеси молекул соизмеримого размера сферической формы в ячейке g относительно ячейки f (здесь $\chi = 1$, поэтому этот индекс опущен) имеет вид [33]

$$\eta_{fg} = \left[\sum_{i=1}^{s-1} x_f^i (\eta_{fg}^i)^{-1} \right]^{-1}, \quad \eta_{fg}^i = \theta_f^i / U_{\xi fg}^{iv}, \quad (14)$$

$$x_f^i = \theta_f^i / \theta_f, \quad \theta_f = \sum_{i=1}^{s-1} \theta_f^i,$$

где x_f^i – мольная доля компонента i в узле f , θ_f – полное заполнение узла f , выражение для $U_{\xi fg}^{iv}(\chi = 1)$ определено в (5).

На рис. 4 показаны концентрационные зависимости компонентов тензора сдвиговой вязкости в щелевидной поре шириной 10 монослоев при равном соотношении аргона и криптона. Расчет коэффициентов вязкости проводили при тех же молекулярных параметрах, которые использовались при оценке коэффициентов диффузии. Как и выше, все начальные значения локальных коэффициентов сдвиговой вязкости определяются поверхностным потенциалом стенки. Движение

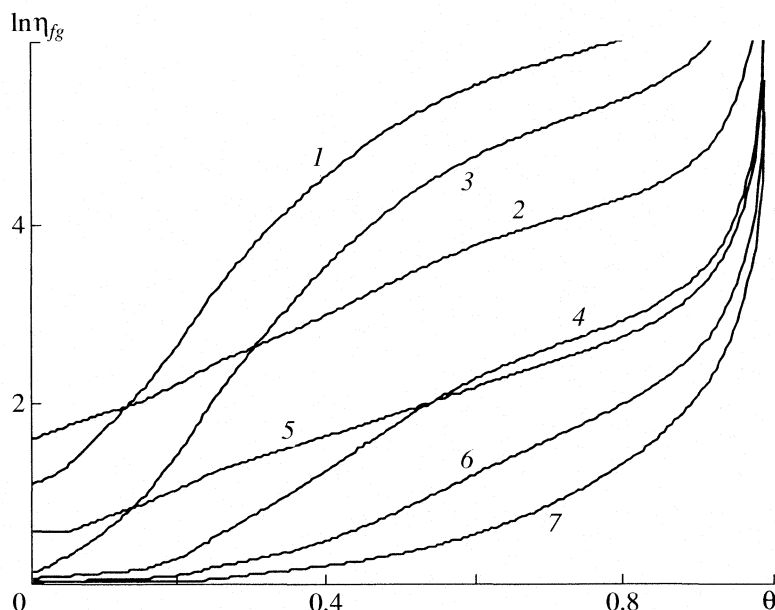


Рис. 4. Компоненты тензора сдвиговой вязкости смеси аргона и криптона в щелевидной поре для направлений, задаваемых парами узлов $fg = 11$ (1), 12 (2), 21 (3), 22 (4), 23 (5), 33 (6), 55 (7). Молекулярные параметры – как на рис. 2.

вдоль поверхностного слоя связано с преодолением поверхностного потенциального барьера, который меньше величины “десорбции” ($Q_2^i - Q_1^i$), поэтому $\eta_{11}(0) < \eta_{12}(0)$. Величина $\eta_{12}(0)$ наибольшая, так как связана с максимальным изменением поверхностного потенциала стенки. Этот же потенциал определяет соотношения $\eta_{ff}(0) < \eta_{f,f+1}(0)$ в области его действия. По мере увеличения заполнения поры сначала заполняется первый слой, и этим определяется быстрое увеличение значений $\eta_{11}(\theta)$, которые превосходят $\eta_{12}(\theta)$ при заполнениях следующих монослоев (блокируются узлы второго монослоя и увеличивается эффект притяжения окружающих молекул).

Стержнеобразные молекулы. Стержнеобразная молекула длины L занимает подряд L узлов, и ее объем равен Lv_0 [34–36]. В единицах λ_c измеряются все линейные размеры компонентов смеси. В случае смеси из m компонентов для каждого компонента k ($1 \leq k \leq m$) молекула имеет длину L_k и занимает объем $L_k v_0$, а ее полная “поверхность” состоит из $\Pi_k = (z - 2)L_k + 2$ единичных контактов.

Стержнеобразные молекулы могут быть по-разному ориентированы в пространстве. Обозначим символом s_k число возможных ориентаций молекулы k -го компонента [37, 38], а номер ее конкретной ориентации обозначим индексом λ , $1 \leq \lambda \leq s_k$. Для симметричных стержней $s_k = z/2$, а для несимметричных стержней $s_k = z$. Молекуле k в ориентации λ соответствует мультииндекс (k, λ) . Мультииндексы могут быть естественным образом перенумерованы, и каждому из них присвоен

номер i , который будем называть сортом частицы. Будем в дальнейшем говорить о частице сорта i , понимая под этим, что известны ее номер k , как компонента системы и ориентация λ . Число всех различно ориентированных стержней равно $\Phi = \sum_{k=1}^m s_k$. Свободный узел v принимается за частицу сорта $(\Phi + 1)$, $L_{\Phi+1} = 1$, $\Pi_v = z$. Обозначим через Π_i^w “поверхность” молекулы сорта i за исключением грани, контактирующей со стенкой поры. Запишем ее в виде $\Pi_i^w = \Pi_i - S_{fr}$, где $S_{fr} = 0$, если молекула не касается стенок поры, $S_{fr} = 1$, если она касается стенки поры торцом, и $S_{fr} = L_i$, если молекула касается стенки поры своей боковой поверхностью.

Межмолекулярное взаимодействие будем описывать энергетическим параметром ϵ_{ij}^{kn} , характеризующим взаимодействие между k и n контактными участками соседних молекул i и j , $1 \leq k \leq \Pi_i$, $1 \leq n \leq \Pi_j$. Взаимодействовать могут только такие пары контактов, которые направлены навстречу друг другу. Притяжению контактов отвечает положительное значение параметра ϵ_{ij}^{kn} . При взаимодействии с вакансией этот параметр равен нулю. Данное приближение использовалось ранее для расчета равновесных характеристик в объемных фазах и на границе раздела жидкость–пар [39, 40]. Молекулы с разной пространственной ориентацией по-разному взаимодействуют со стенками поры, поэтому при их описании теория адсорбции однокомпонентных молекул по своему

характеру аналогична теории многокомпонентной смеси. Уравнения равновесного распределения молекул в поре построены в работе [41]. При малых плотностях система уравнений имеет изотропное решение с равновероятными ориентациями молекул $\omega^x = \omega^y = \omega^z$ и $\omega^i = \omega/3$, аналогичное решению, найденному для сферических молекул. Однако по мере увеличения плотности при достаточно больших значениях параметров L и/или ϵ появляются дополнительные решения алгебраической системы уравнений, которые отвечают упорядоченным распределениям молекул, когда их изотропное распределение становится неустойчивым. Минимуму энергии Гельмгольца отвечает переход в новое фазовое состояние с упорядочением молекул вдоль одной из осей x, y, z .

Элементарные движения стержней связаны либо со смещением центра масс, либо с вращением относительно центра масс [41]. Считается, что смещение центра масс стержня i без изменения его ориентации λ_i приводит к поступательным движениям (перескокам) между соседними ячейками f и g . Разреженным газам соответствует плотность $\theta \leq 10^{-3}$, при которой длина свободного пробега молекулы во много раз превышает ширину пор. В жидкой фазе длина свободного пробега соизмерима с размером молекулы. Чтобы одновременно описать свойства разреженной газовой и плотной жидкой фаз, в МРГ вместо концепции о длине свободного пробега молекул вводится понятие вероятности миграции или скорости перескока U_{fg}^{iv} частицы i из узла f на расстояние χ в свободный узел g , которое может быть применено во всем диапазоне плотностей θ от 10^{-4} до 1 [19, 24].

Процессы переориентации частицы i протекают по-разному при ее вращении относительно центра инерции и относительно стенки поры. В первом случае вращения можно рассматривать независимо от поступательного движения стержня, если начало отсчета движущейся системы координат совпадает с центром инерции стержня. Во втором случае оба типа движения взаимосвязаны.

Расчет скоростей элементарных движений производим в рамках теории переходного состояния для неидеальных систем. Выражение для скорости вращательных движений было получено [41] с использованием идеи теории переходного состояния о том, что число активированных комплексов (АК) в единице объема θ^* определяет скорость элементарного процесса $U = \theta^* v$, где v – частота пересечения активационного барьера (с^{-1}). Величина v для вращательного движения $v = u_r / \phi$, где u_r – средняя угловая скорость вращения при прохождении активационного барьера, имеющая размерность [радиан/с], ϕ – длина дуги в радианах. Средняя скорость для вращательного движения в

заданном направлении выражается как $u_r = (k_B T / 2\pi I^*)^{1/2}$, где I^* – момент инерции АК [42]. Концентрацию АК на вершине барьера можно записать следующим образом: $\theta^* = \theta F_r$, где θ – концентрация АК после замены одной степени свободы движения “качания” (аналогичного колебательному движению) на вращательное движение, $F_r = (2\pi I^* k_B T)^{1/2} \phi / h$. Отсюда получаем, что $U = \theta k_B T / h$. Вводя обычным образом удельную скорость элементарного процесса $k_i = U / \theta_i$ для движения стержня I , имеем $k_i = \theta k_B T / h \theta_i$. Данный вывод полностью аналогичен выводу формулы для поступательного движения [28], для которого $v = u_t / \delta$, где u_t – средняя скорость движения АК массы m^* , равная $u_t = (k_B T / 2\pi m^*)^{1/2}$, δ – длина активационного барьера. С другой стороны, для поступательного движения $\theta^* = \theta F_t$, $F_t = (2\pi m^* k_B T)^{1/2} \delta / h$, поэтому $k_i = \theta k_B T / (h \theta_i)$ [28].

Для одноузельных мигрирующих частиц вакансионная область состоит как минимум из одной соседней вакансии, в которую происходит перемещение молекулы [19, 24]. Для перемещения на более далекие расстояния $\chi > 1$ требуется вакансионная область, обеспечивающая траекторию перескока молекулы, которая состоит из последовательности χ вакансий. Для одноузельных вращающихся частиц смена ориентации рассматривается лишь как изменение внутреннего состояния частиц. Вакансии в этом движении не участвуют. Для разных элементарных движений стержня требуются различные вакансионные области [41]. При смещении центра инерции на один узел вакансионные области совпадают с величинами $S_{m\gamma}$: в направлении движения длинной оси стержня должна быть одна вакансия ($S_{m\gamma} = 1$), а в направлении движения боковой грани стержня должно быть L вакансий ($S_{m\gamma} = L$). Если смещения стержня происходят на расстояние $\chi > 1$, то вакансионная область охватывает траекторию, состоящую из последовательности вакансий длиной χ , а в сечении этой траектории число вакансий равно $S_{m\gamma}$.

Вакансионная область для вращения $i \rightarrow k$ состоит из полного числа свободных узлов, которые стержень пересекает при переходе из состояния i в состояние k . Обозначим его через $S(i \rightarrow k)$. В начальном и конечном положениях стержень блокирует L вакансий, поэтому $S(i \rightarrow k) > L$. При вращении молекул относительно стенки поры вакансионная область должна состоять из $S_w(i \rightarrow k)$ вакансий, обеспечивающих поворот стержня по некоторой дуге от состояния i до k . В общем случае $S(i \rightarrow k) > S_{m\gamma}$ а $S_w(i \rightarrow k) > S(i \rightarrow k)$. Различия в размерах молекул усложняют теоретическое описание транспорта больших частиц. Изменение длины стержнеобразных молекул приводит к разным соотношениям между размером молекул и шириной поры. Это соотношение является важной ха-

рактической характеристикой равновесного распределения молекул в порах и оказывает влияние на величины диссипативных коэффициентов, выражения для которых построены в работе [41]. Ниже ограничимся иллюстрацией расчетов коэффициента сдвиговой вязкости и коэффициента вращательного движения метки. С увеличением длины стержня резко уменьшаются величины $S_{\text{тр}}$ входящие в выражения для поступательного движения. В остальном коэффициенты диффузии качественно подчиняются тем же закономерностям, которые выше были рассмотрены для малых сферических молекул.

Коэффициент сдвиговой вязкости стержней. Выражение для локального коэффициента вязкости η_g при сдвиге смеси молекул в ячейке g относительно ближайшей ячейки f имеет вид, аналогичный уравнению (14). На рис. 5а показаны результаты расчета [43], выполненного для коэффициента сдвиговой вязкости в разных направлениях движения стержня длиной $L = 4$ в щели шириной $H = 9$ монослоев, здесь индекс $i = x, y, z$ указывает направление движения. Кривые $1'-3'$ относятся к вертикальной компоненте движения z . Кривые $1-3$ описывают коэффициенты для компонент движения в плоскости xy . Упорядочение внутри каждого слоя разделяет эти две компоненты: нижняя ветвь $i = x$ совпадает с направлением оси упорядочения, верхняя ветвь $i = y$ отвечает направлению поперек оси упорядочения. Общий ход кривых совпадает, однако заметно, что упорядочение реализуется сначала в первом слое, затем во втором и после этого в третьем. По мере увеличения номера слоя увеличивается различие между ветвями x и y . Влияние потенциала стенки проявляется с малых долей заполнения поры.

На рис. 5б показано влияние межмолекулярного взаимодействия на концентрационную зависимость коэффициента вязкости для разных направлений движения в третьем монослое от стенок поры (обе стенки одинаковые). Верхние ветви кривых 1 представляют вязкость в направлении y , нижние ветви – в направлении x . Кривые $2, 4$ представляют вязкость в направлении z . Чем сильнее притяжение между молекулами, тем быстрее увеличивается коэффициент вязкости с ростом объемного заполнения поры. Здесь различие между коэффициентами вязкости на разных ветвях внутри слоя уменьшается с ростом параметра ε вследствие преобладания вкладов межмолекулярных взаимодействий по сравнению с влиянием потенциала стенки. По мере увеличения плотности флюида коэффициент возрастает. Эффект упорядочения сильно зависит от взаимодействия между молекулами ε . Верхние ветви кривых соответствуют вязкости в направлении поперек оси упорядочения флюида, нижние – в направлении вдоль оси упорядочения флюида.

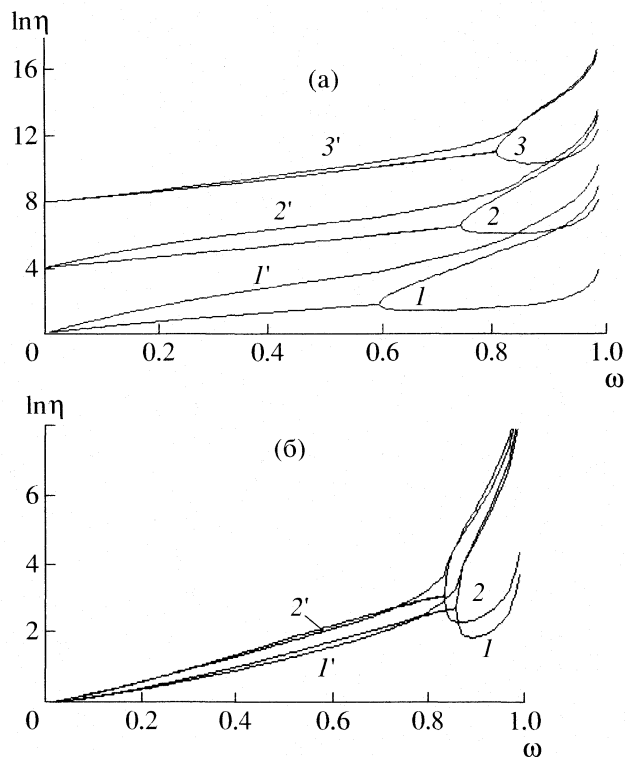


Рис. 5. Зависимости логарифма коэффициента сдвиговой вязкости η от объемной доли флюида ω в щелевидной поре $H = 9$ для $L = 4$. а – Кривые для разных монослоев (последовательно сдвинуты на 4 единицы): $1, 1'$ – первый, $2, 2'$ – второй, $3, 3'$ – третий монослой; $\varepsilon = 420$ Дж/моль. б – Зависимости $\ln \eta$ по трем направлениям от ω для различных значений параметра ε : $1, 1' - 0$; $2, 2' - 840$ Дж/моль.

Коэффициент сдвиговой вязкости в упорядоченной фазе вдоль оси упорядочения меньше, чем в неупорядоченной фазе. Полностью аналогичные зависимости для коэффициента сдвиговой вязкости наблюдаются при монослойной адсорбции для стержней с $L = 6$ (рис. 5б). Нижние ветви кривых соответствуют вязкости в направлении оси упорядочения, верхние – в перпендикулярном направлении к оси упорядочения (в плоскости монослоя).

Коэффициент вращательного движения метки. Среднюю угловую скорость вращательного движения (или частоту вращения) обозначим через w_f^i ; она связана со средней скоростью перескоков $W_f(i \rightarrow k)$ выражением $w_f^i = \Phi W_f(i \rightarrow k) / \theta_f^i$. Для вращательного движения можно ввести аналогичный коэффициент вращательной диффузии метки, который характеризует тепловую скорость переориентации частиц между разными ориентационными состояниями в равновесных условиях. Размерность коэффициента вращательной диффузии – [радиан²/с]. Условимся обозначать коэффициент переноса метки при вращательном

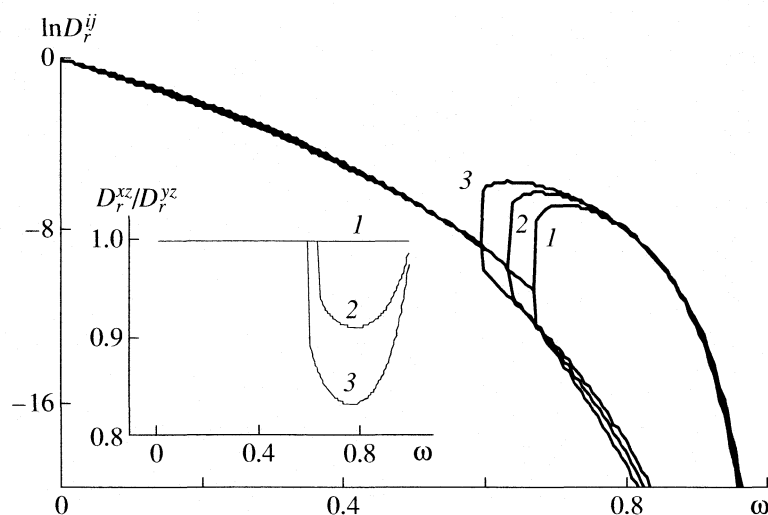


Рис. 6. Зависимости коэффициентов вращательной диффузии D_r^{ij} стержнеобразных молекул $L = 5$ от объемной доли флюида ω в объемной фазе при $\epsilon = 0$ (1), 420 (2) и 840 Дж/моль (3). На вставке дано отношение коэффициентов D_r^{xz}/D_r^{yz} (отношение коэффициентов для стержней, лежащих вдоль оси X , и стержней, лежащих поперек оси X), различие между которыми в приведенном на графике масштабе практически незаметно.

движении через D_r^{ij} с верхними индексами i и j , характеризующими начальную и конечную ориентации стержня. При вращении рассматриваются только случаи, когда $i \neq j$.

На рис. 6 даны концентрационные зависимости коэффициентов вращательной диффузии стержнеобразных молекул длиной $L = 5$ в объемной фазе для разных параметров латерального взаимодействия ϵ [43]. С увеличением притяжения молекул их упорядочение наступает при меньших значениях плотности. Так как вращение возможно только при наличии вакансионной области большего размера, чем для поступательного движения молекул, то притяжение соседних молекул, способствующих их агрегации, делает данный процесс менее вероятным. Это отчетливо видно из сопоставления диапазона изменения характерных значений коэффициентов переноса от малых до больших плотностей по шкале ординат на рис. 6 и на предыдущих рисунках.

Вероятность образования соответствующих больших вакансионных областей для разных вращений связана с направлением вращения по отношению к оси упорядочения. Это приводит к большим отличиям для коэффициентов вращательной диффузии при повороте молекул в направлении упорядочения $D_r^{yx} = D_r^{zx}$ (верхние ветви кривых) от коэффициентов вращательной диффузии поперек этого направления $D_r^{yz} = D_r^{zy}$ (нижние ветви кривых). В результате переход флюида в упо-

рядоченное состояние увеличивает различия в значениях коэффициентов при вращениях вдоль и поперек оси упорядочения стержнеобразных молекул.

Молекулярные потоки в узких порах. Сформулированные выше принципы построения кинетических уравнений в МРГ позволяют перейти к теоретическому описанию течений плотного газа и жидкости в узких порах на базе уравнений типа Навье–Стокса [15–18]. Условие (4) резко сокращает математические сложности задачи. С его помощью уравнения переноса (1)–(3) сводятся к модифицированным уравнениям гидродинамики, которые содержат нелокальные диссипативные коэффициенты, учитывающие ограниченность пространства внутри пор и сильное влияние потенциала стенки на потоки. Аналогичные свойства системы учитывает и уравнение состояния вещества. Этот подход был назван микрогидродинамическим. Он, экстраполируя кинетический подход для плотных флюидов на низкие плотности, позволяет исследовать все степени заполнения пор. Данный подход охватывает изменения концентраций флюида от газообразного до жидкого состояния и широкий диапазон температур, включая критическую область, что позволяет рассматривать динамику течений пара, жидкости и границу раздела пар–жидкость при наличии капиллярной конденсации. При увеличении размера пор полученные уравнения переходят в гидродинамические уравнения переноса для потоков га-

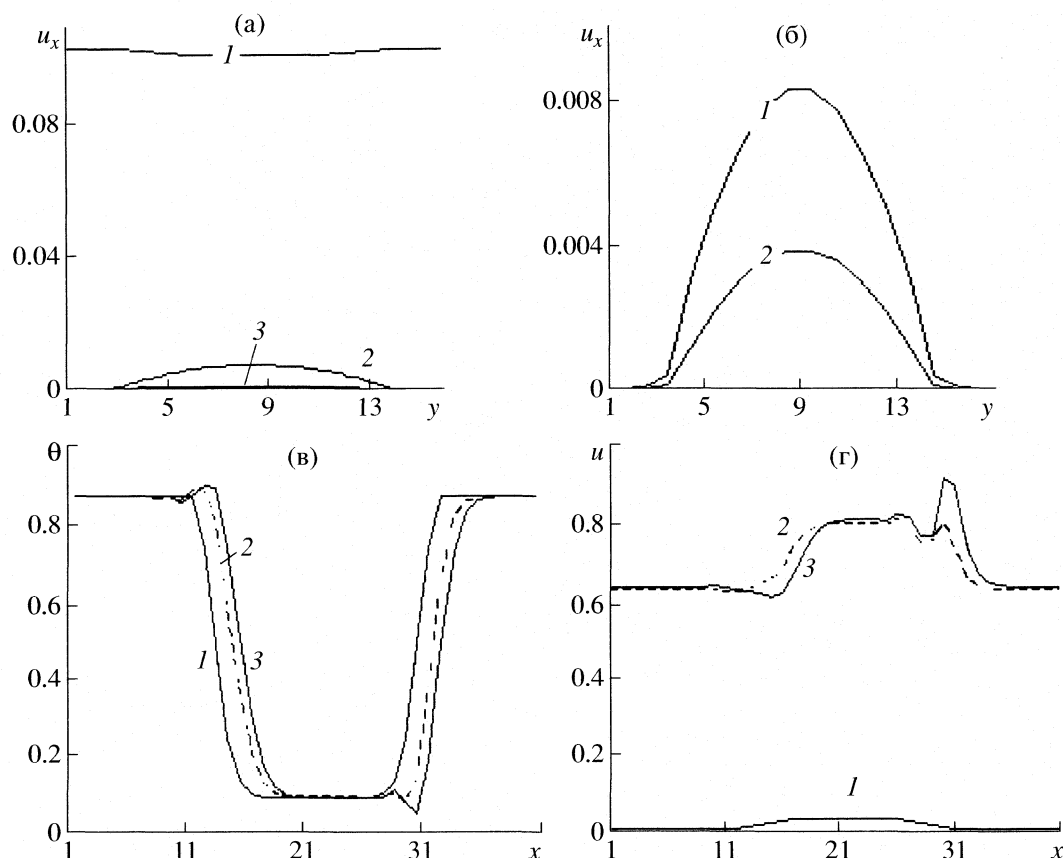


Рис. 7. Поведение различных характеристик процесса в сечениях поры при некоторых значениях параметров системы, u_x – скорость вдоль оси поры для координаты $x = L/2$, $L = 20\lambda$; y – номер продольного сечения поры; а – зависимости u_x от y при $\theta = 0.2$ и $Q_1/\epsilon = 1.5$ (1), 4.5 (2) и 9.23 (3); б – зависимости u_x от y при $Q_1/\epsilon = 9.23$ и $\theta = 0.2$ (1) и 0.8 (2), в и г – функции $\theta(x)$ и $u(x)$ при $H/2$ и $t = 10^{-11}$ (1), 1.5×10^{-9} (2) и 2.5×10^{-9} с (3).

за или жидкости, сохраняя связь коэффициентов переноса с межмолекулярными потенциалами.

С помощью микрогидродинамического подхода был выполнен численный анализ динамики импульсного возмущения областей с газообразными и жидкими фазами, которое сопровождалось дроблением границ раздела фаз, и динамики нестационарных течений плотного флюида при наличии микронеоднородностей стенок поры [44–46]. Расчеты динамических режимов были проведены для течения одноатомного газа (аргона) в щелевидных порах углерода разной ширины. Эти исследования показали всю детальную картину развития начальных стадий течений во временном диапазоне от пикосекунд до 1–100 наносекунд. В частности, получено, что при сильном притяжении атомов аргона при малой плотности к стенкам поры наблюдается сильная анизотропия потока. Уменьшение притяжения молекул к стенкам поры (замена углерода на полимерный материал) приводит к реализации режима проскальзывания флюида вдоль стенки канала.

Обычно в газо- и гидродинамических задачах при постановке граничных условий на стенках поры приравнивают нулю компоненты скорости, исходя из условия, что частицы вещества на стенках так сильно притягиваются, что их скорость обращается в нуль [47]. В данном подходе в зависимости от потенциала взаимодействия со стенками поры продольная компонента скорости на стенке может быть того же порядка, что и в объеме, особенно в случае малого притяжения молекул и стенки ($Q_1/\epsilon < 1$), когда при больших заполнениях θ возможна инверсия отношения скоростей молекул около стенки и в объеме.

Для решения задачи о движении флюида в узкой поре необходим численный метод, который бы позволил рассчитать течение сжимаемой вязкой жидкости с учетом сильных градиентов концентраций, обусловленных фазовыми переходами. Использовался явный двухшаговый конечно-разностный метод второго порядка точности, который является двухшаговым вариантом по времени метода Лакса–Вендроффа [48]. Аналогичные модификации метода Лакса–Вендроффа применяют

ся во многих работах газодинамики, например, с расщеплением по пространственным координатам [49, 50].

В начальный момент времени $t = 0$ в поре задается среднее значение степени заполнения (плотности) флюида поперек сечения поры θ . Ниже в качестве иллюстраций представлены характеристики квазистационарных течений в поре с возмущением начального равновесного распределения флюида в зависимости от параметров Q_1/ϵ и θ для температуры $T = 273$ К. На рис. 7а приведены зависимости скорости u_x (для координаты $x = H/2$) при $\theta = 0.2$ и $Q_1/\epsilon = 1.5, 4.5$ и 9.23 . Чем больше величина Q_1/ϵ , тем меньше скорость потока – происходит прилипание жидкости к поверхности поры (кривые 2 и 3). Причем, если при $Q_1/\epsilon = 4.5$ скорость обнуляется на первом поверхностном монослое, то при $Q_1/\epsilon = 9.23$ – на трех первых монослоях. При $Q_1/\epsilon = 1.5$ происходит проскальзывание жидкости вдоль поверхности (кривые 1). При малых притяжениях молекул к стенке скорость потока практически постоянна по координате y . На рис. 7б показана зависимость скорости u_x от θ для двух значений Q_1/ϵ . При $Q_1/\epsilon = 9.23$, $\theta = 0.2$ и 0.8 жидкость “прилипает” к поверхности.

В качестве иллюстрации нового применения микрогидродинамического подхода для исследования транспорта молекул в разных режимах на рис. 7в и 7г представлена динамика изменения системы, содержащей в начальный момент времени пузырек пара внутри жидкой фазы аргона в щелевидной поре шириной 16λ (монослоев). Начальное состояние определяется температурой системы $T = 117$ К и общей плотностью адсорбата $\theta = 0.8$; энергия взаимодействия адсорбат–адсорбент $Q_1 = 1.5\epsilon$. Под влиянием перепада давления, равного $10^{-3}p_0$ (где p_0 отвечает равновесному состоянию), на двух концах участка поры длиной 40λ поток движется слева направо.

Для трех моментов времени на наношкальном интервале ($t_1 = 10^{-11}$, $t_2 = 1.5 \times 10^{-9}$, $t_3 = 2.5 \times 10^{-9}$ с) показаны профили плотности и соответствующие продольные скорости потока вдоль оси поры по ее центру. В момент времени t_1 скорость потока мала – возмущение на концах участка не успело разогнать поток в силу его инерционности. К моменту времени t_2 вся область приобретает скорость, которая зависит от локальных состояний границ раздела фаз. На правой (передней относительно движения флюида) границе жидкость–пар плотность падает, а скорость растет, на левой границе – все наоборот. Такая детальная информация дает возможность установить влияние молекулярных параметров системы на динамические характеристики транспорта молекул.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В узких порах и вблизи поверхностей твердых тел главную роль играет поверхностный потенциал, а вкладом гравитации можно пренебречь. Кооперативный характер межмолекулярного взаимодействия в плотном паре и жидкости существенно влияет на тепловую скорость движения молекул. Динамические характеристики компонентов смеси сильно зависят от анизотропного распределения молекул по сечению щелевидной поры. Особенно сильно коэффициенты переноса меняются вблизи стенок поры вследствие максимального влияния поверхностного потенциала. В центре поры эти коэффициенты слабее зависят от вклада потенциала стенки. Важную роль играет общая концентрация смеси молекул. Чем плотнее система, тем меньше скорость миграции и все связанные с ней коэффициенты массопереноса, тогда как коэффициент вязкости существенно увеличивается.

Достигнуто согласование процедуры расчета средних значений тепловых скоростей в МРГ с кинетической теорией разреженных газов при описании транспорта смесей произвольной плотности. Модификация состоит в переходе от средних тепловых скоростей молекул к их средним относительным скоростям. Это обеспечивает правильное выражение для коэффициента взаимной диффузии во всем диапазоне плотностей и позволяет определить все диссипативные коэффициенты транспорта потока смеси. Теория обобщена на случай стержнеобразных молекул. Коэффициенты поступательного и вращательного переноса метки, а также коэффициенты сдвиговой вязкости сильно зависят от концентрации молекул во флюиде. В отличие от аналогичных кривых для молекул сферической формы они могут характеризоваться изломами, связанными с упорядочением ориентации молекул вдоль их длинных осей. Эффекты упорядочения могут приводить к появлению немонотонных зависимостей всех динамических характеристик от концентрации.

Полученные коэффициенты можно использовать для самосогласованного описания потоков меченых частиц в широком диапазоне концентраций и температур, включая область фазовых переходов, в том числе и критическую область, что позволяет применять эти коэффициенты для расчетов потоков в условиях капиллярной конденсации частиц в узких порах. В отсутствие стенок диссипативные коэффициенты переходят в соответствующие объемные величины, которые самосогласованы с описанием равновесных характеристик паро-жидкостной системы при использовании единого набора энергетических параметров модели. Величины коэффициентов согласуются с известными значениями, вытекающими из молекулярно-кинетической теории смеси газов в слу-

чае предельно малой области концентраций $\theta \sim 10^{-4}$ – 10^{-3} и для жидкостей ($\theta \sim 1.0$), а также правильно отражают температурные зависимости кинетических коэффициентов в разреженных газовых и жидких смесях [9].

При увеличении размера пор полученные уравнения переходят в гидродинамические уравнения переноса для потоков газа или жидкости, сохраняя связь коэффициентов переноса с межмолекулярными потенциалами. Традиционные допущения [1–5, 11, 12] о постоянстве коэффициентов самодиффузии и сдвиговой вязкости в общем случае неверны. При анализе экспериментальных данных необходимо учитывать достаточно сильную концентрационную зависимость парциальных динамических характеристик смеси адсорбатов в узких порах, обусловленную как влиянием потенциала стенок пор, так и их межмолекулярным взаимодействием. Мольный состав смеси и характер межмолекулярных взаимодействий компонентов со стенкой поры и с другими компонентами определяют степень разделения компонентов в каждом сечении поры, что приводит к сильным нелинейным эффектам для коэффициентов переноса при изменении общей плотности смеси.

Микрогидродинамический подход с единых позиций описывает потоки как паровой, так и жидкой фазы в порах с разными энергиями взаимодействия молекул с материалом стенок. На атомном уровне теория позволяет учитывать химический состав и атомную шероховатость стенок. Потенциал взаимодействия стенки с молекулой является суперпозицией атом-атомных потенциалов молекулы с ее атомами или ионами. Варьирование атом-атомных потенциалов позволяет рассматривать физико-химические свойства стенок пор разной природы. Тип поверхностного потенциала определяет начальные (квазиравновесные) распределения молекул по сечению поры, которые имеют переменную плотность. Время выхода на квазистационарные распределения и тип релаксационного этапа эволюции этого процесса зависят от энергии связи молекула – стенка (адсорбат–адсорбент). Новый микрогидродинамический подход открывает возможности детального изучения течений молекул в сложных пористых системах. Проведенные расчеты для одиночной поры могут быть обобщены на более сложные геометрии пор, включающие в том числе поры с переменным сечением, и для случаев слияния нескольких пор в одну или, наоборот, при разделении поры на несколько меньших.

Вместе с тем, хотя возможности теоретического описания потоков в узких порах существенно расширены, сегодня нет корректного описания потоков в узких порах на молекулярном уровне, особенно в так называемом капиллярном режиме течения. Следует напомнить, что и для открытых

поверхностей нет единого мнения о типе уравнений, описывающих смачивание твердого тела при его контакте с жидкостью [51–53].

Вместе с тем новый микрогидродинамический подход уже позволил сделать ряд новых выводов о течениях в узких каналах [44–46]. В частности, о том, что в случае сильно притягивающих (хорошо смачиваемых) стенок при малых заполнениях не существует вязкого потока молекул в широком диапазоне плотностей (более предпочтителен пленочный режим течения). Также установлено, что нельзя пренебрегать вкладами поверхностного потока при течениях плотного пара. Новый микрогидродинамический подход инициирован развитием теории кинетических процессов в конденсированных фазах, он позволяет рассматривать все типы генераций потоков молекул как под влиянием прямого давления по обе стенки образца, так и под влиянием возникновения таких потоков внутри пористой среды за счет перепада химического потенциала молекул.

Решение центрального вопроса о способах передачи импульса от одной стороны пористого материала к другой и о том, как быстро они затухают, распадается на множество вопросов о наличии локальных неравновесных состояний вдоль нормали к поверхностным участкам пористого материала. Корректное описание молекулярных потоков в узких порах зависит от множества факторов внутри пористых сред. Очевидно, что силы трения на стенках каналов, а также изгибы каналов и тупиковые участки делают невозможным прямую передачу импульса через пористый материал от одной стороны образца к другой. Однако это не исключает возможности существования гидродинамических потоков вблизи обеих поверхностей пористого материала, а также вероятности их генерации внутри образца.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-32031а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 400 с.
2. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
3. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 320 с.
4. Саттерфильд Ч.Н. Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976. 240 с.
5. Мэйсон Э., Малинаускас А. Перенос в пористых средах: модель запыленного газа. М.: Мир, 1986. 200 с.
6. Лившиц Е.М., Пятаевский Л.П. Теоретическая физика. X. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 527 с.
7. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1968. 520 с.

8. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. 554 с.
9. Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
10. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979. 400 с.
11. Коллинз Р. Течения жидкостей через пористые материалы. М.: Мир, 1964. 350 с.
12. Шейдеггер А.Э. Физика течения жидкостей через пористые среды. М.: Гостопиздат, 1960. 250 с.
13. Старов В.М., Рудой В.М., Иванов В.И. и др. // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. С. 404.
14. Blake T.D., Shikhmurzaev Y.D. // Phys. Fluid. 1999. V. 11. P. 1995.
15. Товбин Ю.К. // Современная химическая физика. М.: Изд-во МГУ, 1998. С. 161.
16. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 1. С. 76.
17. Товбин Ю.К. // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 1. 76.
18. Товбин Ю.К. // Там же. 2004. Т. 23. № 12. С. 82.
19. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ–твёрдое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
20. Хилл Т.Л. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с.
21. Термодинамика равновесия жидкость–пар / А.Г. Морачевский, Н.А. Смирнова, Е.М. Пиотровская и др. Под ред. А.Г. Морачевского. Л.: Химия, 1989. 320 с.
22. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1982. 334 с.
23. Оно С., Кондо С. Молекулярные теории поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 292 с.
24. Tovbin Yu.K. // Progress in Surface Science. 1990. V. 34. № 1–4. P. 1.
25. Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Э.Ю. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука, 1981. 35 с.
26. Tovbin Yu.K., Votyakov E.V. // Langmuir. 1993. V. 9. № 10. С. 2652.
27. Товбин Ю.К., Петрова Т.В. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 1. С. 127.
28. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
29. Айзениш Р. Статистическая теория необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 127.
30. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 97 с.
31. Товбин Ю.К. // Теор. основы хим. технологии. 2005. Т. № 5. С. 523.
32. Товбин Ю.К. // Там же. 2005. Т. № 6. С. 613.
33. Товбин Ю.К. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 8. С. 1717.
34. Barker J.A. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 1528.
35. DiMarzio E.A. // Ibid. 1961. V. 35. P. 658.
36. Товбин Ю.К. // Изв. АН. Сер. хим. 1997. № 3. С. 458.
37. Товбин Ю.К. // Там же. 1999. № 8. С. 1467.
38. Товбин Ю.К., Жидкова Л.К., Комаров В.Н. // Там же. 2001. № 5. С. 752.
39. Смирнова Н.А. Молекулярная теория растворов. Л.: Химия, 1987. 360 с.
40. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М.: Мир, 1980. 344 с.
41. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 6. С. 1134.
42. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. I. Механика. М.: Наука, 1965. 204 с.
43. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 8. С. 1726.
44. Товбин Ю.К., Тугазаков Р.Я. // Теор. основы хим. технологии. 2000. Т. 34. № 2. С. 117.
45. Товбин Ю.К., Тугазаков Р.Я., Комаров В.Н. // Там же. 2002. Т. 36. № 2. С. 117.
46. Tovbin Yu.K., Tugazakov R.Ya., Komarov N.V. // Colloids and Surface. A. 2002. V. 206. № 1–3. P. 3771.
47. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. VI. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 733 с.
48. Lax P., Wendroff B. // Comm. Pure Appl. Math. 1960. V. 13. P. 217.
49. Balwin B.S., MacCormack R.W. // AJAA Paper 74–558. 1974.
50. Тугазаков Р.Я. // Изв. АН СССР. МЖГ. 1989. № 2. С. 159.
51. de Genne P.G. // Rev. Mod. Phys. 1985. V. 57. P. 827.
52. Shikhmurzaev Yu.D. // J. Fluid Mech. 1997. V. 334. P. 211.
53. Pismen L.M. // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. P. 021603.

ВЫБОР СТАТИСТИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ ПРИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И КОРРОЗИОННЫХ СИСТЕМ

© 2008 г. Ю. В. Алексеев*,**

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

**Российская академия наук, Объединенный институт высоких температур, Москва

E-mail: alekseevlevgeorg@rambler.ru

Поступила в редакцию 31.01.2008 г.

Приведены примеры выбора базовых статистических объектов при моделировании некоторых физико-химических систем, в основном относящихся к электрохимии и коррозии металлов. В качестве базовых элементов статистического описания термодинамических свойств “симметричных” электролитов-растворителей, равновесие в которых поддерживается протолизом, выбраны аналитические компоненты (совокупность молекул и ионов каждого электролита). Сделан вывод, что модель хорошо согласуется с экспериментальными данными по зависимости давлений насыщенных паров над водными растворами таких “сильных” электролитов, как водные растворы азотной и серной кислоты. В задаче о растворении пассивного сплава пассивирующая оксидная пленка рассмотрена как твердый раствор молекул оксидов его компонентов, которые и выбраны как базовые элементы статистической модели. Отмечено, что вычисленная зависимость скорости растворения сплава от его состава согласуется с экспериментом. Установлено, что статистическая модель растворения кристалла, сформулированная в терминах позиций атомов на поверхности, обеспечивает корректное описание самосогласования топографии атомного рельефа и скорости растворения. С помощью модели объяснены наблюдаемые при растворении (коррозии) металлов эффекты, связанные с изменением топографии в нестационарных условиях или из-за наличия примесей.

Еще Ван-дер-Ваальс [1] подчеркивал, насколько существенную роль в решении задач о термодинамических и кинетических свойствах макроскопических систем играет адекватный поставленной задаче выбор базовых статистических объектов, которые он называл “термостатическими индивидами”. Этот выбор часто является решающим шагом в моделировании, без которого невозможно получение наиболее существенной и специфической информации о системе. Трудности такого выбора связаны с объективной сложностью изучаемых систем, обусловленной взаимным влиянием различных факторов, для описания некоторых из которых может отсутствовать необходимая теоретическая база (во всех рассмотренных системах существенна роль раствора электролита и растворителя, а между тем теория жидкостей, даже не таких сложных, как вода, отсутствует). Поэтому при физико-химическом моделировании мы ставили своей целью отображать лишь самые существенные экспериментально подтвержденные закономерности поведения таких систем, а статистические объекты старались, опираясь на эксперимент, выбрать так, чтобы они сами по себе содержали элементы искомой информации о системе. Такой подход, по нашему мнению, позволяет достаточно лаконично и без превышения точности формализовать

физические представления о системе. Приведем примеры удачного, но не всегда очевидного выбора объектов статистики, предложенных при создании, с участием автора, статистических моделей некоторых физико-химических систем.

МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В РАСТВОРАХ ВЗАИМНО СИММЕТРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ-РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Трудности электростатических моделей

Основная проблема при построении моделей электролитов [2] заключается в выборе способа и формы описания взаимодействий в системе, что обусловлено ее объективной сложностью: кроме сильных “химических” взаимодействий, которые приводят к возникновению стойких кластеров из молекул одного или нескольких компонентов (полимеризация на основе ковалентных или водородных связей) или к образованию сольватных, ион-ионных комплексов, существенную роль играет, естественно, и кулоновское взаимодействие. Во всех моделях электролитов оно считается основным, но лишь с использованием полуэмпирических поправок, с двумя-тремя параметрами подгонки, удастся совместить в некоторых случаях

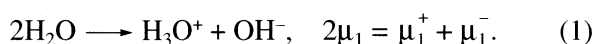
их результаты с экспериментом для достаточно широкого интервала концентраций [3].

Выделение в качестве определяющих свойств системы электростатического взаимодействия приводит к “несимметричному” подходу. В отличие от теории молекулярных растворов, в которой естествен “симметричный” подход и химические потенциалы компонентов отсчитываются от их значений в индивидуальном состоянии, в теории электролитов все усилия направлены на описание взаимодействия между ионами, а растворитель рассматривается как сплошная среда. При этом химический потенциал электролита отсчитывается от его значения в бесконечно разбавленном растворе, а растворителя – от его значения в индивидуальном состоянии. Между тем существуют такие системы, для которых такой подход совершенно неприемлем: в них, по природе своей, оба компонента “равноправны”.

Энергия Гиббса для симметричных систем

К таким системам относятся растворы, исходными компонентами которых являются вода и кислоты (НА), в которых каждый из компонентов может рассматриваться и как электролит, и как растворитель. Несмотря на крайнюю актуальность расчета этих растворов, существующие модели для этого не пригодны [3]. Более того, применение таких “несимметричных” моделей к “симметричным” абсурдно. Мы обратились к таким системам, надеясь использовать при их моделировании представления теории молекулярных растворов. Выбор объектов статистики – аналитического компонента – сделан, исходя из точных термодинамических соотношений для таких систем. Физическая и химическая симметрия в растворах H_2O –НА обусловлена процессами протолиза.

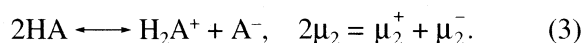
1. Аутопротолиз воды и условие его равновесия:



2. Диссоциация кислоты и условие ее равновесия:



3. Аутопротолиз кислоты и условие его равновесия:



Стандартным состоянием каждого из компонентов естественно считать его чистую фазу. Выражение для энергии Гиббса имеет вид:

$$G = \mu_1 N_1 + \mu_1^+ N_1^+ + \mu_1^- N_1^- + \mu_2 N_2 + \mu_2^+ N_2^+ + \mu_2^- N_2^-, \quad (4)$$

где μ_1, μ_1^+, μ_1^- – химические потенциалы $\text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-$; N_1, N_1^+, N_1^- – их число в системе, μ_2, μ_2^+, μ_2^- и N_2, N_2^+, N_2^- – то же для НА, $\text{H}_2\text{A}^+, \text{A}^-$ соответственно. Физическая и химическая симметричность системы позволяют преобразовать выражение для G , используя условия равновесия (1)–(3) и условия электронейтральности ($N_1^+ + N_2^+ = N_1^- + N_2^-$), к виду:

$$G = \mu_1(N_1 + N_1^+ + N_1^-) + \mu_2(N_2 + N_2^+ + N_2^-) = \mu_1 \bar{N}_1 + \mu_2 \bar{N}_2, \quad (5)$$

абсолютно симметричному относительно исходных компонентов раствора и позволяющему ввести понятие *аналитического компонента* как совокупности $\bar{N}_i$ молекул и ионов. Входящие в (5) $\bar{N}_1$ и $\bar{N}_2$ количества частиц $\bar{N}_i = N_i + N_i^+ + N_i^-$ ($i = 1, 2$), хотя и относятся к раствору H_2O –НА, остаются теми же, что и для компонентов $\bar{N}_i$ в индивидуальном состоянии, поскольку при диссоциации (2) изменяется лишь заряд аналитического компонента (“вода” заряжается положительно, “кислота” – отрицательно). Из (5) следует, что для термодинамического описания компонента в целом естественно использовать аналитические количества $\bar{N}_1$ или $\bar{N}_2$ и считать одинаковыми и равными потенциалам его молекул химические потенциалы всех частиц этого компонента. Итак, из самых общих термодинамических соотношений следует, что, по крайней мере для симметричных систем, частицы аналитического компонента могут считаться элементами статистической модели электролита [2].

Модель эффективного взаимодействия аналитических компонентов

Для описания взаимодействия между компонентами воспользуемся моделью молекулярных растворов, в которых объемы молекул V_i существенно различны [4], адаптировав ее к аналитическим компонентам. При этом все близкодействия в системе будут учтены конечным (и разным для компонентов) объемом молекул, а электростатические дальние действия – условием электронейтральности. В этой модели физический смысл имеет измерение концентраций в объемах $\theta_i = V_i N_i / \sum_j V_j \bar{N}_j$, $\theta_i^+ = V_i N_i^+ / \sum_j V_j \bar{N}_j$, ($\sum \theta_i + \sum \theta_i^+ = 1$), и принято, что $V_i = V_i^+$. Модель предполагает, что взаимодействие между частицами разных компонентов зависит от $\bar{\theta}_i$, т.е. одинаково и одинаковы коэффициенты активности для всех частиц компонента:

$$\ln \gamma_i = \bar{\theta}_j \left(1 - \frac{V_i}{V_j} \right) + \bar{\theta}_j^2 \left(\frac{V_i H_{ij}}{V_j kT} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

$$(i, j = 1, 2; i \neq j),$$

т.е. химические потенциалы имеют вид:

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln \gamma_i \theta_i, \quad \mu_{i\pm} = \mu_{i\pm}^0 + kT \ln \gamma_i \theta_i^{\pm}. \quad (7)$$

Полная система уравнений позволяет, используя (6) и (7), вычислить концентрации шести компонентов раствора (θ_i , $\theta_i^{\pm}$) и парциальные давления насыщенных паров p_i компонентов из следующих восьми условий: нормировки, электронейтральности, протолиза (1)–(3), межфазного равновесия H_2O и HA .

Модель применена к расчетам давлений насыщенных паров p_1 (вода) и p_2 (кислота) для растворов любых концентраций и сопоставлена с их табличными значениями из [5] для растворов H_2SO_4 и HNO_3 . Единственным параметром подгонки является энтальпия смешения H_{12} , имеющая смысл изменения энтальпии при замене связей 1–1 и 2–2 (“свой–свой”) на две связи 1–2 (“свой–чужой”). Для исследуемых растворов последнее состояние оказывается предпочтительнее, т.е. $H_{12} < 0$. На рис.1 приведены результаты сопоставления с экспериментом [5] p_{H_2O} и p_{HNO_3} для растворов H_2O – HNO_3 . При расчетах использовались: значение $V_2/V_1 = 2.22$, вычисленное для индивидуальных состояний каждого компонента; константа диссоциации $K_a = 0.85$ моль/л из справочных данных [5]; значения давлений насыщенных паров в индивидуальном состоянии компонентов также взяты из [5].

Наилучшее совпадение достигается при энтальпии смешения $H_{12} = -0.11$ эВ. (При $V_2/V_1 = 1$ совпадения с экспериментом можно добиться только на узком интервале значений концентраций.)

Хорошее совпадение с экспериментом (как и для H_2SO_4) весьма убедительно свидетельствует о достоинствах модели [2], основанной на использовании аналитических компонентов в качестве статистических объектов.

ПАССИВНОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТАЛЛА ИЛИ СПЛАВА

Если в теории растворения пассивного металла достаточно давно [6] достигнут значительный прогресс, то он совершенно отсутствует в задаче о растворении пассивного сплава. Лишь после продолжительной дискуссии [6–14] о механизме кислородного обмена между оксидом пленки и молекулами воды мы пришли к убеждению, что статистическим объектом в этой системе являются молекулы оксидов компонентов сплава, явля-

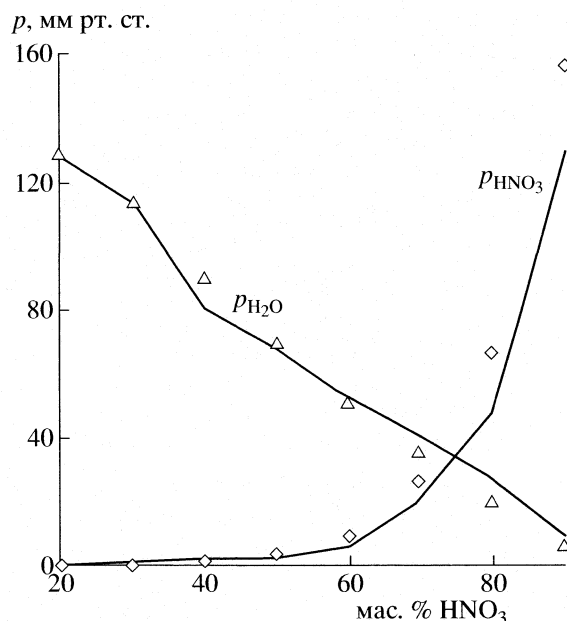


Рис. 1. Зависимость давления насыщенных паров воды p_{H_2O} и азотной кислоты p_{HNO_3} в мм рт. ст. над растворами азотной кислоты от ее массовой доли в растворе при 60°C. Точки — эксперимент. Сплошная кривая вычислена по модели [2].

ющиеся компонентами твердого раствора — пассивирующей пленки.

Проблема моделирования кислородного “обмена” между пассивирующим оксидом и водой

Наиболее разработанные модели [6–8] объясняют некоторые основные свойства пассивности: существенное (до нескольких порядков) падение скорости растворения — образованием в некоторой области электродного потенциала V барьерной оксидной пленки; независимость от V скорости растворения и линейный с V рост толщины пленки. К сожалению, в этих моделях можно обнаружить допущения, приводящие к внутренним противоречиям и несоответствию некоторым базовым опытным данным. Нагляднее всего это проявилось в классической модели К. Феттера [6], развитой в [7]. По К. Феттеру, стационарная скорость растворения и толщина пленки Δ определяются равенством скоростей ее растворения (перехода катионов оксида в раствор), j_+ и ее роста, определяемого миграцией анионов кислорода через пленку j_- :

$$j_+ = j_-, \quad j_+ = K_+ \exp \left[\alpha_+ \frac{F\varphi_s}{RT} \right], \quad (8)$$

$$j_- = K_- \exp \left[\alpha_- \frac{EaF}{RT} \right], \quad E = \frac{V - \varphi_s}{\Delta},$$

где ϕ_s , Ea – скачок потенциала в двойном слое и на монослое оксида (a – его толщина, E – напряженность поля), z_+ , α_+ и z_- , α_- – зарядности и коэффициенты переноса катионов и анионов соответственно. Из (8) находим связь между ϕ_s и E :

$$Ea = \left[\frac{RT}{\alpha_- z_- F} \left(\frac{\alpha_+ z_+ \phi_s F}{RT} + \ln \frac{K_+}{K_-} \right) \right]. \quad (9)$$

Для определения двух неизвестных ϕ_s и E необходимо добавить к (9) еще одно уравнение. К. Феттер полагает ϕ_s равным равновесному потенциалу ϕ_p реакции кислородного обмена между оксидом и водой ($\text{H}_2\text{O} \longleftrightarrow \text{O}_{\text{ox}}^{-2} + 2\text{H}_{\text{aq}}^+$):

$$\phi_s = \phi_p. \quad (10)$$

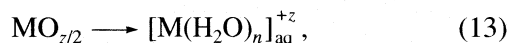
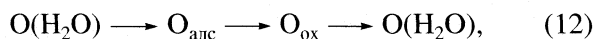
Согласно уравнениям (8)–(10), ни E , ни ϕ_s , ни стационарный ток не зависят от V , а Δ растет с увеличением V линейно. Это первый результат модели [6, 7]. Второй состоит в том, что условие (10) равновесного обмена автоматически обеспечивает постоянство количества кислорода в пленке. Первый результат приводит к внутреннему противоречию, второй – к противоречию с экспериментом. Действительно, на границе пленка–раствор должно выполняться условие сопряжения полей [9]:

$$\epsilon_0 \epsilon E - \epsilon_0 \epsilon_{\text{ДС}} \frac{\phi_s}{\delta} = 0, \quad (11)$$

которое, наряду с (9) и (10), также является уравнением для ϕ_s и E (где ϵ , $\epsilon_{\text{ДС}}$ – диэлектрические постоянные в пленке и двойном слое (толщиной δ)). Налицо противоречие: для величин ϕ_s и E мы имеем три уравнения. Для его устранения необходимо отказаться от одного из них, что мы и сделали в кинетико-электростатической модели [9–14], отказавшись от гипотезы (10). Тогда замкнутая система (9) и (11), так же как и (9), (10), не содержит V , а поэтому ϕ_s , E , j_+ , как и в [6, 7] (но по другим причинам), не зависят от V .

Несостоятельность же гипотезы (10), по мнению Я.М. Колотыркина [11], обусловлена ее несоответствием опыту. Действительно, кислородное равновесие может реализоваться при условии, что его ток обмена существенно больше скорости растворения оксида j_+ . В этом случае [9–11] потенциал коррозии должен реагировать на изменения тока, близкого к току обмена, т.е. значительно превосходящему ток коррозии. В действительности, стабильный потенциал коррозии пассивного металла обычно чувствителен к токам, близким к току коррозии, определенному независимым методом [11]. А это означает, что $\phi_s \neq \phi_p$, поскольку ток обмена по кислороду, в соответствии с экспериментом, не превосходит существенно ток растворения, эти токи одного порядка

ка. Постоянное же количество кислорода в пленке в этом случае можно объяснить, приняв, что обмен кислородом происходит по замкнутому циклу последовательных процессов, включающих в себя как одну из стадий растворение “молекул” оксида, например, по схеме [9]:



где (12) поясняет циркуляцию кислорода, а (13) – растворение (на стадии $\text{O}_{\text{ок}} \longrightarrow \text{O}(\text{H}_2\text{O})$) металла в составе “молекул” $\text{MO}_{z/2}$.

Отказ от гипотезы К. Феттера (10) позволил построить кинетико-электростатическую модель пассивности [9–14], в которой распределение потенциала определяется как кинетикой процессов, так и емкостными параметрами в области их протекания. Модель объясняет все свойства пассивного состояния. Еще одно важное следствие этой модели вытекает из (12) – “молекулы” оксида пленки могут рассматриваться как базовые статистические объекты в задаче о растворении пассивного сплава.

Пассивирующая пленка на сплаве как твердый раствор молекул оксидов его компонентов

Прямое использование существующих моделей для описания пассивного сплава заметно осложнило бы и без того достаточно не простую систему уравнений. Эту трудность, однако, можно обойти, используя для описания *стационарного* растворения модель пассивирующей пленки как твердого раствора “молекул” его компонентов. В самом деле, хотя скорость растворения молекул оксида, согласно [6–14], сбалансирована со скоростью миграции ионов через пленку, т.е. зависит от кинетико-электростатических параметров обоих процессов, задача о стационарном растворении может быть сформулирована без явного обращения к кинетике процессов внутри пленки. Действительно, условие стационарного состава [15, 16] связывает парциальные скорости растворения i_k ($k = 1, 2$) с концентрациями (в атомных долях) компонентов в сплаве x_{k0} ($x_{10} + x_{20} = 1$), и в то же время, естественно, i_k должна явно зависеть от концентраций x_k молекул оксидов на границе пленка–электролит:

$$\begin{aligned} i_1/i_2 &= x_{10}/x_{20}, \quad i_1 = i_{10}x_1\Gamma_1(x_2), \\ i_2 &= i_{20}x_2\Gamma_2(x_1), \quad x_1 + x_2 = 1, \end{aligned} \quad (14)$$

где i_{k0} – скорости растворения компонентов в тех же условиях в индивидуальном состоянии, учитываются процессы в пленке и берутся из эксперимента, а для вычисления Γ_k используется теория активированного комплекса, связывающая энергию активации растворения с зависимостью от

состава оксида химического потенциала “молекул” оксида, найденной в [15] из обобщения модели [17] структурированного раствора, учитывающей возникновение локальной химической неоднородности.

На рис. 2 приведено сопоставление теоретической зависимости $i(x_{10})$ (вычисленной из замкнутой системы четырех уравнений (14) [16]) с экспериментальной [18] для пассивного сплава Fe–Cr. При концентрации Cr $x_{10} < 0.18$ и $H_{12} \cong 0.02...0.04$ эВ (при $H_{12} > 0$ связи “свой–свой” выгоднее связей “свой–чужой”) наблюдается хорошее совпадение с экспериментом. При $x_{10} \approx 0.18$ наблюдается скачок в скорости растворения, а при $x_{10} > 0.18$ экспериментальные данные хорошо совпадают с вычисленным при $H_{12} < 0$ (“выгоднее” связи “свой–чужой”) [16, 18].

Теория предсказывает возможность появления локальной неустойчивости и резкого возрастания локальной скорости растворения при $H_{12} > 0$ и при малых концентрациях примеси ($x_{10} \approx 10^{-3}...10^{-2}$), что, вероятно, соответствует образованию зародышей питтингов.

АТОМНО-ТОПОГРАФИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛА

Побудительной причиной обращения к этому направлению исследований стало убеждение о недостаточности представлений классической электрохимии, разработанных в исследованиях на жидких электродах, для описания процессов растворения твердых электродов. Хотя понимание этого постепенно проникает в современные исследования, высказываемые в соответствующих публикациях представления недостаточны для создания замкнутых моделей растворения, что существенно тормозит развитие теории коррозии и технологий повышения коррозионной стойкости.

О возможностях статистического описания атомного рельефа поверхности кристалла и скорости его растворения

При решении задачи о материальном обмене между упорядоченной (твердой) и неупорядоченной (жидкой) фазами, в том числе и топокинетической задачи о растворении металла, необходимо явно учитывать как топологические корреляции в расположении соседних атомов, так и различие в вероятностях их перехода в раствор.

Если взять в качестве статистического объекта любой фиксированный атом металла, то необходимо учесть, что до перехода в раствор он пройдет через несколько стадий последовательного уменьшения его энергии связи (числа соседних атомов). Это означает, что для описания эволюции этого атома нужно описать и эволюцию со-

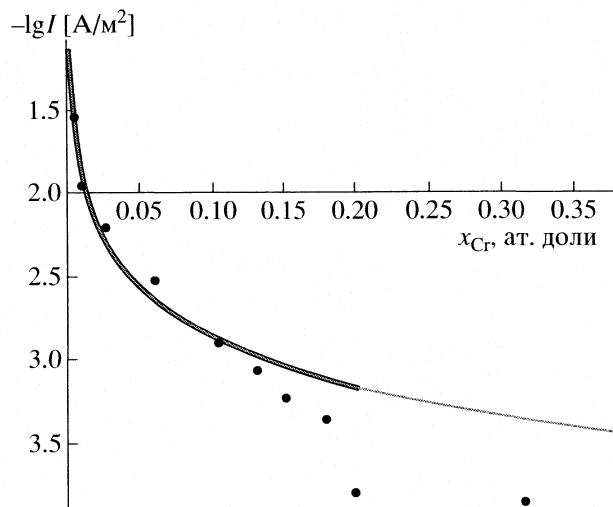


Рис. 2. Зависимость скорости растворения пассивного сплава Fe–Cr от атомной доли Cr в сплаве [16]. Точки – эксперимент [18]. Сплошная кривая – расчет [16] по модели структурированного твердого раствора “молекул” оксида компонентов сплава [15] при значениях энтальпии смешения $H_{12} \cong 0.02...0.04$ эВ.

седних атомов и т.д., а описание топографии эквивалентно знанию о расположениях всех атомов на поверхности. Очевидно, что такой лобовой подход, не позволяющий использовать статистический подход, бесперспективен. Однако он может быть последовательно реализован, если выбрать в качестве базовых объектов статистики позиции атомов на поверхности, определяемые энергиями связи с соседними атомами. В этих терминах знание вероятностей n_i найти атом в позиции с энергией связи E_i (т.е. функции распределения в E_i – пространстве) дает полную, в статистическом смысле, информацию как об атомном рельефе, так и о согласованной с ним скорости растворения v , если известны вероятности растворения v_i (за 1 с) атомов из позиции i . Для простой кубической упаковки (ПКУ) в приближении ближайших соседей функция распределения будет дискретной, а i соответствовать числу соседей ($i = 1...5$) [19–21]. Согласно Фольмеру [22], совокупность атомов в позиции i можно рассматривать как термодинамическую подсистему частиц с определенным химическим потенциалом. Использование теории активированного комплекса позволяет связать энергию активации растворения и v_i с изменением разности химических потенциалов атома в позиции i и в растворе при изменении числа соседей (для краткости – с энергией связи E_i) [19, 20]:

$$v_i = v_0 \exp\left(-\frac{\alpha E_i}{kT}\right) = v_0 \exp\left(-\frac{\alpha i E_T}{kT}\right), \quad (15)$$

$$v_i = \bar{v} \varepsilon^{i-3}, \quad \varepsilon = \exp\left(-\frac{a E_T}{kT}\right),$$

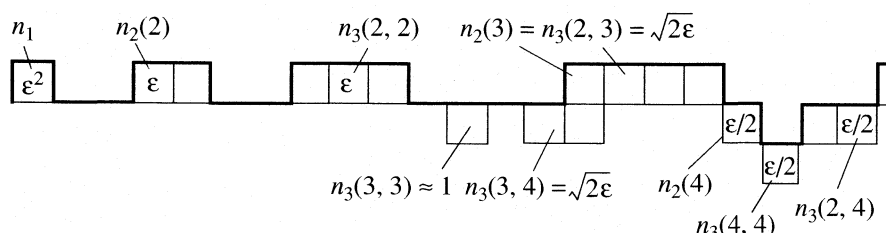


Рис. 3. Схема растворяющейся границы двумерного полукристалла [23].

где E_T — энергия парной связи, $\bar{v} = v_3$, α — коэффициент переноса элементарного акта растворения (в приближении $\alpha_i = \alpha$). Скорость растворения:

$$v = N_0 I, \quad I = \sum_{i=1}^5 v_i n_i$$

(N_0 , ат/м² — поверхностная плотность атомов), например стационарная, может быть вычислена, если известна функция распределения. Чтобы найти ее, необходимо сформулировать описывающие эволюцию системы кинетические уравнения, учитывающие взаимопревращения позиций при растворении из этих или соседних позиций. В работах по теории роста кристаллов в качестве базовых объектов статистики традиционно используют характерные фрагменты атомного рельефа [22]: двумерные зародыши, моноатомные ступени, уступы на ступенях и т.п. Но описать эволюцию системы вследствие взаимопревращений фрагментов крайне трудно. Мы использовали эти наглядные представления при построении упрощенных моделей. В целом логика наших исследований такова: полная система кинетических уравнений, учитывающих топологические корреляции, состоит из десятков сложных нелинейных уравнений. Чтобы понять, каким образом упростить ее, рассмотрим сначала “точную” двумерную (кратко 2d) модель. Анализ ее решения позволит сформулировать физические представления о возможных упрощениях. Используя их, будем строить упрощенную 3d-модель растворения.

Двумерная модель растворения кристалла [23]

Кинетические уравнения для трех возможных видов позиций:

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -v_1 n_1 + I_{21}, & \frac{dn_2}{dt} &= -v_2 n_2 - I_{21} + I_{32}, \\ \frac{dn_3}{dt} &= -v_3 n_3 - I_{32} + I, & I &= \sum_{i=1}^3 v_i n_i \end{aligned} \quad (16)$$

описывают ветвящуюся цепную реакцию, в которой $I_{i,i-1}$ — последовательные процессы превращения позиций $i \rightarrow i-1$ вследствие растворения

соседних атомов, а $-v_i n_i$ — скорости параллельных процессов растворения из позиций $i = 1, 2, 3$. Система (16) не замкнута, поскольку не определена зависимость $I_{i,i-1}$ от n_i . Эту зависимость можно найти лишь в упрощенной модели, а в “точной” модели топологические корреляции в расположении соседних атомов могут быть учтены лишь при более детальном описании позиций. Помимо вида позиции, т.е. указанного нижним индексом числа соседей, необходимо и достаточно рассмотреть все сорта этого вида перечислением в скобках видов ближайших соседей (т.е. числа соседей ближайших соседей) (см. рис. 3). Изображенная на рис. 3 двумерная система — кристалл, раствор и их граница — расположена в плоскости рисунка. Полукристалл занимает нижнюю полуплоскость, а раствор — верхнюю. Граница фаз отмечена жирной линией, на ней изображены квадратами только атомы, находящиеся во всевозможных разных позициях. Наименования позиций атомов указаны через их концентрации. На рис. 3 отображено стационарное решение уравнений “точной” модели [23] при $\varepsilon \rightarrow 0$, приведенное в таблице: указаны значения концентраций всех сортов позиций, зависящих только от параметра ε . Не рассматриваются позиции атомов, отстоящих от соседних атомов более чем на один монослой, поскольку атомы “верхнего этажа” имеют на одного соседа меньше, чем у нижнего, они растворяются быстрее — их наличие относительно менее вероятно. При указании сорта не указывается в скобках непременно наличие атома подложки (четыре соседа).

Система уравнений “точной” 2d-модели, описывающая эволюцию всех сортов каждого вида позиций, решена в стационарном случае в главном приближении при $\varepsilon \rightarrow 0$ [23] (параметр ε , согласно (14), отображает изменение вероятности перехода атома в раствор при увеличении числа соседних атомов на единицу). Результаты решения приведены в таблице и на рис. 3. Подчеркнем, что решение точной модели не нуждается в геометрической интерпретации — она нужна в упрощенной модели, формулируемой в терминах фрагментов атомного рельефа, которые формируются при растворении совокупностью топологических корреляций. Перечислим здесь эти фрагменты, укажем их роли в стационарном рас-

Решение уравнений “точной” двумерной модели [23]

Наименование концентраций	n_1	$n_2(2)$	$n_2(3)$	$n_2(4)$	$n_3(2,2)$	$n_3(2,3)$	$n_3(2,4)$	$n_3(3,3)$	$n_3(3,4)$	$n_3(4,4)$
Значения концентраций	ε^2	ε	$(2\varepsilon)^{1/2}$	$\varepsilon/2$	ε	$(2\varepsilon)^{1/2}$	$\varepsilon/2$	1	$(2\varepsilon)^{1/2}$	$\varepsilon/2$
Вероятность перехода в раствор	$\bar{v}\varepsilon^{-1}$	$\bar{v}$	$\bar{v}$	0	$\bar{v}\varepsilon$	$\bar{v}\varepsilon$	0	$\bar{v}\varepsilon$	0	0
Парциальные скорости растворения	$\bar{v}\varepsilon$	$\bar{v}\varepsilon$	$\bar{v}(2\varepsilon)^{1/2}$	0	$\bar{v}\varepsilon^2$	$\bar{v}(2\varepsilon)^{1/2}$	0	$\bar{v}\varepsilon$	0	0

творении и отображение этих ролей в упрощенной модели.

Скорость растворения, согласно таблице, определяется уступами $n_2(3)$: $I \equiv \bar{v}n_2(3) = \bar{v}(2\varepsilon)^{1/2}$. Из полученных соотношений $n_2(3) = n_3(2, 3) = n_3(3, 4) = (2\varepsilon)^{1/2}$ следует, что соответствующие позиции, вероятнее всего, пространственно совмещены, как на рис. 3. При вычислении I в упрощенной модели полагаем $I = \bar{v}n_2$, так как $n_2 = n_2(2) + n_2(3) + n_2(4) \equiv n_2(3)$.

Однако такое приближение не пригодно для формулировки условия стационарного баланса уступов необходимого для вычисления n_2 и I , поскольку уступы $n_2(3)$ в нем не участвуют: при растворении атомов из них они воспроизводятся, их число постоянно. Эту роль исполняют менее вероятные фрагменты, связанные с рождением и аннигиляцией уступов. Уступы сразу по два (левый и правый) рождаются при вскрытии атомно-гладких участков $n_3(3, 3)$ по краям дырки (маркируемой $n_3(4, 4)$) с вероятностью:

$$\left(\frac{dn_2}{dt}\right)_+ = 2v_3n_3(3, 3) \equiv 2v_3n_3 \equiv 2v_3. \quad (17)$$

Фрагменты $n_2(2)$ на рис. 3 отображают встречу перед аннигиляцией двух уступов, левого и правого, образовавшихся у краев дырок в разных местах границы. В упрощенной модели мы учли, что вероятности найти левый или правый уступ в любом месте границы $n_2/2$, а вероятность их встречи $n_2(2) = (n_2/2)^2$. Вероятность аннигиляции (за 1 с):

$$-\left(\frac{dn_2}{dt}\right)_- = 4v_2n_2(2) = 4v_2\left(\frac{n_2}{2}\right)^2, \quad (18)$$

где множитель 4 учитывает, что первым может раствориться либо левый, либо правый уступ и что при этом второй уступ растворится практически мгновенно ($v_1 \gg v_2$). Из (17) и (18) найдем условие баланса уступов:

$$2v_3 = v_2n_2^2, \quad \text{или} \quad n_2^2 = 2\frac{v_3}{v_2} = 2\varepsilon, \quad (19)$$

а $I = \bar{v}n_2 = \bar{v}\sqrt{2\varepsilon}$, так что результаты вычисления I в упрощенной и “точной” моделях совпадают в главном при приближении $\varepsilon \rightarrow 0$.

Некоторые результаты модели растворения трехмерного кристалла

Растворение атомно-плоской границы кристалла начинается с ее “вскрытия” при появлении одноатомной дырки. При растворении соседних с ней атомов образуется моноатомно заглубленный, примерно квадратной формы, антизародыш растворения с периметром, состоящим из моноатомных ступеней с моноатомными уступами на них, растворение атомов из которых определяет скорость растворения (рис. 4). На рис. 4 участок поверхности внутри жирной линии изображает моноатомно заглубленный относительно остальной поверхности, двумерный антизародыш растворения. Примыкающие снаружи к этой линии атомы – моноатомные ступени на периметре антизародыша – находятся в основном в позиции $i = 4$. Квадратами изображены лишь атомы, играющие роли в сценарии стационарного растворения. Цифры на них отмечают вид позиции (число соседей). Полная классификация позиций маркируется концентрациями: их вид указан в нижнем индексе, а сорт – перечислением видов соседей (числа соседей соседей), исключая неперемнную связь с подложкой (шесть соседей), атомы которой “закрыты” сверху атомами поверхности. Скорость растворения определяется воспроизводимыми при растворении уступами $n_3(4, 5)$. Стационарная концентрация уступов определяется балансом их рождения при растворении атомов периметра n_4 (сразу по два) и их аннигиляцией либо при встрече в позиции $n_3(3, 3)$, либо в углу в позиции $n_3(5, 5)$. Представления упрощенной модели растворения 2d-кристалла практически буквально могут быть применены к формулировке условий стационарного баланса уступов на периметрах, в них необходимо лишь дополнительно учесть возможную аннигиляцию уступов в углах квадрата (рис. 4).

Кроме того, необходимо также сформулировать условие стационарного баланса числа антизародышей. Оно получено нами [20, 21] для среднего расстояния между дырками, при котором среднее время рождения дырки равнялось бы среднему времени до его аннигиляции при встрече с соседним антизародышем. Можно убедиться, что это условие, не необходимое в 2d-модели, тем не менее в ней реализуется. Действительно, если l – среднее расстояние (в числах атомов) между дырками, такое, что время рождения дырки (из опре-

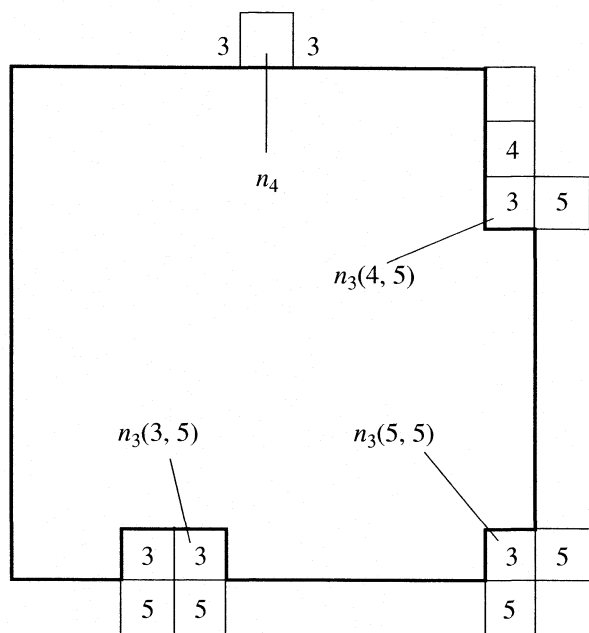


Рис. 4. Характерные фрагменты рельефа растворяющейся поверхности бездефектного полукристалла с ПКУ в упрощенной топокинетической модели. Вид из раствора, находящегося над плоскостью рисунка.

деленного атома $n_3(3, 3)$ $\tau_+ = 1/v_3$ равняется времени “расширения” дырки – роста линейного антизародыша вплоть до его встречи и аннигиляции с соседним $\tau_- = \frac{l/2}{v_2}$, т.е. l находим в упрощенной модели из условия $\tau_+ = \tau_-$, приводящего к $l = 2/\epsilon$. В точной модели (рис. 3) расстояние между дырками такое же: $l = 1/n_3(4, 4) = 2/\epsilon$.

Из результатов применения 3d-модели отметим следующие. Согласно ориентировочным оценкам

[20], существенное уменьшение дефектности кристалла может повысить коррозионную стойкость на несколько порядков. Установлена недостаточность представлений классической электрохимии для понимания и объяснения растворения структурированного металла и безусловная необходимость учета самосогласования атомного рельефа и кинетики растворения. В частности, наблюдаемое в [24] отличие “мгновенных” поляризационных кривых от стационарных свидетельствует о том, что последние не отображают кинетики элементарных актов растворения из уступов (v_3), а включают также зависимость от потенциала их стационарной концентрации n_3 [25]. Показано также, что наблюдаемое существенное влияние на скорость растворения точечных дефектов решетки [26] объясняется исключительно атомно-топографическим фактором (рис. 5) [27]. На рис. 5 приведены экспериментальные (O, A, B) и теоретические (O_T , A_T , B_T) поляризационные кривые для металла основы O без примесей, с активирующей растворение примесью A и блокирующей растворение примесью B соответственно (η – перенапряжение анодного растворения металла основы, I – скорость растворения). Если n_A и n_B – концентрации примесей A и B (в атомных долях), то для кривых O: $n_A = n_B = 0$, для кривых A: $n_A = 4.2 \times 10^{-3}$, $n_B = 0$, для кривых B: $n_A = 0$, $n_B = 1.2 \times 10^{-2}$ (O = Fe, A = Mn, B = Mo). Они достаточно хорошо совпадают при одних и тех же для всех трех кривых (!) значениях параметров модели.

Все теоретические кривые вычислены при значениях $\epsilon = 10^{-8}$ и $\Delta\alpha = 0.15$ (в модели учтено увеличение коэффициента переноса элементарного акта с ростом числа соседей: $\Delta\alpha = \alpha_i - \alpha_{i-1}$). Оказывается при этом, что скорость растворения зависит непосредственно только от кинетических

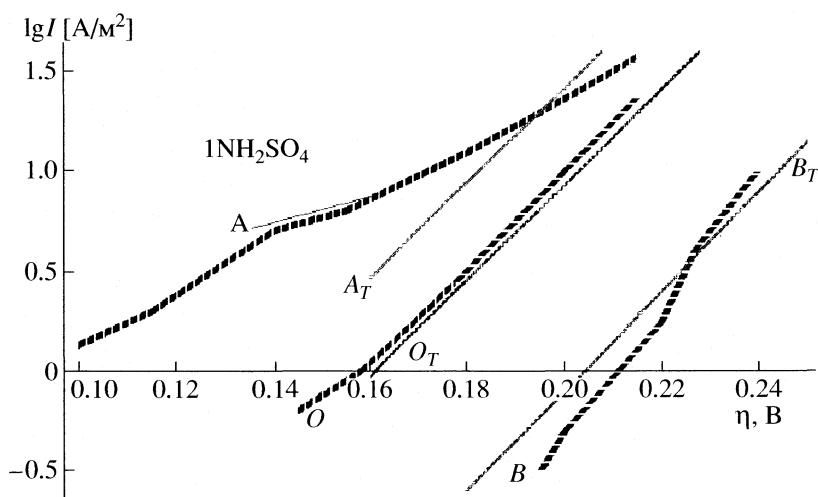


Рис. 5. Сопоставление результатов атомно-топографической модели растворения металла, содержащего примеси, существенно отличающиеся по коррозионной стойкости от металла основы.

параметров металла основы, а ее зависимость от примесей определяется только их концентрацией, которая влияет на концентрацию антизародышей и уступов на них. Итак, в топокинетической задаче о растворении кристалла выбор в качестве объектов статистики сортов позиций позволяет при описании эволюции топографии поверхности явно учесть в кинетических уравнениях топологические корреляции, приводящие к формированию характерных фрагментов атомного рельефа, что делает возможным сформулировать упрощенную модель растворения в терминах этих традиционных образов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 93-03-04993а, 96-03-33978а, 99-03-32478а, 05-03-331146а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамы Ф.К. Курс термостатики. Ч. 1. Общая термостатика. М.: ОНТИ, 1936. 297 с.
2. Алексеев Ю.В., Битюрин В.А. // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 5. С. 481.
3. Кузнецова Е.М. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1992.
4. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 1148 с.
5. Справочник химика. Т. 3. М.–Л.: Химия, 1965. 1005 с.
6. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967.
7. Попов Ю.А. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 6. С. 568.
8. Macdonald D.D., Urquidi-Macdonald M. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 127. P. 2395.
9. Колотыркин Я.М., Алексеев Ю.В. // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 1. С. 5.
10. Алексеев Ю.В. // Там же. 2005. Т. 41. № 5. С. 528.
11. Колотыркин Я.М., Алексеев Ю.В. // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 1. С. 5.
12. Алексеев Ю.В., Колотыркин Я.М. // Там же. 1997. Т. 33. № 5. С. 509.
13. Алексеев Ю.В., Колотыркин Я.М. // Там же. 1998. Т. 34. № 3. С. 253.
14. Алексеев Ю.В., Колотыркин Я.М. // Там же. 1998. Т. 34. № 3. С. 263.
15. Алексеев Ю.В. // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 6. С. 562.
16. Алексеев Ю.В., Алексеев И.Ю. // Там же. 2007. Т. 43. № 4. С. 346.
17. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. М.: Металлургия, 1987. С. 687.
18. Алексеев Ю.В., Плассеев А.В. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 4. С. 355.
19. Алексеев Ю.В., Алексеев Г.Ю., Битюрин В.А. // Там же. 2002. Т. 38. № 6. С. 580.
20. Алексеев Г.Ю., Алексеев Ю.В., Битюрин В.А. // Там же. 2003. Т. 39. № 6. С. 583.
21. Алексеев Ю.В., Алексеев Г.Ю., Битюрин В.А. // Там же. 2007. Т. 43. № 3. С. 244.
22. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. С. 207.
23. Алексеев Г.Ю., Алексеев Ю.В., Битюрин В.А. // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 3. С. 244.
24. Новаковский В.М., Соколова Л.А. // Там же. 2000. Т. 36. № 6. С. 570.
25. Алексеев Ю.В., Алексеев Г.Ю., Битюрин В.А., Плассеев А.В. // Там же. 2006. Т. 42. № 6. С. 568.
26. Плассеев А.В. // Там же. 2005. Т. 41. № 2. С. 141.
27. Алексеев Ю.В., Плассеев А.В., Алексеев И.Ю. // Там же. 2008. В печати.

УДК 532.614.2

ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

© 2008 г. А. П. Кошечев*, П. В. Горохов*, М. Д. Громов*, А. А. Перов*, У. Отт**

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

**Институт химии Макса Планка, Майнц, Германия

E-mail: koscheev@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 31.01.2008 г.

Методами термодесорбционной масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии исследовано влияние стандартной химической обработки, используемой для извлечения межзвездных наноалмазов из метеоритов, на химический состав поверхности синтетических наноалмазов с существенно различающимися свойствами. Обнаружена существенная зависимость химии поверхности наноалмазов после обработки от начальных свойств частиц. Предполагается, что существует возможность частичной реконструкции химического строения поверхности алмазных частиц в межзвездном пространстве по данным исследований метеоритных алмазов. На основании результатов масс-спектрометрических исследований получена также информация о возможных механизмах выделения инертных газов из метеоритных алмазов при разных температурах.

Алмазные наночастицы со средним размером в несколько нанометров были обнаружены в продуктах детонации взрывчатых веществ [1] и в примитивных метеоритах [2] около 20 лет назад. Ультрасупердисперсные детонационные алмазы (УДА) – перспективный наноматериал для технологических применений [3]. Химические свойства поверхности УДА во многом определяют поведение наноалмазов в различных процессах и являются предметом интенсивных исследований [4–8]. Метеоритные наноалмазы (МНА) представляют интерес как наиболее распространенный тип частиц космической пыли, образовавшейся до формирования солнечной системы и содержащей информацию о процессах в звездах и околозвездной среде [9]. Основные усилия в исследованиях МНА направлены на изотопный анализ примесных элементов (в основном инертных газов) [10, 11], что позволяет делать предположения о процессах ядерного синтеза в звездах [12, 13].

Значительно меньший прогресс достигнут в области изучения химии поверхности межзвездных наноалмазов, что позволило бы благодаря высокой удельной поверхности наночастиц судить о физико-химических процессах и их различиях на протяжении космической “жизни” наноалмазов, обнаруживаемых в различных метеоритах. Основная причина этого заключается в существенном влиянии “жесткой” химической процедуры, используемой для экстракции МНА из метеоритов, на химию поверхности частиц [14–17]. Аналогичная зависимость состава функционального покрова на поверхности наноалмазов от процедуры их технологической очистки харак-

терна и для синтетических УДА [18–21]. В случае метеоритных алмазов ситуация усугубляется применением различных экстракционных процедур в разных исследовательских центрах. Однако в одной работе одинаковая химическая процедура была применена к двум различным метеоритам, и детали измеренных ИК-спектров (обусловленных поверхностными группами) извлеченных МНА различались [16]. Поэтому нельзя заранее исключить существование связи между поверхностными свойствами наноалмазов до и после химической экстракции (эффект памяти).

Такая возможная связь не может быть установлена экспериментально при использовании метеоритных алмазов из-за неопределенности их начальных свойств. В предлагаемой работе эта трудность преодолена использованием УДА в качестве синтетических аналогов МНА, что было успешно реализовано ранее в экспериментах по ионной имплантации [22]. Отличительная особенность данной работы заключается в исследовании влияния *одинаковой* химической процедуры, используемой для экстракции алмазов из метеоритов, на химию поверхности наноалмазов *различных типов* с существенно *различающимися* и охарактеризованными поверхностными свойствами. Такой подход позволяет установить, имеет ли смысл изучать химию поверхности экстрагированных МНА с точки зрения космохимии, и найти возможные пути реконструкции начальных поверхностных свойств, сформированных на поверхности межзвездных алмазов в космическом пространстве по результатам лабораторных исследований МНА. Для характеристики химии

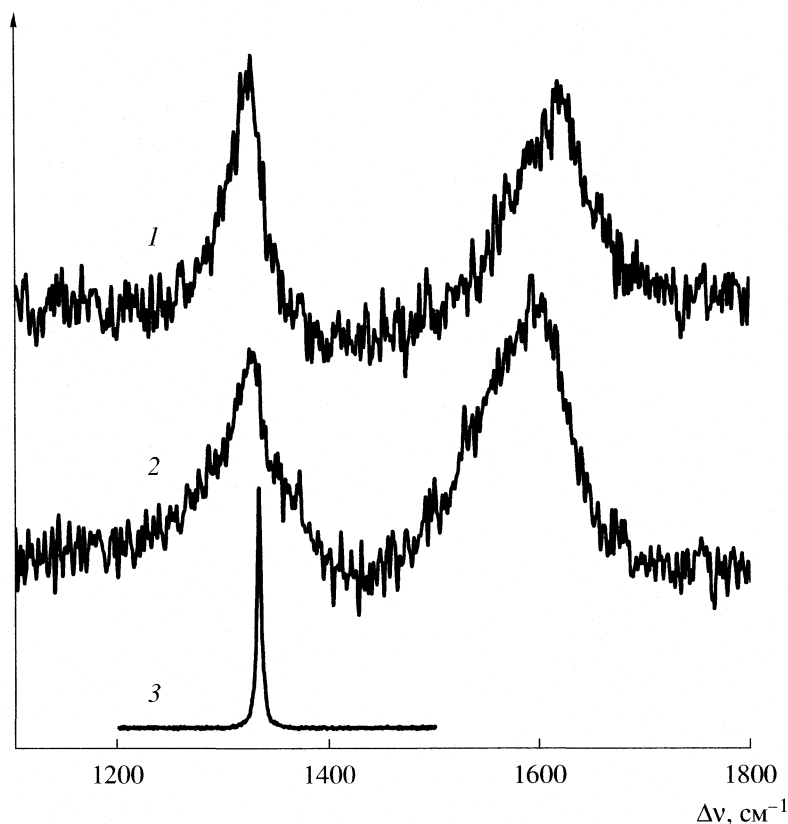


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния детонационных наноалмазов К-2 (1), СН-7 (2), объемного алмаза (3); $\Delta\nu$ – рамановский сдвиг, длина волны возбуждения 514 нм.

поверхности УДА до и после химической обработки использовали взаимодополняющие методы ИК-спектроскопии и термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС), комбинация которых успешно применялась для изучения поверхности дисперсных алмазов [23], включая наноалмазы [24, 25]. Данные ТДМС позволили также получить информацию о возможных механизмах выделения инертных газов из метеоритных алмазов при разных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованы образцы УДА двух типов (СН-7 и К-2), различающиеся деталями их взрывного синтеза (взрыв в замороженной воде и в углекислом газе соответственно) и очистки (использование хромового и борного ангидрида соответственно). Удельная поверхность, измеренная по адсорбции азота, составляла 290–310 м²/г в обоих случаях. Проведенные исследования с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния не выявили существенных различий в кристаллической структуре образцов (рис. 1). Ширина и положение алмазного пика 1324 см⁻¹ (*sp*³-гибридизация) позволяют оценить [26] средний размер алмазных частиц, равный 4–5 нм в обоих случаях.

Это согласуется с данными прямых масс-спектрометрических измерений среднего размера (3.9 нм) частиц СН-7 [27]. Интенсивность пика 1600 см⁻¹ (рис. 1) свидетельствует о несколько большем содержании неалмазного углерода (*sp*²-гибридизация) в СН-7 по сравнению с К-2.

УДА обоих типов подвергали одинаковой многоступенчатой химической обработке в кислотных средах, используемой для экстракции наноалмазов из метеоритов [28]. Состав и структуру функциональных поверхностных групп в УДА до и после химической обработки исследовали с помощью ИК-фурье-спектроскопии (4000–700 см⁻¹) в режиме диффузного отражения и термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС). Спектры ТДМС регистрировали с помощью квадрупольного масс-спектрометра в интервале масс 2–100 а.е.м. в процессе программированного нагрева образца (~1 мг) в вакууме со скоростью 15 К/мин до 1200°C при постоянной откачке продуктов десорбции. В некоторых случаях использовали нагрев до 1600°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИК-спектроскопия

ИК-спектры УДА обоих типов (рис. 2), как и известные спектры метеоритных алмазов [16],

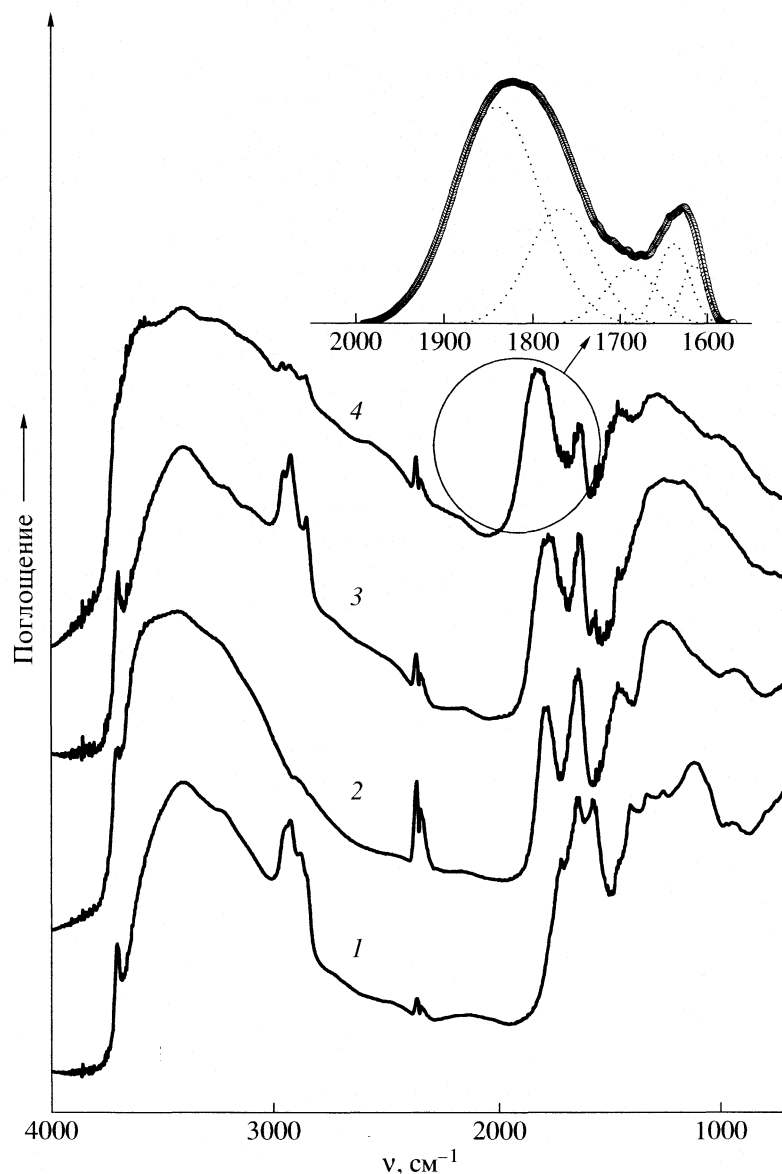


Рис. 2. ИК-спектры УДА различных типов: 1 – СН-7 до химической обработки, 2 – К-2 до обработки, 3 – СН-7 после обработки, 4 – К-2 после обработки. Вставка – пример разложения участка спектра на элементарные полосы поглощения для образца К-2 после химической обработки.

характеризовались присутствием основных полос поглощения вблизи $3600\text{--}3000$ и 1620 см^{-1} (ОН-группы), $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ (CH_x), $1800\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ (СО-) и $1400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ (N-, CN-, CO-, СН-групп и пр.), типичных для функциональных поверхностных групп в УДА других типов [4, 19–21]. Основное различие в спектрах СН-7 и К-2 заключалось в интенсивности полосы $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, форме сложной полосы $1400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ и положении и интенсивности полосы $1800\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, характеризующей конфигурацию поверхностных С–О-связей (кетонные группы, карбоксильный ангидрид, лактоны [23]). Полоса 1570 см^{-1} характерна только для СН-7 и связана с неидентифицированными

поверхностными группами (возможно, с СNH-группами [29]). Таким образом, различие используемых образцов СН-7 и К-2 сводится в основном к различиям в концентрации СН-групп и “степени окисления” поверхности, характеризуемой пиком $1700\text{--}1800\text{ см}^{-1}$.

ИК-спектры СН-7 и К-2 после химической обработки становились более похожими друг на друга (рис. 2), однако некоторые различия сохранялись. В частности, полоса поглощения СН-групп ($3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$) в СН-7 наблюдалась и после обработки. Кроме того, полосы поглощения кислородсодержащих групп (1715 и 1780 см^{-1} для СН-7 и К-2 соответственно) хотя и смешались по-

сле обработки, но не становились идентичными (1760 и 1810 см^{-1} для СН-7 и К-2 соответственно).

Разложение полосы в интервале 1800–1700 см^{-1} на гауссовские компоненты показало наличие нескольких элементарных полос с максимумами вблизи 1700, 1750 и 1850 см^{-1} (см. вставку на рис. 1), которые могут быть приписаны кетоновым (карбонильным), лактоновым и карбоксил-ангидридным группам соответственно на поверхности алмаза [23]. Результаты математической обработки этой полосы для образцов до и после химической обработки приведены в табл. 1.

Результаты позволяют предположить, что в исходном СН-7 преобладают карбонильные группы (слабая степень окисления). Более окисленный УДА К-2 характеризуется преобладанием лактоновых групп. Химическая обработка приводит к повышению степени окисления поверхности и появлению карбоксил-ангидридных групп, однако конечное состояние окисления зависит от начальных свойств исходных УДА. Интересно отметить, что при исследовании космических наноалмазов, извлеченных из двух различных метеоритов “Альенде” и “Мурчисон” с помощью одинаковой химической процедуры, положение полос ИК-поглощения кислородсодержащих групп различалось (1759 и 1780 см^{-1}) [16], хотя на это авторы не обратили внимания.

Масс-спектрометрия

Основными продуктами термодесорбции с поверхности УДА являются H_2O (100–600 $^{\circ}\text{C}$), углеводороды (200–400 $^{\circ}\text{C}$), CO_2 (200–600 $^{\circ}\text{C}$), CO (400–1000 $^{\circ}\text{C}$) и H_2 (свыше 800 $^{\circ}\text{C}$). На рис. 3 показаны температурные профили десорбции и масс-спектры основных летучих продуктов для СН-7. Различные исходные образцы отличаются температурными профилями (интенсивность и форма) десорбции C_xH_y , CO_2 и CO (рис. 4) в соответствии с данными ИК-спектроскопии для этих образцов. Повышенная концентрация углеводородов для СН-7 связана, очевидно, с особенностями химической очистки (с помощью ионно-обменных смол), используемой производителем данного УДА. Профили десорбции CO и CO_2 формируются в результате термодеструкции поверхностных кислородсодержащих групп и отражают их структуру [23]. Чем больше “степень окисления” поверхности, тем ниже температура максимума десорбции CO и выше количество десорбирующихся окислов углерода. Эти профили заметно изменялись в результате химической обработки (рис. 4), свидетельствуя о дополнительном “окислении” поверхности УДА. В частности, после химической обработки максимумы пиков десорбции CO смещались к меньшим температурам и увеличивалось общее количество десорбирующихся окислов углерода (табл. 2). Однако и в этом слу-

Таблица 1. Рассчитанные интенсивности (площади) полос, формирующих ИК-спектры в интервале 2000–1650 см^{-1} , для разных образцов УДА. В скобках указаны положения максимумов полос, см^{-1}

Образец	Кетоновые, карбонильные группы	Лактоновые группы	Карбоксильный ангидрид
СН-7	3.3 (1721)	0.48 (1771)	–
К-2	–	10.8 (1774) 3.1 (1807)	0.26 (1846)
СН-7-хим	1.8 (1701)	2.36 (1744) 9.1 (1790)	1.6 (1841)
К-2-хим	1.35 (1690)	3.5 (1767)	8.6 (1839)

Таблица 2. Параметры, характеризующие термодесорбцию при линейном нагреве разных образцов УДА

Образец	$T_{\text{max}} (\text{CO})$	$I_{\text{max}} (\text{CO})$	$I_{\text{полн}}$	$I_{\text{max}} (\text{HCl})$
СН-7	750	64	100	–
К-2	570	246	220	–
СН-7-хим	590	108	120	25
К-2-хим	530	310	270	0.3

Обозначения: $T_{\text{max}} (\text{CO})$ – температура максимума скорости десорбции CO , $^{\circ}\text{C}$; $I_{\text{max}} (\text{CO})$ и $I_{\text{max}} (\text{HCl})$ – скорости десорбции CO и HCl в максимуме, отн. ед.; $I_{\text{полн}}$ – полное количество летучих продуктов, десорбирующихся до 800 $^{\circ}\text{C}$, усл. ед.

чае, как и при изучении ИК-спектров, наблюдался эффект памяти к химическим свойствам поверхности в исходном состоянии.

Другое важное наблюдение связано с обнаружением хлора, десорбирующегося в виде HCl в интервале 400–700 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 4) и вносимого, очевидно, в результате использования хлорсодержащих кислот при химической обработке. Содержание хлора в обработанных образцах СН-7 и К-2 отличалось более чем на порядок величины (табл. 2). Это свидетельствует о существенно различающейся химической активности наноалмазов разных типов.

Полученные данные ИК-спектроскопии и ТДМС свидетельствуют, что хотя химическая экстракционная процедура и влияет на химию поверхности синтетического наноалмаза, степень модификации некоторых поверхностных особенностей (CH_x -, CO -группы) после химической обработки зависит от начальных свойств необработанных УДА. Если предположить, что это справедливо и для метеоритных наноалмазов, то полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности восстановить в некоторой степени реальную химию поверхности межзвездных алмазов по данным исследования химически экстрагированных метеоритных алмазов. Такие исследования могли бы установить воз-

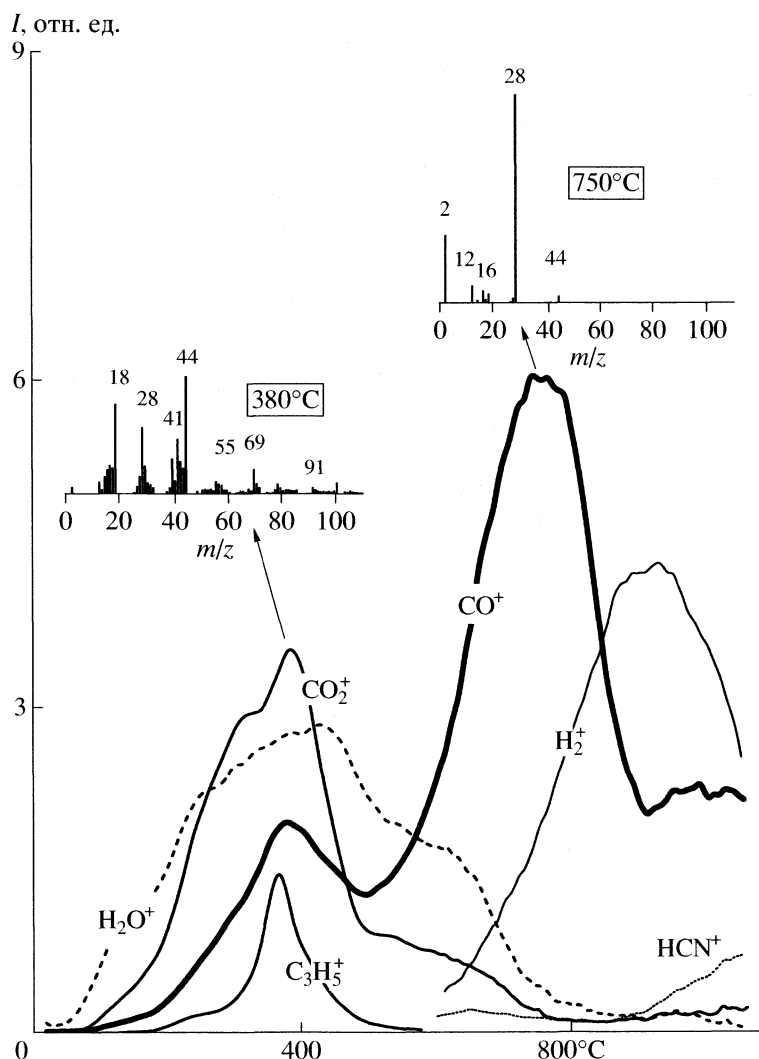


Рис. 3. Температурные профили термодесорбции различных компонентов и масс-спектры летучих продуктов при разных температурах для УДА СН-7 в исходном состоянии; I – скорость десорбции.

возможные различия химических свойств метеоритных алмазов из разных метеоритов, что свидетельствовало бы о различных источниках происхождения и химической “истории” межзвездных алмазов.

Другое важное следствие полученных результатов – вывод о существенно различающейся химической активности УДА различных типов, проявляющейся в реакциях с химическими веществами, используемыми при химической экстракции. Используемые СН-7 и К-2 синтезированы в существенно различных условиях. Условия взрывного синтеза могут влиять как на форму [30], так и на структуру поверхностной оболочки [26, 31] наноалмазов. Химическая активность поверхности алмаза в различных средах, с другой стороны, зависит от атомной структуры поверхности [32, 33]. Можно предположить поэтому, что обнаруженное различие химической активно-

сти УДА различных типов обусловлено “наследственными” признаками, формирующимися на стадии синтеза наноалмазов.

Термодесорбция активных и инертных газов

Результаты изучения химического состава летучих продуктов, десорбирующихся из УДА при нагреве (метод ТДМС), использованы для установления роли химии поверхности в термодесорбции инертных газов из наноалмазов, что необходимо для выяснения механизмов термодесорбции при низких и высоких температурах и интерпретации данных анализа инертных газов в метеоритных алмазах [10, 11]. Для этого использована разработанная методика одновременной регистрации активных и инертных газов при программированном нагреве до 1600°C [34]. Исследованы образцы УДА двух типов СН-7о и СН-7х с

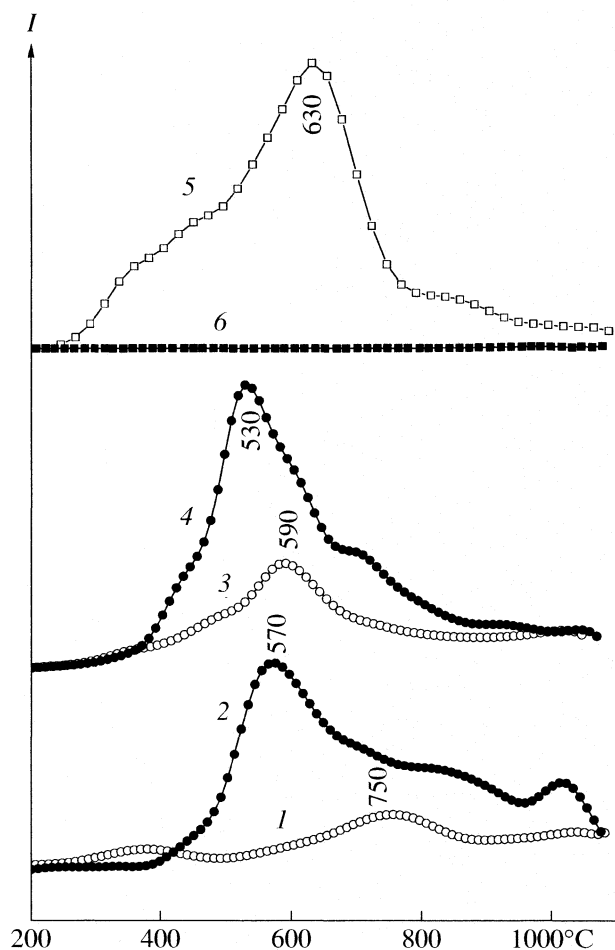


Рис. 4. Влияние химической обработки на температурные профили термодесорбции: CO, $m/z = 28$ (1–4) и HCl, $m/z = 36$ (5, 6) для УДА СН-7 и К-2 до обработки (1 и 2); СН-7 и К-2 после обработки (3, 5 и 4, 6).

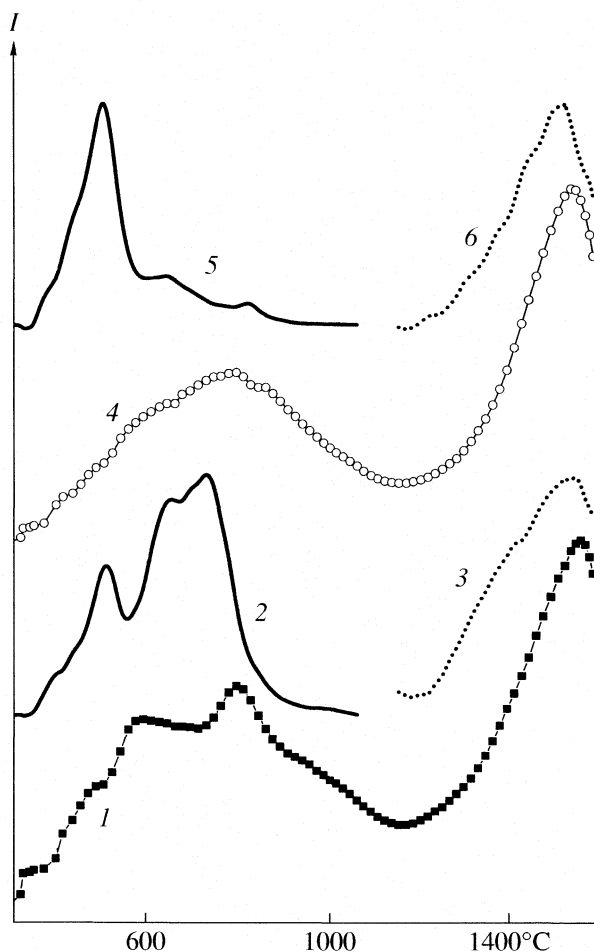


Рис. 5. Термодесорбция имплантированного аргона (1 кэВ) и активных газов из УДА СН-7о и СН-7х; 1 – Ar из СН-7х, 2 – суммарное выделение активных газов из СН-7х, 3 – азот из СН-7х, 4 – Ar из СН-7о, 5 – суммарное выделение активных газов из СН-7о, 6 – азот из СН-7о.

существенно различными поверхностными свойствами. Имплантацию ионов аргона с энергией 1 кэВ при одинаковой дозе проводили как в [22].

Температурные профили выделения имплантированного аргона имеют бимодальный характер с максимумами вблизи 500–800 и 1200–1500°C (рис. 5), как и в случае инертных газов в метеоритных алмазах [10], и слабо зависят от типа УДА. В то же время термодесорбция активных газов (CO, CO₂, C_xH_y и др.), показанная на рис. 5 в виде полного ионного тока масс-спектрометра, существенно различается для двух образцов. Отсутствует корреляция между низкотемпературной десорбцией аргона и активных газов. Таким образом, низкотемпературная десорбция инертных газов из наноалмазов не связана с разрушением поверхностного слоя, сопровождающимся десорбцией активных газов. В то же время высокотемпературная десорбция аргона сопровождается десорбцией азота (измеряемого в виде двухзаряд-

ного иона N²⁺ в масс-спектрах – рис. 5), являющегося объемной примесью в УДА.

Полученные результаты подтверждают предложенную модель формирования температурных профилей выделения инертных газов из метеоритных алмазов, согласно которой атомы инертных газов захвачены в алмазе на кристаллических дефектах двух типов с существенно различающимися энергиями связи [35, 36]. Низкотемпературная десорбция инертных газов обусловлена термоактивацией захваченных атомов с низкой энергией связи. Высокотемпературная десорбция определяется выделением сильно связанных атомов инертных газов при разрушении алмазной структуры (“графитизацией”), протекающей от поверхности к центру наночастицы алмаза [37]. Профили высокотемпературной десорбции азота могут использоваться для количественной оценки эффективности этого процесса. В рамках такой модели появляется воз-

возможность оценивать энергии ионов, внедренных в космические наноалмазы в околозвездном пространстве, по данным лабораторного анализа метеоритных алмазов [36].

Таким образом, хотя химическая процедура, используемая для экстракции космических наноалмазов из метеоритов, модифицирует состав и структуру поверхностных функциональных групп, некоторые особенности могут частично сохраняться (CH_x-группы). Изменения химии поверхности (СО- и СI-группы) в результате экстракционной процедуры контролируются начальными свойствами поверхности. Это означает, что экстракционная процедура не стирает полностью информацию о химических свойствах поверхности наноалмазов в межзвездном пространстве. Использование специально подготовленного набора синтетических УДА с различными химическими свойствами в экспериментах такого рода дает возможность построения “калибровочных кривых”, позволяющих реконструировать некоторые особенности химического строения поверхности алмазных частиц в межзвездном пространстве (и, следовательно, судить о химических процессах в окрестностях звезд) по данным исследований химии поверхности метеоритных алмазов. Кроме того, показано, что одновременное изучение термодесорбции инертных и активных (азот) газов позволяет оценивать энергию ионной имплантации инертных газов в наноалмазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-05-01036).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лямкин А.И., Петров Е.А., Ершов А.П. и др. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 3. С. 611.
2. Lewis R.S., Ming T., Wacker J.F. et al. // Nature. 1987. V. 326. P. 160.
3. Долматов В.Ю. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 7. С. 607.
4. Кулакова И.И. // Физ. тв. тела. 2004. Т. 46. № 4. С. 621.
5. Liu Y., Gu Zh., Margrave J.L., Khabashesku V.N. // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 3924.
6. Spitsyn B.V., Davidson J.L., Gradoboev M.N. et al. // Diam. Relat. Mater. 2006. V. 15. P. 296.
7. Ray M.A., Shenderova O., Hook W. et al. // Ibid. 2006. V. 15. P. 1809.
8. Лисичкин Г.В., Корольков В.В., Тарасевич Б.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 2006. № 12. С. 2130.
9. Ott U. // Nature. 1993. V. 364. P. 25.
10. Huss G.R., Lewis R.S. // Meteoritics. 1994. V. 29. P. 791.
11. Фисенко А.В., Семенова Л.Ф. // Геохимия. 2005. № 2. С. 131.
12. Clayton D.D. // Astrophys. J. 1989. V. 340. P. 613.
13. Ott U. // Ibid. 1996. V. 463. P. 344–348.
14. Mutschke H., Dorschner J., Henning Th. et al. // Ibid. 1995. V. 454. P. L157.
15. Hill H.G.M., d'Hendecourt L.B., Perron C., Jones A.P. // Meteorit. Planet. Sci. 1997. V. 32. P. 713.
16. Braatz A., Ott U., Henning Th. et al. // Ibid. 2000. V. 35. P. 75.
17. Andersen A.C., Jørgensen U.G., Nicolaisen F.M. et al. // Astron. Astrophys. 1998. V. 330. P. 1080.
18. Kuznetsov V.L., Aleksandrov M.N., Zagoruiko I.V. et al. // Carbon. 1991. V. 29. P. 665.
19. Jiang T., Xu K. // Ibid. 1995. V. 33. P. 1663.
20. Mironov E., Koretz A., Petrov E. // Diam. Relat. Mater. 2002. V. 11. P. 872.
21. Mitev D., Dimitrova R., Spassova M. et al. // Ibid. 2007. V. 16. P. 776.
22. Koscheev A.P., Gromov M.D., Mohapatra R.K., Ott U. // Nature. 2001. V. 412. P. 615.
23. Ando T., Yamamoto K., Ishii M. et al. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1993. V. 89. P. 3635.
24. Koscheev A.P., Panin I.A., Ott U. // Meteorit. Planet. Sci. 1998. V. 33. P. A88.
25. Butenko Yu.V., Kuznetsov V.L., Paukshtis E.A. et al. // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2006. V. 14. P. 557.
26. Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я. и др. // Физика тв. тела. 1997. Т. 39. С. 1125.
27. Maul J., Marosits E., Sudek Ch. et al. // Phys. Rev. 2005. V. B72. P. 245401.
28. Merchel S., Ott U., Herrmann S. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. P. 4949.
29. Jiang T., Xu K., Ji S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. V. 92. P. 3401.
30. Chen P., Huang F., Yun Sh. // Carbon. 2003. V. 41. P. 2093.
31. Iakoubovskii K., Baidakova M.V., Wouters B.H. et al. // Diam. Relat. Mater. 2000. V. 9. P. 861.
32. Cheng C.-L., Chang H.-C., Lin J.-C. et al. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 3713.
33. de Theije F.K., Roy O., van der Laag N.J., van Enckevort W.J.P. // Diam. Relat. Mater. 2000. V. 9. P. 929.
34. Koscheev A.P., Gromov M.D., Zaripov N.V., Ott U. // Meteorit. Planet. Sci. 2004. V. 39. P. A55.
35. Koscheev A.P., Ott U. // Ibid. 2000. V. 35. P. A92.
36. Koscheev A.P., Gromov M.D., Gorokhov P.V. et al. // Ibid. 2005. V. 40. P. A87.
37. Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Yu.V. et al. // Chem. Phys. Letters. 1994. V. 222. P. 343.

ТЕРМОДЕСОРБЦИОННАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО РАДИАЦИОННЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2008 г. А. П. Кощеев, П. В. Горохов, А. А. Перов, Н. Ю. Петренко, С. А. Хатилов

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

E-mail: koscheev@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 31.01.2008 г.

Проведено масс-спектрометрическое изучение продуктов вакуумного пиролиза политетрафторэтилена (ПТФЭ), модифицированного γ -облучением в состоянии расплава, при различных температурах. Обнаружено, что радиационная модификация приводит к появлению дополнительной стадии терморазложения ПТФЭ при пониженных температурах по сравнению с необлученным ПТФЭ. Установлено, что химический состав газовых составляющих терморазложения при всех температурах существенно изменяется после облучения ПТФЭ и свидетельствует о повышении молекулярной массы продуктов разложения. Результаты дополнительного исследования терморазложения сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом свидетельствуют об образовании боковых CF_3 -групп при облучении ПТФЭ. Получены также данные о составе газообразных продуктов радиолиза ПТФЭ при γ -облучении.

Интерес к изучению политетрафторэтилена (ПТФЭ), модифицированного γ -облучением в состоянии расплава, обусловлен возможностью существенного улучшения физико-механических свойств ПТФЭ с помощью такой обработки и необходимостью выяснения механизмов радиационно-стимулированных процессов в этих условиях [1–5]. Для изучения радиационно-стимулированных химических процессов в ПТФЭ вблизи точки плавления использовались разнообразные аналитические методы, включая ЯМР [5], ЭПР [6], ИК-спектроскопии [5] и др. [7] Получены свидетельства образования разветвлений и сшивок цепей, боковых ответвлений, двойных связей.

Важной характеристикой радиационно-модифицированных полимеров является их термическая стойкость, изучаемая обычно методом термогравиметрического анализа (ТГА). Метод позволяет получать информацию о влиянии ионизирующего излучения на скорости и энергии активации терморазложения различных полимерных материалов [8, 9], включая влияние электронного и протонного облучения на термостойкость ПТФЭ [10–13]. В ряде работ методом термогравиметрии обнаружено, что облучение, включая γ -облучение, приводит к появлению дополнительной стадии терморазложения политетрафторэтилена при пониженных температурах по сравнению с необлученными образцами [14, 15]. Механизм такого разложения остается неясным из-за недостаточной информативности метода термогравиметрии, не позволяющего определять хими-

ческий состав газообразных продуктов терморазложения.

Термодесорбционная масс-спектрометрия (ТДМС) (термопрограммированная пиролизационная масс-спектрометрия) успешно использовалась при изучении процессов терморазложения полимеров [16–19], в частности ПТФЭ [20, 21], а также для получения информации о химических превращениях в полимерах под действием облучения [22–24]. В данной работе метод ТДМС применен к изучению термодеструкции радиационно-модифицированного ПТФЭ с целью определения температурных зависимостей процесса и состава продуктов терморазложения и получения информации о химических изменениях в полимере, вызванных облучением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованы объемные образцы ПТФЭ марки Ф-4, полученные прессованием исходного порошка с последующей термообработкой. Образцы облучали на γ -источнике ^{60}Co (мощность облучения 5 кГр/ч, поглощенная доза 200 кГр) в термостатированной камере при температуре 330°C в инертной атмосфере (проточный режим).

Для исследований использовали пробы в виде пленок толщиной 100 мкм, вырезанные с помощью микротомы “МЗП-01-Техном” из участка образца на расстоянии 0.3 см от поверхности. Поскольку предполагается, что облучение ПТФЭ приводит к образованию боковых участков поли-

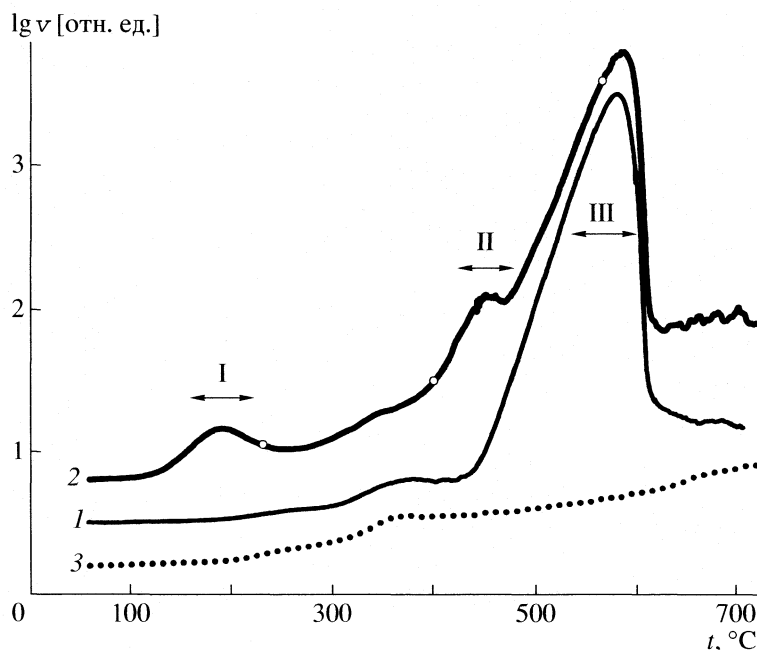


Рис. 1. Температурные профили скорости полного газовойделения исходного (1) и облученного (2) ПТФЭ при линейном нагреве в вакууме; 3 – фоновое газовойделение (без образца); v – полная скорость газовойделения. Кривые смещены по оси ординат без изменения масштаба. Остальные обозначения: см. текст.

мерных цепей, дополнительно исследован пиролиз сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (FEP-Teflon “DuPont”), характеризующегося высоким содержанием таких ответвлений.

Образцы массой 0.6–1.3 мг в контейнерах из никелевой фольги (контейнеры предварительно очищались УЗ-обработкой в ацетоне и дистиллированной воде и высушивались) помещали вгрузочное устройство вакуумной печи, соединенной с масс-спектрометрическим высоковакуумным постом на базе магниторазрядного насоса. После откачки системы вакуумную печь обезгаживали при температуре 1100 °C. После остывания печи давление остаточных газов составляло $\sim 10^{-7}$ Торр. С помощью магнита контейнер с образцом сбрасывали в активную зону печи и включали программированный нагрев со скоростью 5 К/мин.

Выделяющиеся продукты пиролиза непрерывно откачивались в процессе нагрева со скоростью 2 л/с. В процессе нагрева регистрировали масс-спектры выделяющихся газов в интервале температур 20–750 °C с помощью монопольного масс-анализатора MX-7304. Диапазон массовых чисел составлял 10–250 а. е. м. при скорости сканирования масс-спектра 0.5 а. е. м/с. Для выбранных пиков в масс-спектре определяли профили термовыделения (термограммы). В данных условиях эксперимента интенсивности пиков различных ионных фрагментов в масс-спектре пропорциональны скоростям выделения соответствующих компонентов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурные профили (термограммы) полного давления летучих продуктов пиролиза Ф-4 приведены на рис. 1. Исходный (необлученный) фторопласт характеризуется одномодовым узким профилем терморазложения с максимумом вблизи 580 °C и полушириной ~ 40 °C (рис. 1, кривая 1), что согласуется с известными данными [21]. Анализ масс-спектра газовойделения необлученного образца (рис. 2, спектр 1) показал, что основными ионными фрагментами являются CF^+ ($m/z = 31$), C_2F_3^+ ($m/z = 81$), C_2F_4^+ ($m/z = 100$), CF_2^+ ($m/z = 50$) и CF_3^+ ($m/z = 69$). Такая картина типична для тетрафторэтилена C_2F_4 . Наблюдаются также менее интенсивные, но заметные пики с $m/z = 131$ (C_3F_5^+) и 150 (C_3F_6^+) и др. Относительные интенсивности пиков в масс-спектре исходного образца не зависят от температуры в интервале 250–600 °C.

Количественный анализ масс-спектра с помощью имеющихся масс-спектрометрических баз данных позволил предположить, что использованный исходный Ф-4 разлагается в вакууме с образованием мономера C_2F_4 и гексафторпропилена C_3F_6 , что согласуется с известными данными [25]. Рассчитанное соотношение $\text{C}_2\text{F}_4 : \text{C}_3\text{F}_6$ для исследованного образца составляет $\sim 30 : 1$ в соответствии с [25]. Профили термовыделения этих продуктов практически не различаются, что сви-

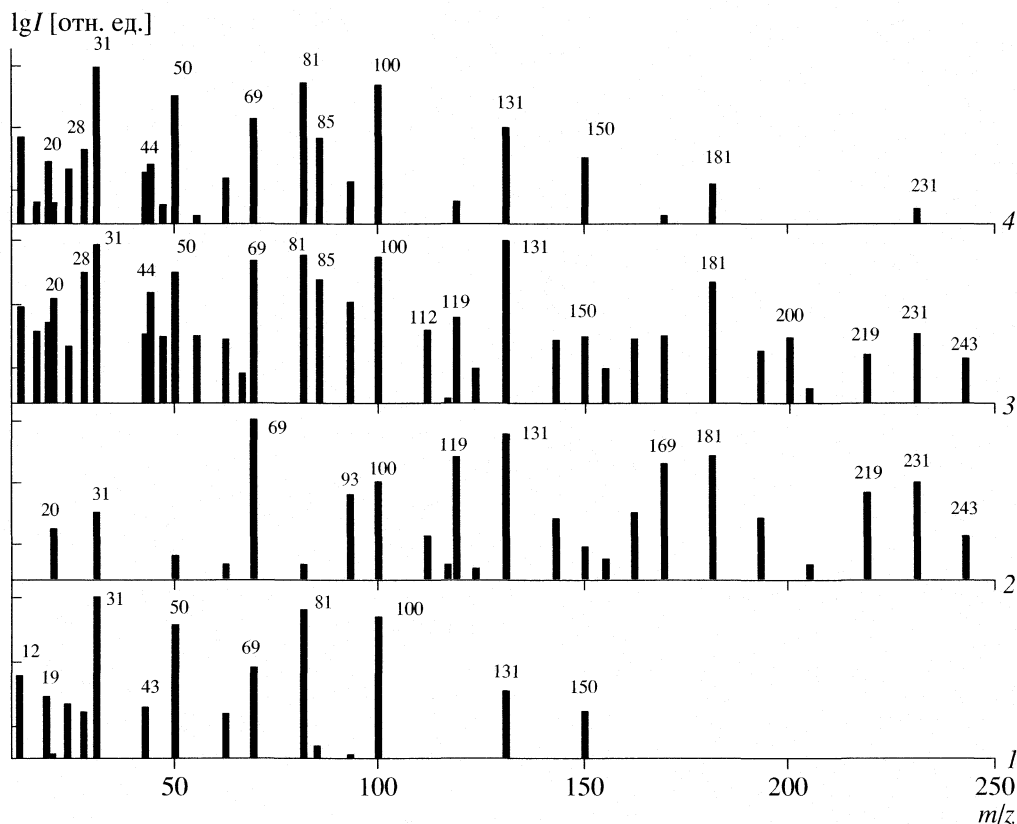


Рис. 2. Масс-спектры летучих продуктов терморазложения ПТФЭ при разных температурах; 1 – необлученный ПТФЭ при 580°C. Облученный ПТФЭ при 190 (2), 455 (3) и 580°C (4). Нормировка на пик максимальной интенсивности (*I*) в каждом спектре.

детельствует об их образовании в результате одного и того же “элементарного” процесса деполимеризации.

Облучение Ф-4 приводило к заметным изменениям характера терморазложения. В термограмме полного давления летучих продуктов (рис. 1, кривая 2) появились новые максимумы вблизи 190 (область I) и 455°C (область II) при несущественных изменениях в области основного пика разложения вблизи 580°C (область III). Количественные оценки показывают, что в интервале 100–300°C выделяется ~0.2% от общего количества продуктов пиролиза Ф-4. Дополнительное газовыделение вблизи 450°C не превышает нескольких процентов от суммарного газовыделения. Отметим, что дополнительная стадия терморазложения ПТФЭ, облученного электронами в вакууме при температуре 385°C, наблюдалась также вблизи 470°C (область II в нашем случае) методом термогравиметрии [14].

На рис. 2 приведены масс-спектры летучих продуктов терморазложения облученного образца при различных температурах, а на рис. 3 показаны температурные профили интенсивности различных ионных фрагментов масс-спектров исходного и облученного ПТФЭ. Приведенные

результаты свидетельствуют, что химический состав продуктов существенно различается на различных стадиях пиролиза. В области I (200°C) основными ионными фрагментами масс-спектра являются пики с $m/z = 69$ (CF_3^+) и 131 (C_3F_5^+) (рис. 2, спектр 2) с отношением интенсивностей, равным 1.6. Анализ полного масс-спектра показал, что основной состав газовыделения в области I вблизи 200°C приблизительно может быть описан модельной смесью C_6F_{14} (2-перфторметилгептан, характеризующийся боковой группой CF_3) и C_7F_{14} (перфторгептен-1, характеризующийся наличием двойной связи) в соотношении 10 : 7. Поскольку облучение ПТФЭ проводили при температуре 330°C, то газовыделение вблизи 200°C может быть связано только с газообразными продуктами радиолитического разложения полимера, захваченными в объеме образца из-за ограниченной скорости диффузии. Это предположение подтверждено в контрольных измерениях проб, взятых с поверхности облученного образца. В этом случае газовыделение в области 200°C было существенно меньше. Можно предположить поэтому, что в состав летучих продуктов, выделяющихся в газовую фазу в про-

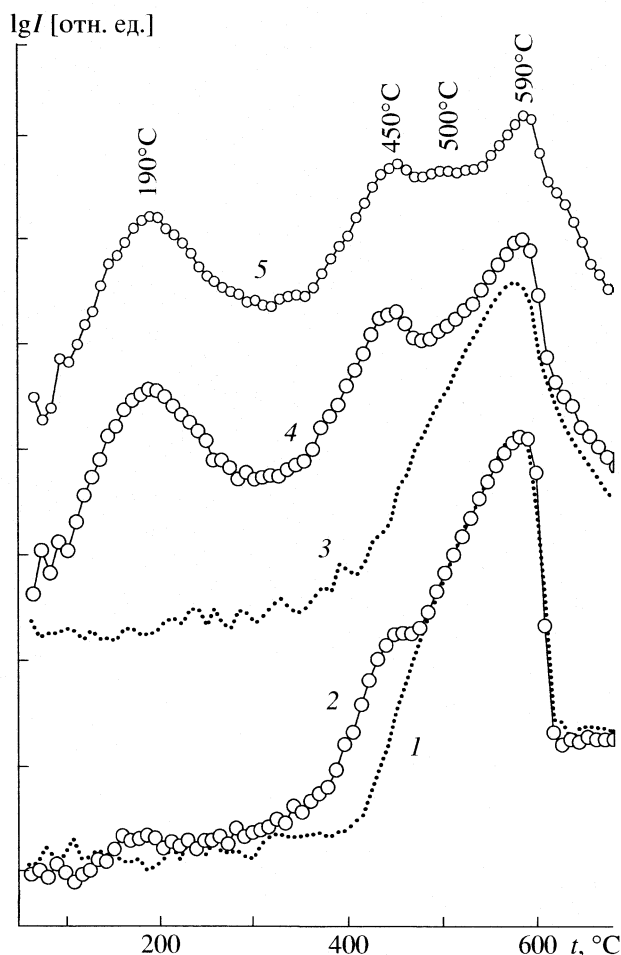


Рис. 3. Термограммы различных ионных фрагментов 1, 2 – CF_2^+ ($m/z = 50$); 3, 4 – C_3F_5^+ ($m/z = 131$); 5 – C_4F_7^+ ($m/z = 181$) в масс-спектрах продуктов пиролиза исходного (1, 3) и облученного (2, 4, 5) ПТФЭ. Кривые разнесены по вертикали.

цессе радиолитического разложения ПТФЭ при повышенных температурах, входят C_6F_{14} и C_7F_{14} .

Основными ионными фрагментами масс-спектра облученного образца в области II (450°C) являются C_3F_5^+ ($m/z = 131$), CF^+ ($m/z = 31$), CF_3^+ ($m/z = 69$), C_2F_3^+ ($m/z = 81$), C_2F_4^+ ($m/z = 100$), C_4F_7^+ ($m/z = 181$), как показано на рис. 2 (спектр 3). Газовыделение необлученного образца в этой области мало (почти в 10 раз меньше газовыделения облученного образца при этих температурах). Состав продуктов дополнительного газовыделения в области II вблизи 450°C , появляющегося после облучения ПТФЭ и составляющего $\sim 2\%$ от общего газовыделения, может быть удовлетворительно описан смесью мономера C_2F_4 и C_7F_{14} (перфторгептен-1 с двойной связью) в соотношении 0.7 : 1. Не исключено присутствие небольшого количества C_6F_{14} (2-перфторметилгептан с боковой

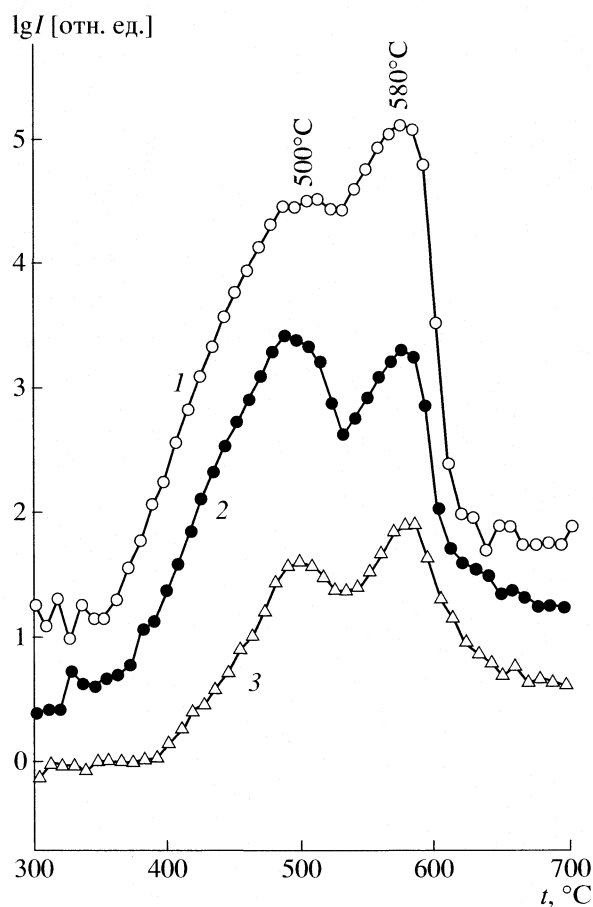


Рис. 4. Температурные профили характерных пиков в масс-спектрах продуктов терморазложения сополимера FEP; 1 – C_2F_4^+ ($m/z = 100$); 2 – C_3F_5^+ ($m/z = 131$); 3 – C_4F_7^+ ($m/z = 181$). Кривые разнесены по вертикали.

группой CF_3). Эти продукты, очевидно, образуются при разложении менее термостойких фрагментов полимерных цепей, образовавшихся в результате радиационной сшивки и разветвления.

Наиболее интенсивными ионными фрагментами в масс-спектре облученного ПТФЭ в области III (580°C) основного максимума являются пики с массами (m/z) 31, 81, 100 и 50 (рис. 2, спектр 4), как и для необлученного образца (рис. 2, спектр 1). Основным продуктом пиролиза в этой области является мономер C_2F_4 , как и для исходного ПТФЭ. Однако для облученного образца наблюдаются дополнительные пики C_4F_7^+ ($m/z = 181$), C_5F_9^+ ($m/z = 231$) и др. (рис. 2, спектр 4), а также увеличиваются относительные интенсивности C_3F_5^+ ($m/z = 131$) (рис. 3, кривые 3, 4) и C_3F_6^+ ($m/z = 150$) по сравнению с необлученным образцом. Отноше-

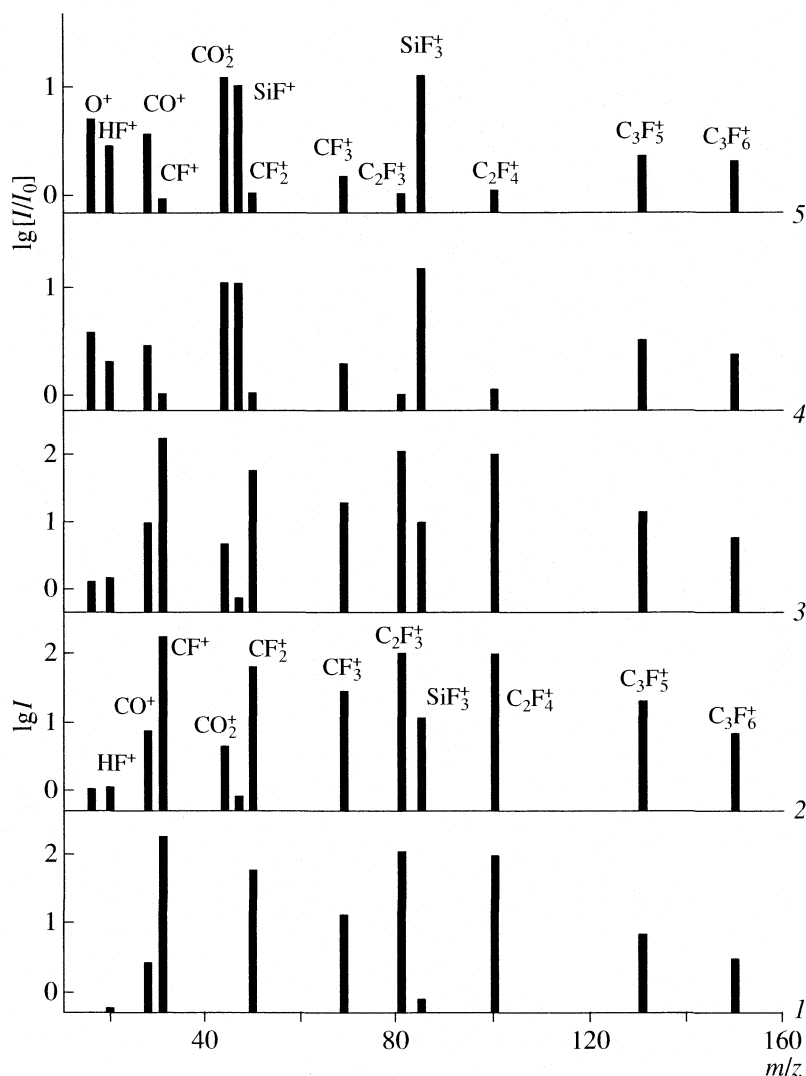


Рис. 5. Масс-спектры (нормированы на интенсивность пика $m/z = 81$) продуктов терморазложения ПТФЭ и сополимера FEP вблизи температуры 580°C ; 1 – исходный ПТФЭ, 2 – облученный ПТФЭ, 3 – сополимер FEP, 4 – отношение масс-спектров облученного и исходного ПТФЭ, 5 – отношение масс-спектров FEP и исходного ПТФЭ.

ние $\text{C}_3\text{F}_5^+/\text{CF}_2^+$ в результате облучения увеличилось в 2.7 раза (рис. 3, кривые 3, 4), отношение $\text{C}_3\text{F}_6^+/\text{CF}_2^+$ – в 2 раза, отношение $\text{C}_2\text{F}_4^+/\text{CF}_2^+$ практически не изменилось (рис. 3, кривые 1, 2). Анализ показал, что вблизи 580°C облученный образец характеризуется дополнительным (радиационно-наведенным) газовыделением по сравнению с исходным ПТФЭ, которое может быть описано модельной смесью гексафторпропилена C_3F_6 , C_7F_{14} (перфторгептен-1 с двойной связью) и C_6F_{12} (перфтор-2-метилпентен-2, характеризующийся тремя концевыми CF_3 -группами и двойной связью) в соотношении $\sim 4 : 4 : 1$. Кроме того, облучение приводило к существенному увеличению образования HF ($m/z = 20$), CO ($m/z = 28$), CO_2 ($m/z = 44$) и SiF_4 (пик CF_3^+ с $m/z = 85$) (рис. 2), природа

которого остается неясной (реакция продуктов облученного ПТФЭ со стенками вакуумной печи, неконтролируемые примеси в ПТФЭ).

Как предположено в [14], дополнительная стадия терморазложения облученного ПТФЭ вблизи $450\text{--}470^\circ\text{C}$ может быть связана с радиационно-стимулированным образованием боковых CF_3 -групп, которые идентифицированы ранее в облученном ПТФЭ методом ЯМР [26]. Для проверки этого предположения мы исследовали терморазложение сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (FEP-Teflon “DuPont”), характеризующегося высоким содержанием таких ответвлений. На рис. 4 приведены температурные профили некоторых ионных фрагментов масс-спектра продуктов разложения при программном нагреве образца FEP. Сополимер, так же как и облученный ПТФЭ, характеризуется

двумя основными стадиями терморазложения. Положение высокотемпературного максимума (~580°C) одинаково для ПТФЭ и FEP, однако “низкотемпературный” максимум в случае FEP несколько сдвинут к большим температурам (~500°C) по сравнению с модифицированным ПТФЭ (450°C). Такое различие может быть связано с высокой концентрацией боковых групп в FEP по сравнению с модифицированным ПТФЭ (некоторое смещение максимума 470°C к большим температурам с ростом дозы облучения показано на рис. 8 в работе [14] без обсуждения этого эффекта). С другой стороны, тонкая структура термограммы ионного фрагмента $C_4F_7^+$ ($m/z = 181$), являющегося основным пиком в масс-спектре C_6F_{12} (перфтор-2-метилпентен-2 с тремя концевыми CF_3 -группами и двойной связью), для модифицированного ПТФЭ (рис. 3, кривая 5) свидетельствует о существовании дополнительной стадии терморазложения с максимумом вблизи 500°C, как и в FEP (рис. 4).

Масс-спектры основных летучих продуктов терморазложения FEP вблизи главного максимума (580°C), приведенные на рис. 5 (спектр 3), демонстрируют близкое сходство с масс-спектрами облученного ПТФЭ (рис. 5, спектр 2) в сравнении с исходным ПТФЭ (рис. 5, спектр 1), включая специфические особенности (присутствие CO , SiF_4 , HF). Наблюдается даже количественное соответствие характеристик масс-спектров FEP и облученного ПТФЭ. В частности, нормированные интенсивности пиков масс-спектров для облученного ПТФЭ и FEP относительно необлученного ПТФЭ увеличиваются в 3.1 и 2.1 раза для $C_3F_5^+$ ($m/z = 131$) и в 2.2 и 1.9 для $C_3F_6^+$ ($m/z = 150$), соответственно (рис. 5, спектры 4, 5) при неизменности относительной интенсивности (близкой к 1.0) пиков CF^+ ($m/z = 31$), $C_2F_3^+$ ($m/z = 81$), $C_2F_4^+$ ($m/z = 100$), CF_2^+ ($m/z = 50$). Эти данные позволяют сделать предположение о сходстве основных особенностей механизмов и химического состава продуктов терморазложения FEP и радиационно-модифицированного ПТФЭ.

Таким образом, при вакуумном пиролизе радиационно-модифицированного ПТФЭ в интервале температур 20–750°C обнаружены две новые области газовыделения вблизи 200 и 450°C в дополнение к основной области вблизи 580°C, характерной для исходного ПТФЭ. Масс-спектрометрический состав газообразных продуктов существенно зависит от температуры пиролиза облученного образца в отличие от случая исходного ПТФЭ. Сравнение результатов анализа сополимера FEP и облученного ПТФЭ свидетельствует о важной ро-

ли боковых CF_3 -групп в терморазложении модифицированного ПТФЭ в интервале 400–600°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun J., Zhang Y., Zhong X., Zhu X. // Radiat. Phys. Chem. 1994. V. 44. № 6. P. 655.
2. Oshima A., Tabata Y., Kudoh H., Seguchi T. // Ibid. 1995. V. 45. № 2. P. 269.
3. Хатинов С.А., Нурмухаметов Р.Н., Селиверстов Д.И., Сергеев А.М. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2006. Т. 48. № 2. С. 263.
4. Брук М.А. // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 6. С. 403.
5. Lappan U., Geißler U., Scheler U. // Macromol. Mater. Eng. 2007. V. 292. № 5. P. 641.
6. Oshima A., Seguchi T., Tabata Y. // Rad. Phys. Chem. 1999. V. 55. № 1. P. 61.
7. Абрамова И.М., Казарян Л.Г., Большакова Н.И., Тухомиров В.С. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 1991. Т. 33. № 1. С. 28.
8. Mishra R., Tripathy S.P., Fink D., Dwivedi K.K. // Radiat. Eff. Defects Sol. 2004. V. 159. № 11–12. P. 569.
9. Zhang W., Li Y., Wei L., Fang Y. // Materials Letters. 2003. V. 57. № 22–23. P. 3366.
10. Tripathy S.P., Mishra R., Fink D., Dwivedi K.K. // Radiat. Eff. Defects Sol. 2004. V. 159. № 11–12. P. 607.
11. Senna M.M., Aly H.A., Ali Z.I., El-Naggar A.M. // Polym. Degrad. Stab. 2001. V. 71. № 1. P. 53.
12. Lappan U., Häußler L., Pompe G., Lunkwitz K. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 66. № 12. P. 2287.
13. Lunkwitz K., Lappan U., Scheler U. // J. Fluor. Chem. 2004. V. 125. P. 863.
14. Lappan U., Geißler U., Häußler L. et al. // Nucl. Instrum. Method. Phys. Res. B. 2001. V. 185. P. 178.
15. Oshima A., Ikeda S., Katoh E., Tabata Y. // Rad. Phys. Chem. 2001. V. 62. P. 39.
16. Westall W.A., Pidduck A.J. // J. Anal. Appl. Pyrol. 1987. V. 11. P. 3.
17. Morelli J.J. // Ibid. 1990. V. 18. P. 1.
18. Perng L.H., Tsai C.J., Ling Y.C. // Polymer. 1999. V. 40. P. 7321.
19. Howell B.A. // J. Therm. Anal. Calorimetry. 2007. V. 89. № 2. P. 393.
20. Бузник В.М., Михалин И.Н., Семьяников П.П. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. № 5. С. 605.
21. Поздняков А.О., Гинзбург Б.М., Иванов М.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. № 6. С. 462.
22. Муинов Т.М., Габайдулина Л.И. // Механика композиционных материалов. 1992. № 5. С. 698.
23. Buchalla R., Boess Ch., Bögl K.W. // Appl. Radiat. Isotopes. 2000. V. 52. № 2. P. 251.
24. Rye R.R. // J. Polym. Sci. B. 1988. V. 26. № 10. P. 2133.
25. Siegle J.C., Muus L.T., Lin T.P., Larsen H.A. // J. Polymer Sci. 1964. V. A2. P. 391.
26. Fuchs B., Scheler U. // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 120.

УДК 543.27

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$: ДЕТЕКТИРОВАНИЕ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОЗОНА В ВОЗДУХЕ

© 2008 г. Т. В. Бельшева*, Г. Н. Герасимов*, В. Ф. Громов*, Л. И. Трахтенберг*,**

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

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

E-mail: belysh@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 31.01.2008 г.

Исследовано детектирование низких концентраций озона в воздухе (не выше 120 ppb) полупроводниковыми пленками на основе $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$, полученными в результате лазерной абляции соответствующих мишеней на подложки из оксида алюминия. Установлено, что температура подложки при нанесении пленок влияет на их сенсорные свойства. Исследовано влияние температуры на чувствительность пленок к озону в интервале 200–380°C. Показано, что максимальная чувствительность достигается при 250°C вне зависимости от температуры нанесения пленок на подложку. Определена зависимость чувствительности пленок от концентрации озона в воздухе. Установлено, что при одном и том же соотношении между In_2O_3 и Fe_2O_3 чувствительность сенсорных пленок, изготовленных методом лазерной абляции, значительно выше, чем у толстопленочных сенсоров, полученных из водных металл-оксидных суспензий методом трафаретной печати. Рассмотрены возможные причины наблюдаемых эффектов.

Кондуктометрические сенсоры на основе In_2O_3 с успехом используются для детектирования сверхнизких концентраций озона (<100 ppb) в воздухе [1]. Эти сенсоры, отличаясь высокой чувствительностью, имеют относительно низкую стоимость, просты в употреблении и потому представляют большой интерес в качестве персональных датчиков, контролирующих содержание озона в воздухе. Озон вызывает падение проводимости In_2O_3 , относящегося к полупроводникам n-типа, в результате захвата электронов из зоны проводимости молекулами озона, адсорбированными на поверхности полупроводника [2]. Показано, что добавки к In_2O_3 оксидов металлов переменной валентности приводят к значительному увеличению чувствительности сенсора [1, 3]. Литературные данные [1, 4] и результаты наших исследований показывают, что наиболее чувствительной сенсорной системой для детектирования озона в воздухе является система на основе $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$, которая и выбрана объектом исследования. Активирующее действие Fe_2O_3 в этой системе обусловлено образованием реакционноспособных групп Fe–ОН, промотирующих распад озона с образованием атомов кислорода [1].

Известно, что свойства сенсора зависят от способа его изготовления. Один из них представляет собой так называемую толстослойную технологию, по которой чувствительный сенсорный слой получают методом трафаретной печати из пасты, содержащей гранулированный кристаллический

оксид или смесь оксидов, с последующей термической обработкой полученного на подложке чувствительного слоя до постоянного значения сопротивления. В последнее время, однако, все большее внимание уделяется тонкопленочной технологии получения чувствительных слоев полупроводниковых сенсоров. В этом случае частицы полупроводника, составляющие чувствительный слой сенсора, образуются путем агрегации малых металлоксидных кластеров в результате их осаждения на подложку из газовой или жидкой фазы. Такой подход позволяет на этапе нанесения оксида металла, изменяя условия нанесения, влиять на свойства сенсоров.

Цель данной работы заключается в определении влияния условий получения пленок $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ на их сенсорные свойства при детектировании озона в воздухе. Исследованы чувствительные пленки $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$, изготовленные методом лазерной абляции мишеней, состоящих из оксидов соответствующих металлов в определенном соотношении, а также пленки, полученные с помощью толстопленочной технологии. Как указывается в [5], лазерное осаждение полупроводников позволяло формировать пленки высокого качества, которые по сенсорным свойствам большей частью значительно превосходят тонкопленочные сенсоры, полученные другими методами. Сопоставление данных для пленок различного типа показало преимущества метода лазерного осаждения при формировании чувствительного слоя

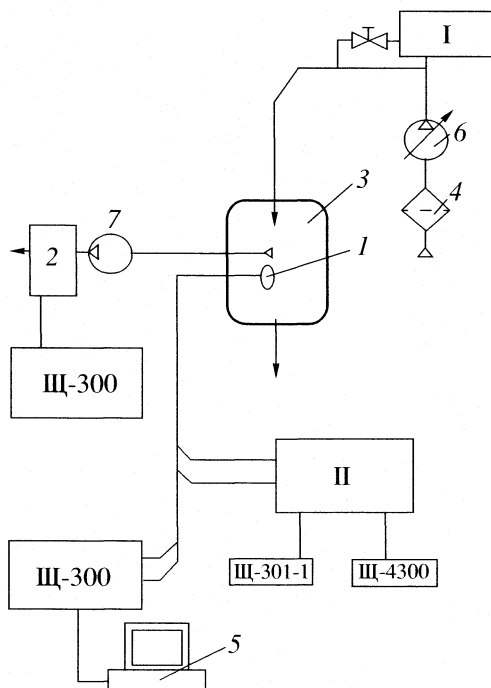


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1 – сенсор, 2 – электрохимический датчик, 3 – камера, 4 – фильтр, 5 – персональный компьютер, 6 – регулируемый насос для прокачки воздуха через генератор озона, 7 – насос для прокачки анализируемой смеси из рабочей камеры через электрохимический датчик; I – генератор озона, II – микротерморегулятор МТ-2.

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ сенсора и позволило выявить существенные особенности сенсорных эффектов в таком слое.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подложки для исследованных сенсоров представляли собой пластины Al_2O_3 (поликор) размером $2.5 \text{ мм} \times 3 \text{ мм} \times 0.3 \text{ мм}$ с Е-образными платиновыми электродами и пластины размером $1.5 \text{ мм} \times 1.5 \text{ мм} \times 0.3 \text{ мм}$ с параллельными платиновыми электродами. На обратной стороне пластины располагался платиновый нагреватель, который также использовали как терморезистор для измерения температуры. Выводы сенсора выполнены из платиновой или золотой проволоки диаметром 50 мкм. Сенсор крепился за проволочные выводы таким образом, что подложка находилась в подвешенном состоянии, и рассеивание тепла осуществлялось за счет теплообмена с воздухом и с корпусом датчика лишь через проволочные выводы. Малый температурный градиент между нагревателем и газочувствительным слоем, обусловленный конструкцией сенсора, позволял с высокой точностью поддерживать постоянную рабочую температуру сенсора путем стабилизации сопротивления нагревателя.

Сенсорные свойства полупроводниковых пленок исследовали на специальной установке, схема которой показана на рис. 1. Изменение сопротивления сенсора при адсорбции микроконцентраций озона регистрировалось с помощью универсального прибора Щ-300, с возможностью передачи сигнала на персональный компьютер (5). Для регулирования температуры сенсора использовали микротерморегулятор МТ-2. Измерения тока и напряжения на нагревателе проводили с помощью приборов Щ-301-1 и Щ-4300. Точность поддержания температуры составляла $\pm 1 \text{ К}$.

Скорость потока газа через камеру и размеры камеры ($\approx 700 \text{ мл}$) подобраны таким образом, что обдув сенсора не оказывал заметного влияния на температуру сенсорного слоя. В этом можно убедиться по отсутствию изменения сопротивления чувствительного слоя при отключении нагнетательного насоса и по постоянству тока и напряжения на терморегуляторе при включенном и выключенном насосе. Таким образом, в камере моделировался диффузионный режим работы сенсора, при котором скорость поступления озона к поверхности сенсора определяется диффузией озона в воздухе. Такой режим работы сенсора соответствует условиям мониторинга содержания озона в окружающей среде.

Регулируемый насос 6 засасывал атмосферный воздух, который проходил очистку на фильтре (4) и поступал в генератор озона. Затем газ поступал в камеру (3), в которой находился полупроводниковый чувствительный элемент – сенсор (1). Концентрацию озона в камере измеряли с помощью первичного измерительного преобразователя аэрологического электрохимического зонда (2), имеющего предел обнаружения 1 мкг/м^3 и точность измерений $\sim 5\%$ при концентрации озона 100 мкг/м^3 ($\sim 50 \text{ ppb}$, т.е. ПДК озона в воздухе рабочих помещений). Значение разности потенциалов на электрохимическом датчике контролировалось с помощью комбинированного цифрового прибора Щ-300.

В случае тонкослойной технологии нанесение чувствительного слоя проводили с использованием рубинового лазера ГОР-300, генерирующего красное излучение с длиной волны 694 нм. Световые импульсы длительностью $\sim 3 \text{ мс}$ и частотой 1 Гц обеспечивали поток энергии до $40\text{--}60 \text{ Дж/см}^2$. Для получения плазмы в камере создавали вакуум $1.2 \times 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ Перед напылением в камеру из баллона подавали кислород. Общее давление при этом составляло $10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$ В работе использовали мишень из прессованного оксида индия In_2O_3 с добавкой 3 мас. % Fe_2O_3 . Мишень располагали в фокусе луча под углом 45° к нему, подложка сенсора ориентирована параллельно мишени и находилась на расстоянии 6 см от нее. Толщина осажденного слоя определялась ко-

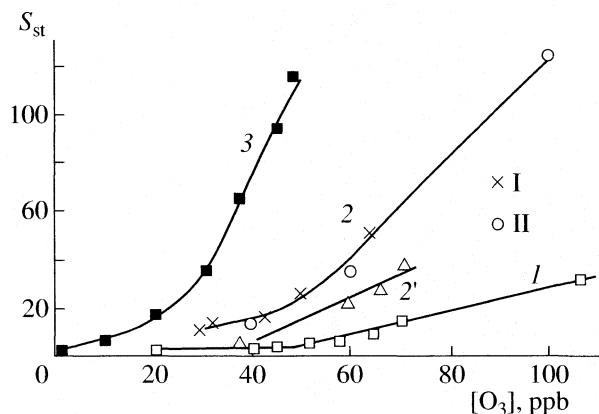


Рис. 2. Зависимости $S_{st} = R/R_0$ пленки 1 от концентрации озона в воздухе при 375 (1), 330 (2), 330 (2') (без предварительного прогрева), 250°C (3); 1 – измерения при 330°C проведены сразу после изготовления сенсора, 2 – измерения сделаны через 3 недели.

личеством импульсов лазера и измерялась методом сканирующей электронной микроскопии. Полученные методом лазерной абляции пленки формировали в потоке воздуха особой чистоты с постепенным подъемом температуры до 500°C и выдержке при этой температуре до постоянного значения сопротивления.

Процесс приготовления пленки по толсто пленочной технологии заключался в смешении соответствующих оксидов металлов особой чистоты, получении водных суспензий и нанесении их на подложки методом трафаретной печати. Формирование пленок проводили аналогично вышеописанному методу. По данным сканирующей электронной микроскопии толщина тонких пленок $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ сенсора, полученного с применением метода лазерной абляции, составляет 20–50 нм, а по толсто пленочной технологии – 5000 нм. Методом атомно-силовой микроскопии исследована поверхность пленки, полученной с применением лазерной абляции. Оказалось, что средний размер кристаллитов в этой пленке ~200–400 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электрофизические свойства пленок, полученных с применением метода лазерной абляции и содержащих двухкомпонентную систему на основе оксида индия с добавками оксида железа, при детектировании низких концентраций озона (до 120 ppb) в воздухе были исследованы в зависимости от температуры нанесения пленок на подложку (пленки 1 и 2). Лазерное нанесение пленки 1 на подложку проводили при комнатной температуре. Пленку 2 наносили на подложку, предварительно нагретую до 350°C.

Чувствительность сенсора (S) определяли как отношение $S = R/R_0$, где R_0 – сопротивление сенсо-

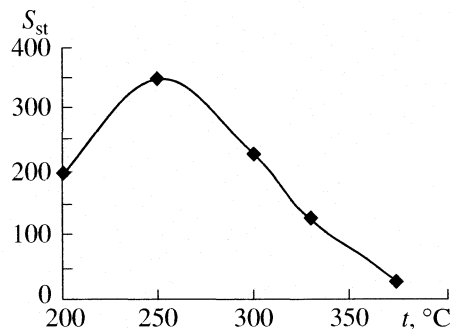


Рис. 3. Зависимость S_{st} полупроводниковой пленки 1 от температуры, $[\text{O}_3] = 100$ ppb.

ра в чистом воздухе, R – сопротивление сенсора в присутствии озона. При введении озона в камеру величина S растет, достигая стационарного значения S_{st} в течение определенного промежутка времени, которое характеризует время отклика сенсора.

На рис. 2 представлены зависимости S_{st} сенсора 1 от концентрации озона в воздухе при различных температурах. Как следует из рис. 2, предварительный прогрев металлоксидного озонового сенсора в течение 10 мин при температуре 400°C дает стабильный сенсор и увеличивает его чувствительность примерно в 2 раза. Поэтому все эксперименты в этой работе за исключением тех, которые даны на кривой 2' (рис. 2), проведены с предварительно прогретыми пленками.

Эксперименты показали (рис. 2), что при очень малых значениях $[\text{O}_3]$ соотношение между чувствительностью S_{st} сенсорных пленок и концентрацией озона в воздухе является нелинейным ($S_{st} \sim [\text{O}_3]^\alpha$, где $\alpha > 1$). Оно становится линейным при концентрациях озона выше некоторого характерного значения $[\text{O}_3]_{кр}$, лежащего в интервале 20–30 ppb. Такое изменение кривой $S_{st} - [\text{O}_3]$ может свидетельствовать об изменении механизма адсорбции озона (изменение лимитирующей стадии адсорбции). Это объясняется тем, что рост концентрации озона проходил с одновременным ростом скорости газового потока, поступающего в сосуд. Возможно, что, при концентрациях озона в сосуде 30 ppb и ниже, лимитирующей стадией процесса являлась область внешней диффузии. Линейный участок рис. 2 соответствует переходу процесса из области внешней диффузии в область, где лимитирующей стадией становится хемосорбция озона на поверхности сенсорной системы, которая сопровождается изменением концентрации носителей в приповерхностном слое полупроводника.

На рис. 3 представлена температурная зависимость S_{st} , имеющая характерный для полупроводникового сенсора вид кривой с максимумом, который наблюдается при 250°C. Согласно работе

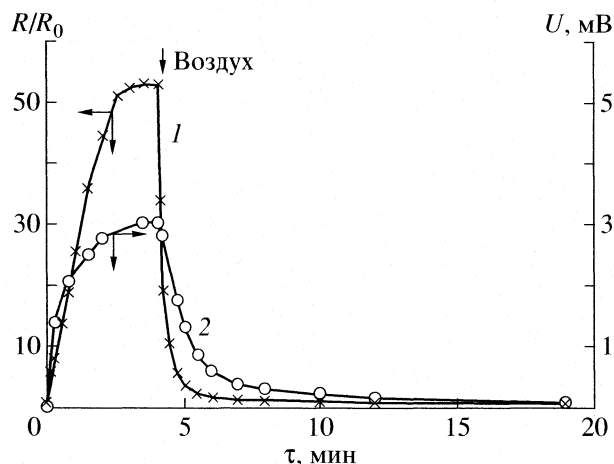


Рис. 4. Кинетика изменения относительной проводимости сенсора 1 и сигнала электрохимического датчика при детектировании озона в воздухе, $t = 365^\circ\text{C}$; 1 – сенсор 1, 2 – электрохимический датчик; $[\text{O}_3] = 105 \text{ ppb}$.

[6] такой вид кривой $S_{\text{st}} - t$ можно объяснить тем, что сенсорный эффект возникает в результате протекания процессов лэнгмюровской адсорбции молекул и реакции между этими молекулами и активными поверхностными центрами полупроводника. При этом равновесная концентрация адсорбированных молекул с повышением температуры падает, а константа скорости реакции растет, в результате чего интенсивность сенсорного отклика характеризуется максимумом при определенной температуре, зависящей от природы молекул и свойств полупроводника [6].

Наиболее важными характеристиками сенсоров являются времена отклика и релаксации, а также воспроизводимость результатов. На рис. 4 представлена кинетика изменения относительного сопротивления сенсора 1 (1) при температуре 365°C и кинетика изменения показания электрохимического датчика (2) при поступлении озона в сосуд. Видно, что время отклика (время до достижения 90% сигнала относительной проводимости

Таблица 1. Сравнение эффективности сенсоров $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$, полученных с использованием метода лазерной абляции (I – тонкопленочная технология) и методом трафаретной печати (II – толстопленочная технология)

$t, ^\circ\text{C}$	R/R_0 (I)	R/R_0 (II)
	100 ppb $[\text{O}_3]$	180 ppb $[\text{O}_3]$
250	350	50
300	225	80
375	27	30

Примечание. Максимальная чувствительность к озону соответствовала 320°C ($R/R_0 = 130$).

полупроводникового сенсора) достигается через 2–2.5 мин (необходимо принять во внимание время установления стационарной концентрации озона в сосуде), а время релаксации сенсора (90% от исходного значения проводимости) – 3–4 мин. При этих условиях время отклика электрохимического датчика составляет 3.5–4 мин, а время релаксации не менее 15 мин.

Из рис. 4 следует, что даже при работе в диффузионном режиме полупроводниковый сенсор обладает меньшим временем отклика, чем его электрохимический аналог.

Чувствительность сенсора растет с уменьшением температуры от 375 до 250°C , но при этом ухудшаются динамические характеристики: время отклика и время релаксации. С учетом этих факторов рабочая температура сенсора обычно выбирается в интервале 300 – 350°C . Аналогичные результаты получены и для сенсора озона на основе In_2O_3 с добавкой Sn [7].

Сравнение чувствительности пленки 1 при детектировании озона в воздухе и полупроводниковой пленки аналогичного состава, полученной по толстопленочной технологии (табл. 1), показывает, что сенсор, полученный по лазерной технологии, обладает значительно более высокой чувствительностью к озону.

Зависимость чувствительности S_{st} пленок, полученных толстопленочной технологией, от температуры также имеет вид кривой с максимумом при определенной температуре t_{max} , характерной для исследуемой системы. Однако значение t_{max} для этих пленок (320°C) существенно выше, чем в случае пленок, нанесенных с помощью лазерной абляции (250°C). Таким образом, повышенную активность этих пленок по сравнению с пленками, изготовленными толстопленочной технологией, нельзя объяснить простым увеличением пористости и удельной поверхности пленок. Полученные результаты дают основания полагать, что лазерный метод увеличивает дефектность структуры и позволяет получать пленки с более активными центрами хемосорбции и реакции озона на поверхности исследуемой полупроводниковой системы.

В отличие от сенсора 1 сенсор 2 получали лазерным осаждением системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$ на подложку, предварительно нагретую до 350°C . Зависимость чувствительности S_{st} сенсора от концентрации озона $[\text{O}_3]$ в воздухе (рис. 5), а также температурная зависимость S_{st} (рис. 6) для сенсорной пленки 2 имеют тот же вид, что и аналогичные зависимости для сенсора 1. Существенно, что, как и пленка 1, пленка 2 обладает максимальной чувствительностью при 250°C .

Динамические характеристики (время отклика и время релаксации) сенсора 2 измерялись в тех же условиях, что и аналогичные характеристики сенсора 1. Эти характеристики, а также значения

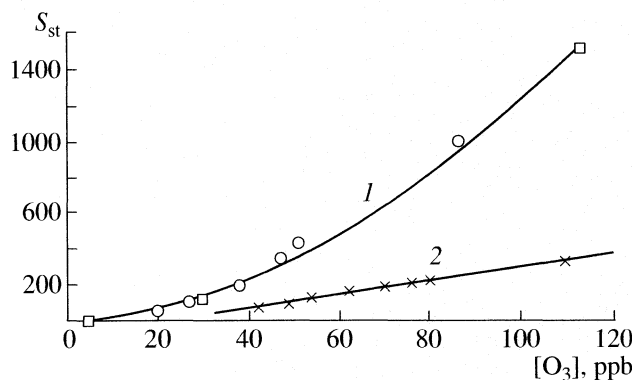


Рис. 5. Зависимости S_{st} пленки 2 от концентрации озона в воздухе при 250 (1) и 375°C (2).

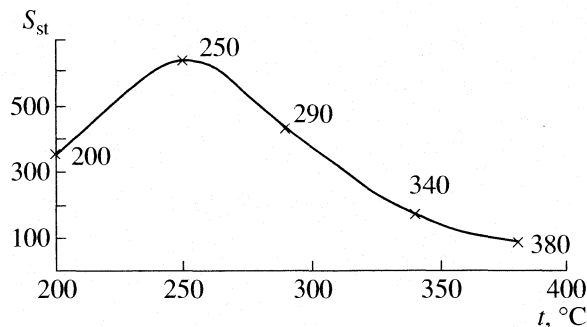


Рис. 6. Зависимость чувствительности S_{st} полупроводниковой пленки 2 от температуры; $[O_3] = 70$ ppb.

S_{st} для сенсоров 1 и 2 при различных температурах представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что чувствительность пленки $Fe_2O_3 \cdot In_2O_3$ значительно возрастает с повышением температуры лазерного нанесения пленки на подложку от ~20 до 350°C. Тот факт, что максимум чувствительности для обеих пленок наблюдается при одинаковой температуре t_{max} (~250°C), свидетельствует о том, что этот эффект обусловлен увеличением пористости и удельной поверхности пленок с повышением температуры подложки в процессе нанесения пленки, а природа и реакционная способность активных центров сенсора при этом существенно не меняются. Несмотря на то что сенсоры 1 и 2 заметно различаются по чувствительности, их динамические характеристики (время отклика и время релаксации), измеренные в диффузионном режиме (см. выше), примерно одинаковы. Вероятно, в данном случае эти характеристики определяются не свойствами сенсора, а диффузией озона из объема камеры к поверхности сенсорных пленок.

На рис. 7 значения S_{st} чувствительности к озону для сенсоров 1 и 2, изготовленных с применением метода лазерной абляции, сопоставлены со значениями S_{st} для тонкопленочных полупроводниковых сенсоров аналогичного состава, полученных методом осаждения паров (CVD) [7] и жидкофазным методом погружения подложки в соответствующий раствор (dip coating method) [8]. Видно, что чувствительность к озону сенсоров 1 и 2 при одних и тех же концентрациях озона на 1.5–2 порядка превышает чувствительность сенсоров, полученных в работах [7, 8].

Важной характеристикой сенсора 2 является его исключительная стабильность. Показано, что как начальное сопротивление сенсора R_0 , так и его чувствительность к озону (R/R_0) практически не изменяются в течение, по крайней мере, 1 года.

Выявленные в данной работе преимущества лазерного метода формирования сенсоров $Fe_2O_3 \cdot$

In_2O_3 по сравнению с толстопленочной технологией обусловлены общими особенностями лазерного осаждения многокомпонентных систем [9]. Согласно результатам работы [9], неравновесный процесс осаждения малых оксидных кластеров с высокой энергией, которые образуются при действии лазера на поликристаллическую мишень, состоящую из In_2O_3 и Fe_2O_3 , вероятнее всего, дает гомогенную смесь кластеров этих оксидов. Как указывается в статье [1], в In_2O_3 с включениями частиц Fe_2O_3 озон распадается преимущественно на этих частицах. В дальнейшем возможны два процесса: либо образующиеся кислородные атомы переходят на частицы In_2O_3 и захватывают электроны из зоны проводимости In_2O_3 , либо, поскольку электронное сродство Fe_2O_3 существенно превышает электронное сродство In_2O_3 , электроны из зоны проводимости In_2O_3 переносятся к кислородным атомам на кластерах Fe_2O_3 . В сенсоре, полученном по толстопленочной технологии, такие процессы локализованы в поверхностных слоях, разделяющих кристаллы Fe_2O_3 и In_2O_3 , т.е. в них участвует лишь сравнительно малая часть включенного Fe_2O_3 . К тому же перенос электро-

Таблица 2. Сравнительные характеристики сенсорных свойств пленок 1 и 2 при детектировании 100 ppb O_3 в воздухе

t , °C	S_{st}	τ_o , мин	τ_p , мин
сенсор 1			
250	350	~3	~15*
375	27	~2	~3
сенсор 2			
250	1220	~3	~20*
375	210	~1.5	~5

Обозначения: τ_o – время отклика, τ_p – время релаксации. Звездочкой отмечены времена релаксации сенсоров после непрерывного детектирования озона в течение 30 мин.

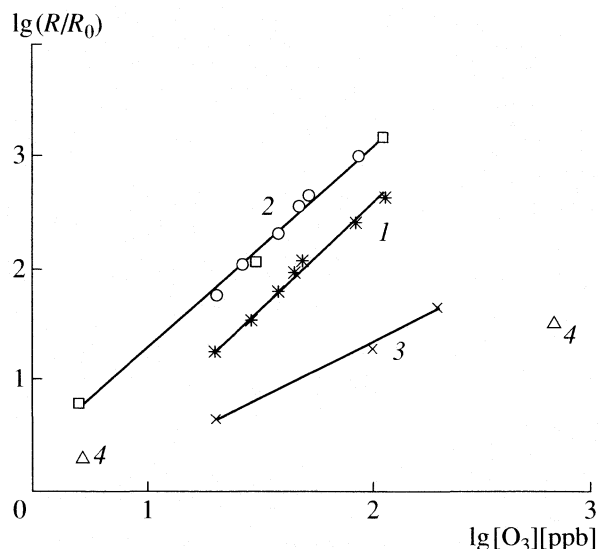


Рис. 7. Зависимость стационарной проводимости сенсоров от концентрации озона в воздухе при 250°C: 1 – сенсор 1, 2 – сенсор 2; 3 и 4 – данные работ [8] и [7] соответственно.

нов через фазовую границу между кристаллами Fe_2O_3 и In_2O_3 затруднен. По сравнению с такой сенсорной системой в гомогенной смеси кластеров Fe_2O_3 и In_2O_3 доля ионов железа, промотирующих распад озона, значительно возрастает и вследствие отсутствия резких фазовых границ, разделяющих частицы Fe_2O_3 и In_2O_3 , облегчаются процессы переноса атомов и электронов между этими частицами.

Таковы возможные причины более высокой чувствительности пленок, осажденных лазерным методом, по сравнению с толстопленочными сенсорами. Как можно предполагать, в зависимости

от температуры осаждения меняется состояние и свойства кластерной системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$, что оказывает влияние на сенсорный эффект, обнаруженный в данной работе. Конечно, эти проблемы требуют дальнейшего изучения с использованием, в том числе, различных методов структурных исследований.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (коды проектов № 06-08-00545, 08-03-00029) и контрактом 02.513.11.3177 Федерального агентства по науке и инновациям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takada T., Suzuki K., Nakane M. // *Sensors and Actuators*. B. 1993. V. 13–14. P. 404.
2. Madou M.J., Morrison S.R. *Chemical Sensing with Solid State Devices*. N.Y.: Acad. Press, 1989.
3. Gurlo A., Barsan N., Ivanovskaya M. et al. // *Sensors and Actuators*. B. 1998. V. 47. P. 92.
4. Takada T., Tanjou H., Saito T., Harada K. // *Ibid.* 1995. V. 24–25. P. 548.
5. Dolbec R., El Khakani M.A., Serventi A.M. et al. // *Thin. Solid. Films*. 2002. V. 419. P. 230.
6. Ahlers S., Muller G., Doll T. // *Sensors and Actuators*. B. 2005. V. 107. P. 587.
7. Hattori A., Koda H., Nakajima H., Yoshike N. // *Proc. of the 10th International Conference on Sensor*. 2001. 8–10 May. P. 111.
8. Takada T., Suzuki K., Nakane M. // *Technical Digest of 4 Int. Meet. Chem. Sensor*. Tokyo. September 13–17. 1992. P. 470.
9. Schoning M.J., Mourzina Yu.G., Schubert J. et al. // *Sensors and Actuators*. B. 2001. V. 78. P. 273.

УДК 532.614.2

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ 1,3,5,7-ТЕТРАНИТРО-1,3,5,7-ТЕТРААЗАЦИКЛООКТАНА ПОСЛЕ ОГРАНИЧЕННОГО РАСТВОРЕНИЯ В НИТРОЭФИРАХ

© 2008 г. А. П. Коробко, С. Н. Дрозд, С. В. Крашенинников, И. В. Левакова, С. Н. Чвалун, Ю. М. Милехин, Н. И. Шишов, Т. А. Бестужева

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

E-mail: korobko@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 31.01.2008 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) исследованы теплофизические свойства и структура поверхности частиц 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктана (ТНЦО) до и после их контакта с жидкими нитроэфирами. Обнаружена особенность теплофизического поведения частиц ТНЦО после их контакта с нитроэфирами, заключающаяся в расширении температурной области перехода из β - в δ -кристаллическую модификацию. Эта особенность объяснена в рамках теории фракталов изменением теплопроводности частиц, связанным с образованием в результате травления поверхности термодинамически “плохими” растворителями (какими являются нитроэфиры по отношению к ТНЦО), наноразмерной шероховатости с фрактальной (масштабно-инвариантной) организацией; объемные свойства частиц при этом не изменяются. Показана возможность определения фрактальной размерности поверхности частиц ТНЦО методом ДСК с использованием в качестве “масштабной линейки” скорости нагревания, а в качестве измеряемого параметра – интервала перехода из β - в δ -кристаллическую модификацию. Размерность поверхностного фрактала определена также независимым методом (методом МУРР). Обои́ми методами получены близкие результаты.

Порошкообразный 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазациклооктан (ТНЦО) в сочетании с жидкими нитроэфирами находит практическое применение при создании высокоэффективных энергетических конденсированных систем (ЭКС) на основе полимерных связующих. Известно, что ТНЦО обладает небольшой растворимостью в нитроэфирах – термодинамически “плохих” растворителях [1]. В результате ограниченного растворения меняется структура граничной зоны частиц ТНЦО, что может приводить к изменению характера взаимодействия компонентов ЭКС на границе раздела фаз и изменению физико-механических свойств ЭКС. В связи с этим выяснение механизма начальной стадии растворения кристаллов ТНЦО и изучение характера шероховатости их поверхности в результате ограниченного растворения представляет собой не только научный, но и практический интерес.

Многочисленные экспериментальные работы показывают, что шероховатые поверхности многих объектов имеют фрактальную природу вплоть до масштабов молекулярного уровня, характеризуемую дробной размерностью D [2, 3]. В работах [4, 5] представления об объектах с дробной размерностью применены к описанию свойств поверхности целого ряда порошкообразных адсорбентов, имеющих $2 \leq D < 3$. Авторы [4, 5] разра-

ботали метод адсорбционных зондов, позволивший оценивать шероховатость поверхности на масштабах менее 1 нм. Площадь такой поверхности можно измерить, осаждая на нее молекулы адсорбатов разных размеров (т.е. применяя разные “масштабные линейки”) и подсчитывая их количество либо в монослое [4, 5], либо по данным полимолекулярной адсорбции [6].

Наряду с адсорбционными методами исследования фрактальных кластеров, поверхностей различных материалов и т.д. используют методы малоуглового рассеяния нейтронов, рентгеновского излучения и рассеяния света. Наибольшее распространение из них получил метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Методом МУРР исследовано большое количество объектов химии, например структура полимерных нанокомпозитов на основе ультрадисперсных алмазов [7].

Характер протекания многих физических и химических процессов в средах с фрактальной структурой (во фрактальных кластерах) существенно отличается от гомогенных сред или от гетерогенных сред без фрактальной организации. Это относится, в том числе, и к теплопроводности [8, 9]. Авторы [8, 9], моделируя линии теплопроводности триадной кривой Коха, показали, что изменение масштаба всего в 3 раза приводит к

Таблица 1. Термические свойства исходных частиц ТНЦО

m , мг	$T_{\beta \rightarrow \delta}$, °C	m , мг	$\bar{m}_1$, мг	$T_{\beta \rightarrow \delta}$, °C
$N = 1$		$N = 5$		
0.100	186.2	0.645	0.129	179.7
0.115	185.6			183.3
0.140	186.2			185.5
0.170	187.8			187.6
0.175	183.3			187.6
0.180	184.0	0.810	0.162	180.3
0.185	190.4			180.4
0.190	185.8			184.7
0.200	187.6			184.7
0.200	185.5			185.5
0.235	183.3			

Примечание. Для всех опытов с $N = 1$ получено $T_{\text{пл}} = 280.0^\circ\text{C}$, с $N = 5$ – $T_{\text{пл}} = 279.6^\circ\text{C}$, $T_{\text{разл}}$ во всех опытах в пределах 281 – 283°C ; m – масса пробы; $\bar{m}_1$ – средняя масса одной частицы в анализируемой пробе; N – количество частиц в анализируемой пробе.

уменьшению параметра, эквивалентного коэффициенту теплопроводности, в 16 раз.

Настоящая работа посвящена исследованию теплофизических свойств и структуры поверхности как исходных частиц ТНЦО, так и после их контакта с жидкими нитроэфирами. Имея такие данные, можно судить о механизме начальной стадии растворения изучаемого объекта (о растворном травлении поверхности). Полученная информация может дать ответ на вопрос, является ли взаимодействие ТНЦО с нитроэфирами поверхностным эффектом или оно затрагивает объем частиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили частицы ТНЦО β -кристаллической модификации, выращенные при медленном охлаждении насыщенного раствора в ацетоне. Частицы подвергали дополнительной обработке (“обкату”) для придания им “округлой” формы. Для работы отбирали частицы размером 630–720 мкм и массой 0.1–0.2 мг. В качестве жидких нитроэфиров использовали флегматизированный нитроглицерин (ФНГ) и смесь нитроэфиров динитродиаэтиленгликоля и динитротриэтиленгликоля (СНЭ).

Исследовали свойства исходных частиц и свойства частиц, выдержанных в ФНГ или СНЭ в течение 2 суток. После выдержки частицы промывали хлороформом для удаления остатков растворителей. Потеря массы частиц при этом не

превышает 0.03–0.05%. Использовали также обработку частиц этилацетатом – термодинамически “хорошим” растворителем для ТНЦО.

Методы исследования. Теплофизические свойства частиц порошков оценивали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в термоанализаторе Дюпон-990. Скорость сканирования по температуре (нагрев) варьировали от 0.5 до 10 К/мин. Анализировали не менее 20–25 частиц каждого типа обработки (от 1 до 10 частиц в одном опыте).

Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния измеряли в дифрактометре КРМ-1 со щелевой схемой коллимации первичного пучка (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, сцинтилляционный детектор) [10]. В качестве координаты рассеяния использовали величину модуля вектора рассеяния $s = (4\pi/\lambda)\sin\theta$, где θ – угол рассеяния, $\lambda = 0.1542$ нм – длина волны излучения. Обработку исходных кривых рассеяния проводили с помощью комплекса программ SYRENA [11]. Для проведения измерений интенсивности рассеяния рентгеновского излучения образцы порошков загружали в специальные капилляры.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние взаимодействия частиц ТНЦО с нитроэфирами на их теплофизические свойства

На рис. 1 и 2 показаны типичные термограммы ДСК исследованных образцов. Скорость нагрева составляла 10 К/мин. В табл. 1 в качестве примера приведены данные по термическим характеристикам всех исследованных исходных частиц: температура перехода кристалла ТНЦО из β - в δ -модификацию ($T_{\beta \rightarrow \delta}$), температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) и термического разложения ($T_{\text{разл}}$). По температурам термических переходов всех измеренных частиц определены область и интервал соответствующих тепловых эффектов ($\Delta T_{\beta \rightarrow \delta}$, $\Delta T_{\text{пл}}$, $\Delta T_{\text{разл}}$). Видно, что область перехода из β - в δ -модификацию составляет 179.7 – 190.4°C (т.е. интервал $\Delta T_{\beta \rightarrow \delta} = 10.7$); $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{разл}}$ в пределах ошибки измерения одинаковы для всех исходных частиц.

В табл. 2 суммированы результаты аналогичного исследования термических характеристик для всех образцов. Анализ приведенных результатов показывает следующее. После обработки исходных частиц этилацетатом (образец № 2) величина интервала перехода сводится к нулю. Температуры плавления и термического разложения совпадают с соответствующими температурами для исходных частиц. После пребывания во флегматизированном нитроглицерине (образец № 3) наблюдалось существенное изменение области и величины интервала перехода из β - в δ -модифи-

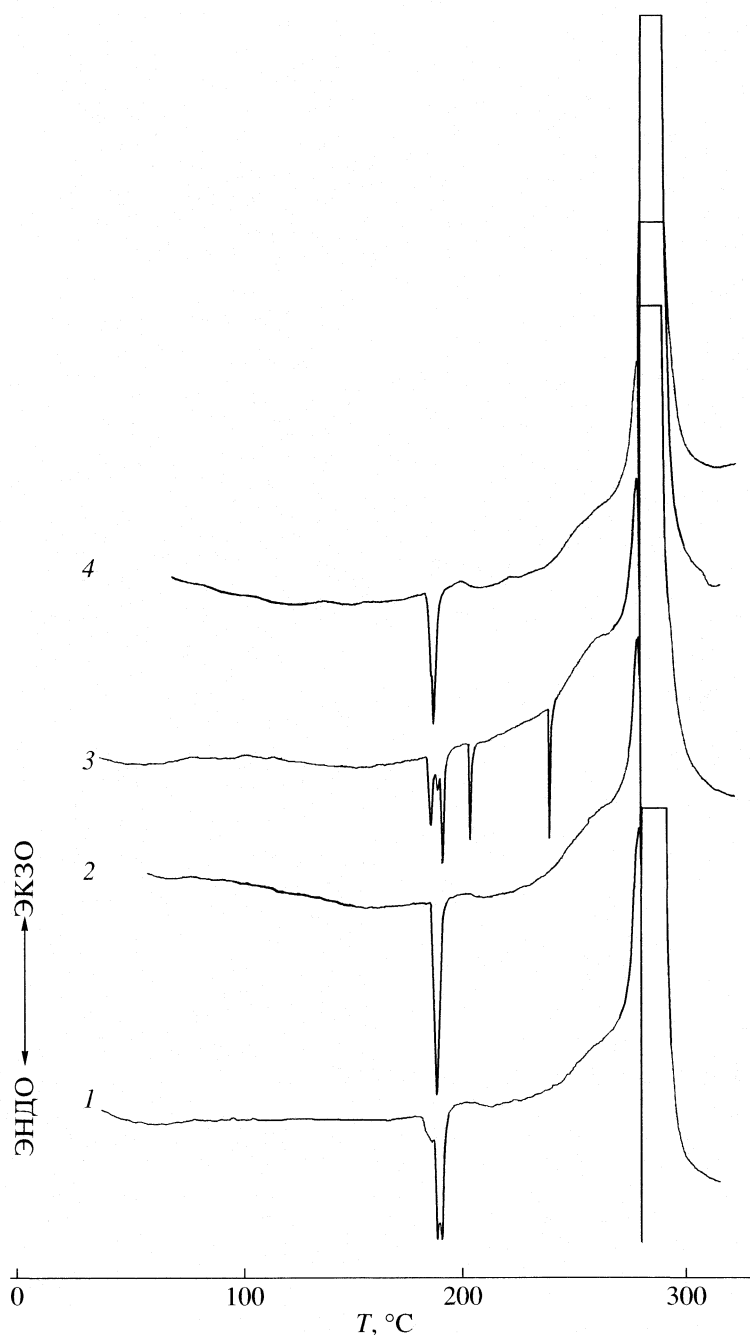


Рис. 1. Кривые ДСК образцов ИЧ (1), ИЧ-ЭА (2), ИЧ-ЭА-ФНГ (3) и ИЧ-ЭА-ФНГ-ЭА (4). В каждой навеске пять частиц.

кацию. Температуры плавления и термического разложения при этом остались в пределах ошибки измерения прежними. После обработки этилацетатом (образец №4) величина интервала перехода из β - в δ -модификацию значительно уменьшилась и составляла $\Delta T_{\beta \rightarrow \delta} = 1.4^\circ\text{C}$. Температурная область перехода ($186.9\text{--}188.3^\circ\text{C}$) также сместилась в сторону меньших температур. Температуры плавления и термического разложения в пре-

делах ошибки измерения одинаковы для всех частиц. Взаимодействие ТНЦО со СНЭ (образец №5) также приводит к смещению области температур перехода из β - в δ -модификацию в сторону более высоких температур и увеличению интервала этого перехода. Последующая обработка частиц этилацетатом (образец №6) снижает область температур перехода и уменьшает его интервал примерно до уровня исходных частиц.

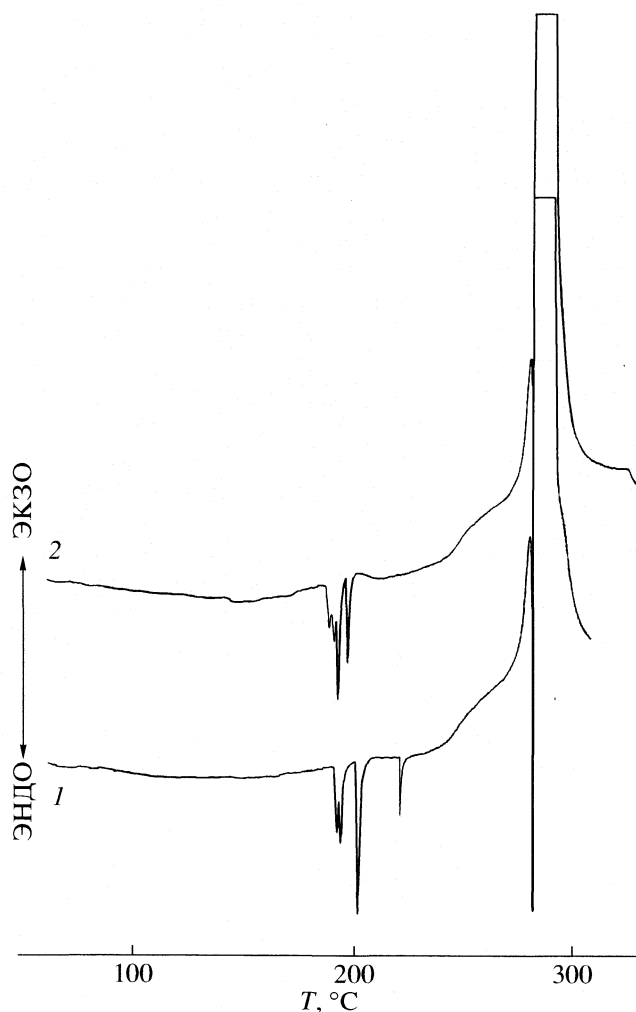


Рис. 2. Кривые ДСК образцов ИЧ-ЭА-СНЭ (1) и ИЧ-ЭА-СНЭ-ЭА (2). В каждой навеске пять частиц.

Таким образом, проведенные эксперименты показывают необычное поведение эндотермического эффекта $T_{\beta \rightarrow \delta}$ в образцах частиц, подвергшихся ограниченному растворению в жидких нитроэфирах.

Прежде чем пытаться найти объяснение отмеченным выше особенностям проявления перехода $T_{\beta \rightarrow \delta}$, следует упомянуть еще об одном эксперименте, подтверждающем, что эти эффекты являются переходами $\beta \rightarrow \delta$, а не связаны с плавлением или разложением каких-либо соединений ТНЦО с нитроэфирами. Известно [12], что δ -модификация ТНЦО при выдержке образца в обычных условиях постепенно переходит снова в β -модификацию, любые же комплексные соединения разрушаются необратимо.

Для выяснения влияния времени хранения образца, нагретого в ячейке ДСК до температуры $T_{\beta \rightarrow \delta} < T < T_{\text{пл}}$, был исследован образец ИЧ-ЭА-СНЭ-ЭА, состоявший из семи частиц. Полученные результаты приведены на рис. 3. Как видно, при первом нагревании образца до $\sim 240^\circ\text{C}$ зарегистрированы семь эндотермических пиков. При втором сканировании до той же температуры, проведенном сразу после первого, ни одного пика зарегистрировано не было. Примерно через месяц этот образец из семи частиц был проанализирован в третий раз, при этом на кривой ДСК наряду с плавлением и разложением появился единственный эндотермический пик при 197.7°C , соответствующий переходу $T_{\beta \rightarrow \delta}$.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что природа теплофизических процессов в исходных частицах ТНЦО и частицах после их выдержки в нитроэфирах одинакова. На кривых ДСК как у одних, так и у других наблюдаются одни и те же три тепловых эффекта: фазовые переходы кристалл–кристалл ($T_{\beta \rightarrow \delta}$), плавление ($T_{\text{пл}}$), а также эффект, связанный с термическим разложением частиц ($T_{\text{разл}}$). При этом эффекты плавления и разложения в пределах ошибки измерения проявляются при одинаковых температурах для частиц любого типа обработки при одинаковых экспериментальных условиях. Это свидетельствует о том, что контакт частиц ТНЦО с нитроэфирами не приводит к изменению объемных свойств частиц

Таблица 2. Интервал основных термических переходов в исследованных образцах ТНЦО

№	Образец	Интервал перехода, °C	
		$T_{\beta \rightarrow \delta}$	$T_{\text{пл}}$
1	Исходные частицы (ИЧ)	179.7–190.4	279.6–280.0
2	ИЧ, обработанные этилацетатом (ИЧ-ЭА)	186.9	280.7
3	Образец № 2 после выдержки во флегматизированном нитроглицерине (ИЧ-ЭА-ФНГ)	188.4–244.6	281.7–283.0
4	Образец № 3, обработанный этилацетатом (ИЧ-ЭА-ФНГ-ЭА)	186.9–188.3	280.7
5	Образец № 2 после выдержки в смеси нитроэфиров (ИЧ-ЭА-СНЭ)	192.4–241.5	280.7
6	Образец № 5, обработанный этилацетатом (ИЧ-ЭА-СНЭ-ЭА)	184.0–197.3	280.7–281.2

Примечание. Интервал термического разложения $T_{\text{разл}}$ во всех опытах составлял $281\text{--}283^\circ\text{C}$.

(например, образованию новой кристаллической фазы в объеме). Можно предполагать, что экспериментально наблюдаемое необычное поведение перехода $T_{\beta \rightarrow \delta}$ связано со значительным изменением свойств поверхностной зоны частиц.

Известно, что температура любого фазового перехода, определяемого методом ДСК, слабо, но все-таки зависит от скорости нагрева. Эта зависимость связана в основном с теплопроводностью образца. Эксперименты показывают, что после контакта с нитроэфирами каждая частица имеет свою индивидуальную температуру перехода $T_{\beta \rightarrow \delta}$, хотя все частицы находятся в одинаковых экспериментальных условиях. Расширение температурной области перехода при этом происходит в сторону более высоких температур, что может свидетельствовать об ухудшении теплопроводности таких частиц (степень ухудшения у каждой частицы разная).

Полученные результаты позволяют предположить, что при контакте частиц с нитроэфирами поверхность частиц подвергается травлению, в результате которого возникает поверхностная зона наноразмерной шероховатости со свойствами, присущими фрактальным структурам (фрактальным кластерам). Характер фрактальных структур у разных частиц может значительно различаться, поскольку существенно зависит от структуры поверхности исходных частиц.

Механизм передачи тепла в кристаллических диэлектриках описывается теорией фононов [13]. Чем больше длина свободного пробега фонона вдоль кристаллической решетки, тем выше теплопроводность диэлектрика. Поликристаллические тела обладают фононным спектром. Фононный спектр фрактального кластера, как показано в [14, 15], значительно отличается от спектра поликристаллического тела. В силу своеобразия фононов фрактальной решетки они получили название фрактонов. Фрактоны в отличие от фононов представляют собой суперлокализованные колебательные возбуждения. Локализация фрактонов приводит к специфическому поведению теплопроводности фрактальной среды. Локализованные фрактоны не участвуют в переносе тепла и значительно ограничивают длину свободного пробега фононов. Экспериментально фрактонный колебательный режим был зафиксирован методами неупругого рассеяния нейтронов и комбинационного рассеяния света у различных классов полимеров [16].

Таким образом, наблюдаемое необычное поведение перехода $T_{\beta \rightarrow \delta}$ в частицах ТНЦО после их ограниченного растворения в нитроэфирах может быть объяснено в рамках теории фрактонов. Косвенные свидетельства существования фрактонов в исследуемых объектах могут быть получены путем измерения параметров фрактальной

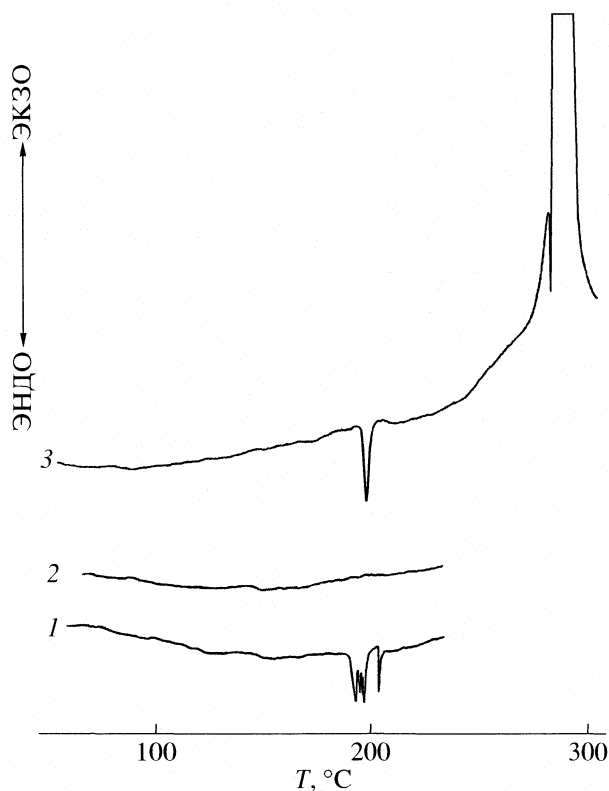


Рис. 3. Кривые ДСК образца ИЧ-ЭА-СНЭ-ЭА (в навеске семь частиц) при первом (1), втором (2) и третьем сканировании после выдержки образца при комнатных условиях в течение месяца (3).

структуры независимым методом. Таковым может служить метод МУРР.

Исследование фрактальной структуры поверхности частиц ТНЦО методом МУРР

Метод малоуглового рентгеновского рассеяния был использован как независимый для получения количественных данных о структуре поверхности исходных и обработанных частиц. Поскольку исследуемые частицы имеют крупные размеры, то рассеяние рентгеновского излучения происходит исключительно на наноразмерных образованиях на их поверхности в результате значительного различия электронных плотностей ТНЦО и воздуха.

Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния $I(s)$ определяется степенной зависимостью от волнового вектора s [17]:

$$I(s) \sim s^{-\alpha},$$

где показатель степени α характеризует тип рассеивающего объекта. При $0 \leq \alpha \leq 3$ рассеивающим объектом является массовый (объемный) фрактал, при $3 \leq \alpha \leq 4$ – поверхностный фрактал (поверхностный фрактальный кластер). Как сле-

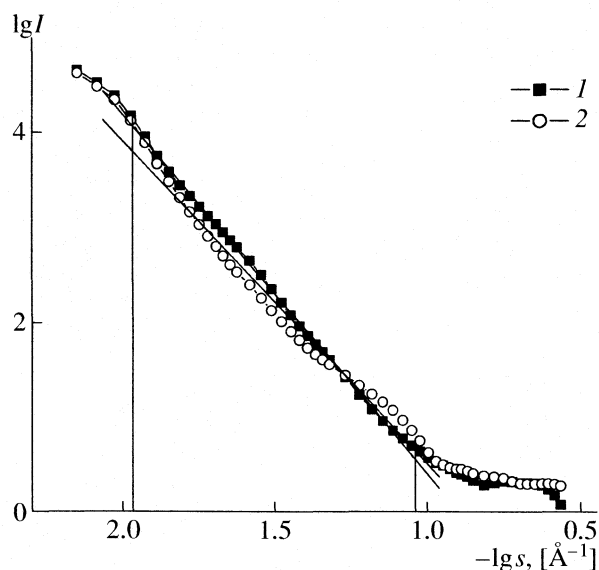


Рис. 4. Зависимости интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния образцов ИЧ (1) и ИЧ-ФНГ (2) от волнового вектора в двойных логарифмических координатах.

дует из теории, фрактальная размерность массового фрактала определяется как $D_m = \alpha$, поверхностного – $D_s = 6 - \alpha$.

Угловые зависимости спада интенсивности малоуглового рассеяния в координатах $\lg I - \lg s$ образцов исходных частиц и частиц после их контакта с флегматизированным нитроглицерином приведены на рис. 4. Видно, что кривые для двух типов образцов заметно различаются. Кривые со-

держат несколько участков, основным из которых является средний участок, выделенный вертикальными линиями. Он соответствует диапазону масштабов, внутри которого наблюдается статистическое самоподобие элементов поверхностной структуры. Обе кривые на этом участке хорошо аппроксимируются линейными зависимостями, по наклону которых можно определить фрактальную размерность, а из границ фрактального интервала – характерные размеры рассеивателей $L = 2\pi/s$. За пределами линейного участка самоподобие не проявляется. Это относится как к области крупных рассеивателей ($\lg s < -1.92$), так и самых мелких ($\lg s > -1.05$).

Основные структурные параметры поверхности исследованных частиц приведены в табл. 3. Как следует из полученных данных, поверхности как исходных частиц, так и после контакта с флегматизированным нитроглицерином далеки от абсолютно гладкой (у абсолютно гладкой поверхности согласно [4, 5] $D_s \approx 2$). После контакта с растворителем поверхность становится более “рыхлой” (в предельном случае $D_s \rightarrow 3$ [4, 5]). С позиций фрактальной геометрии поверхность исходных частиц сходна с поверхностью Коха ($D_s = 2.26$), а после контакта с нитроглицерином поверхность приближается по своим свойствам к канторовскому множеству на поверхности ($D_s = 2.64$) [2, 3].

Таким образом, можно считать, что с помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния получены убедительные доказательства наличия фрактальной неоднородности как на поверхности исходных частиц, так и после их контакта с термодинамически “плохими” растворителями.

Исследование фрактальной структуры поверхности частиц ТНЦО методом ДСК

Применяя в качестве “масштабной линейки” скорость нагревания образца, мы попытались оценить параметры фрактальной структуры частиц методом ДСК и сравнить полученные результаты с данными эксперимента методом МУРР. Полученные количественные результаты представлены в табл. 4. Видно, что величина интервала $\Delta T_{\beta \rightarrow \delta}$ с уменьшением скорости нагревания уменьшается. Эти результаты можно объяснить тем, что при уменьшении скорости нагревания частицы с разной степенью тепловой защиты (фрактальной “шубы”) успевают быстрее прогреться до температуры перехода. Но при этом даже при скорости 0.5 К/мин интервал еще достаточно большой.

Для оценки фрактальной размерности поверхности частиц методом ДСК данные табл. 4 пред-

Таблица 3. Основные структурные характеристики поверхности образцов ИЧ и ИЧ-ФНГ по данным малоуглового рентгеновского рассеяния

Образец	α	D_s
ИЧ	3.79	2.21
ИЧ-ФНГ	3.33	2.67

Примечание. Область самоподобия 7.1–52.3 нм.

Таблица 4. Зависимость величины интервала перехода $\Delta T_{\beta \rightarrow \delta}$ от скорости нагревания (V , К/мин) образца ИЧ-ФНГ в ячейке ДСК

V	$\Delta T_{\beta \rightarrow \delta}$, °С	$T_{пл}$, °С	$T_{разл}$, °С
0.5	21.8	–	248, 257
1	21.9	–	265–268
2	37.3	–	273–274
5	57.8	–	280–281
10	60.7	281.4	281–283

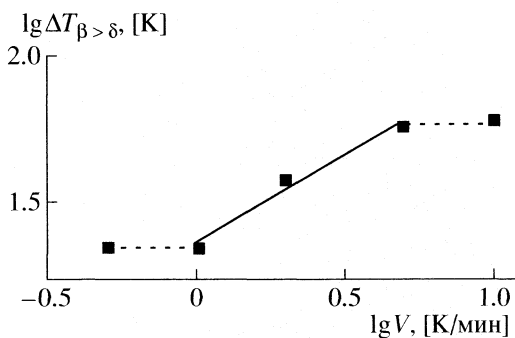


Рис. 5. Зависимость интервала перехода $\Delta T_{\beta \rightarrow \delta}$ от скорости нагревания образца ИЧ-ФНГ в двойных логарифмических координатах.

ставлены на рис. 5 в двойных логарифмических координатах $\lg(\Delta T_{\beta \rightarrow \delta}) - \lg V$.

Видно, что наблюдается достаточно хорошая линейная зависимость в интервале скорости нагревания от 1 до 5 К/мин. Наклон построенной прямой составляет $D = 0.61$. Фрактальная размерность поверхности в этом случае $D_s = 2 + D$ [18], т.е. $D_s = 2.61$, что также вполне хорошо согласуется с размерностью канторовского множества на поверхности. Наименьшая и наибольшая скорости нагревания, по всей видимости, не вписываются в диапазон масштабов “измерительной линейки”, в котором соблюдается самоподобие поверхностного фрактала. Наличие области самоподобия 7–52 нм также свидетельствует об образовании на поверхности слоя с масштабно-инвариантной структурой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование методами ДСК и МУРР фрактальной структуры поверхности частиц ТНЦО как в исходном состоянии, так и после их ограниченного растворения в нитроэфирах (ФНГ и СНЭ) – термодинамически “плохих” растворителях для ТНЦО – показало, что поверхность исходных частиц, хотя и не является “гладкой”, тем не менее характеризуется достаточно низким значением параметра фрактальной размерности ($D_s = 2.21$). После контакта с пластификаторами наноразмерная шероховатость значительно возрастает ($D_s = 2.67$). Измеренная методом МУРР область самоподобия 7–52 нм также свидетельствует об образовании на поверхности слоя с масштабно-инвариантной структурой. Обработка частиц термодинамически “хорошими” растворителями ведет к образованию более “гладкой” поверхности ($D_s \rightarrow 2$), о чем можно косвенно судить по обращению в нуль интервала $\Delta T_{\beta \rightarrow \delta}$ при исследовании образцов методом ДСК.

Впервые показана возможность определения размерности фрактальных структур методом ДСК, при этом в качестве измерительной “масштабной линейки” использована скорость нагревания образца. Полученные результаты показывают, что контакт частиц ТНЦО с нитроэфирными пластификаторами приводит к изменению только структуры поверхностного слоя, объемные свойства частиц при этом не изменяются.

Выполненная работа вносит вклад в понимание механизма растворения кристаллического ТНЦО в растворителях различной химической природы и позволяет наметить пути регулирования адгезии полимерных связующих, пластифицированных нитроэфирами, к поверхности частиц ТНЦО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коробко А.П., Левакова И.В., Крашенинников С.В. и др. // Вооружение. Политика. Конверсия. 2002. № 5(47). С. 69.
2. Mandelbrot B.B. The Fractal Geometry of Nature. N. Y.: Freeman, 1983.
3. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 254 с.
4. Pfeifer P., Anvir D., Farin D. // Surf. Sci. 1983. V. 126. P. 569.
5. Anvir D., Farin D., Pfeifer P. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 3566.
6. Pfeifer P., Wu Y.J., Cole M.W., Krim J. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. №17. P. 1997.
7. Коробко А.П., Крашенинников С.В., Левакова И.В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 2001. Т. 43А. № 11. С. 1984.
8. Писсанецки С. Технология разреженных матриц. М.: Мир, 1988.
9. Boming Yu., Yao K.L. // Phys. Rev. A. 1991. V. 44. № 10. P. 3664.
10. Kratky O., Pilz J., Schmitz P.J. // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 21. № 1. P. 24.
11. Свргун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
12. Krien G. // Explosivstoffe. 1965. V. 13. № 8. S. 205.
13. Берман П. Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1979. 286 с.
14. Alexander S., Laerman C., Orbach R., Rosenberg H.M. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 4615.
15. Rammal R., Angles de Auriac J.C., Benoit A. // Ibid. 1984. V. 30. P. 4087.
16. Землянов М.Г., Малиновский В.К., Новиков В.Н. // ЖЭТФ. 1992. Т. 101. № 1. С. 284.
17. Guinier A., Fournet G. Small-Angle Scattering of X-Rays. N. Y.: Wiley, 1955.
18. Луу С., Каплан Т., Грэй П. // Фракталы в физике. М.: Мир, 1988. С. 543.

СИНТЕЗ ПОЛУПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

© 2008 г. А. И. Драчев*, А. Б. Гильман**

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

E-mail: nano-tech@mail.ru

**Российская академия наук, Институт синтетических полимерных материалов

им. Н.С. Ениколопова, Москва

E-mail: plasma@ispm.ru

Поступила в редакцию 31.01.2008 г.

Дано краткое описание развития метода плазмохимического синтеза полупроводящих полимеров в НИФХИ им. Л.Я. Карпова. Проведен анализ методик синтеза такого рода полимерных структур с использованием различных типов электрических разрядов. Подробно рассмотрен разработанный авторами метод получения полупроводящих полимеров в разряде постоянного тока, при котором синтезируются однородные, сплошные, не содержащие примесей и обладающие высокой термической стабильностью пленки толщиной от 20 нм до 10 мкм. Установлено, что полимерные пленки характеризуются высокой собственной (до 10^{-4} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$) и примесной (до 10^2 Ом $^{-1}$ см $^{-1}$) проводимостью, т.е. содержат достаточно протяженные цепи полисопряжения. Показано, что в качестве исходных веществ может быть использован широкий круг соединений, для многих из которых невозможно получение полимеров другими методами. Предположено, что рост полимерной цепи происходит за счет присоединения катион-радикалов, образующихся под воздействием активных компонентов плазмы.

Работы по получению тонких органических пленок в тлеющем разряде были начаты в Лаборатории адсорбционных процессов (впоследствии – Лаборатория физической кинетики) НИФХИ им. Л.Я. Карпова под руководством профессора Н.Н. Туницкого в 1965 г., а в 1967 г. в журнале “Успехи химии” была опубликована первая в нашей стране обзорная статья по этой тематике [1]. Было показано, что в условиях плазмы практически из любого органического или элементоорганического соединения могут быть получены тонкие пленки, обладающие высокой термической стойкостью, химической устойчивостью к кислотам, щелочам и органическим растворителям, однородностью и отсутствием пор. Такие пленки имели высокие диэлектрические характеристики, что позволяло считать перспективным их использование в микроэлектронике. Было отмечено, что при определенных условиях в плазме возможно получение полупроводящих пленок. Но еще долгие годы основной задачей метода полимеризации в низкотемпературной плазме было получение и исследование полимеров, являющихся хорошими диэлектриками с электропроводностью $\sigma = 10^{-14}$ – 10^{-18} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ [2–4].

В Лаборатории физической кинетики НИФХИ им. Л.Я. Карпова первая экспериментальная работа по синтезу пленок органических полупроводников с использованием низкотемпературной плазмы была проведена в 1982 г. [5], по-

что одновременно появились и статьи [6, 7]. При исследовании процесса полимеризации тиафена и его производных (2-винилтиофена и α,β -дифтор- β -хлорвинилтиофена) в разряде частотой 1 кГц были получены полимеры, обладающие полупроводящими свойствами с собственной проводимостью $\sigma \sim 10^{-10}$ – 10^{-11} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ [5]. Описанные в литературе полимеры, синтезированные в ВЧ-разряде (13.56 МГц) из анилина и его фторпроизводных, пиррола, тиафена и их метилзамещенных производных, обладали проводимостью $\sigma = 10^{-9}$ – 10^{-13} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, которая после допирования иодом возрастала до 10^{-8} – 10^{-3} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ [6, 7].

Особый интерес к синтезу полимерных пленок в плазме из таких соединений, как анилин, пиррол, пиридин, тиафен и их производные появился в начале 1990-х годов, когда широко исследовали полимеры, полученные на основе этих соединений химическим [8–13] и электрохимическим методами [14–17] (таблица). Пленки, полученные этими методами, например из полианилина (ПА), допировали иодом, HCl, сульфокислотами и т.п., переводя ПА в окисленную солевую форму. В результате электропроводность пленок ПА существенно возрастала и составляла от 10^{-7} до 10^2 Ом $^{-1}$ см $^{-1}$. Оба этих метода имеют свои достоинства и недостатки. С помощью химического метода синтезируют, как правило, порошкообразный полимер, требующий очистки от окислителей и сурфактантов. Кроме того, при химиче-

Данные по электропроводности и условиям получения полупроводящих полимеров химическим и электрохимическим методами и в ВЧ-разряде

Исходное вещество	σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹		Условия получения	Ссылка
	Без допирования	После допирования		
Анилин	10 ⁻⁸ –10 ⁻¹¹	HCl: 1–10 ⁻²	химический метод, 1 М HCl (H ₂ O) + (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	[9]
Пиррол	10 ⁻⁸ –10 ⁻¹¹	C ₇ H ₇ SO ₃ Na: 10–10 ⁻¹	электрохимический метод, 0.2 М C ₇ H ₇ SO ₃ Na (H ₂ O), 20°C, 1.2 В	[13]
Тиофен	–	BF ₃ OEt ⁺ , BF ₄ ⁻ : до 10 ²	электрохимический метод, CH ₃ CN + BF ₄ + (C ₂ H ₅) ₂ O, 1.0 В	[14]
Тиофен	10 ⁻¹² –10 ⁻¹³	I ₂ : 10 ⁻⁴	ВЧ-разряд, 13.56 МГц, 10–150 Вт, 60–300 с	[17]
Анилин	10 ⁻¹⁰ –10 ⁻¹²	I ₂ : 10 ⁻⁴ –10 ⁻¹¹	ВЧ-разряд, 13.56 МГц, 90°C, 12 Вт, 60–300 с	[20]
Пиррол	10 ⁻⁹ –10 ⁻¹¹	I ₂ : 10 ⁻³	ВЧ-разряд, 13.56 МГц, 18 Вт, 60–300 с	[21]
1-Бензтиофен	10 ⁻¹² –10 ⁻¹³	I ₂ : 10 ⁻⁴	ВЧ-разряд, 13.56 МГц, 10 кГц, 60°C, 15–80 Вт, 40 мин	[22]
3-Метилтиофен	10 ⁻¹¹ –10 ⁻¹²	I ₂ : 10 ⁻⁷ –10 ⁻⁸	ВЧ-разряд, 13.56 МГц, 10–50 Вт, 60–600 с	[23]

ском синтезе во многих случаях образуются олигомеры. В электрохимическом методе полимер может быть получен в виде пленки непосредственно на рабочем электроде, но при этом проблема его очистки не снимается. Часто окислители, сурфактанты и другие химические соединения, необходимые для проведения химической и электрохимической полимеризации, служат одновременно допантами, так что не представляется возможным изменять проводимость полимера в широких пределах и получать пленки с определенными электротранспортными свойствами. В то же время эти методы позволяют получать полимерные полупроводники в больших объемах и в настоящее время широко используются в промышленности.

Метод полимеризации в низкотемпературной плазме имеет свои особенности и преимущества, открывающие возможности его широкого применения в технологиях создания микро- и нанoeлектронных устройств, заявивших о себе в последнее время. Полимеры получают в вакууме в виде тонких пленок (0.1 до 10 мкм) на подложках различной природы и геометрической формы, полученные пленки изначально не содержат примесей, что является, безусловно, одним из основных преимуществ данного метода.

В настоящее время тонкие пленки органических полупроводников, в частности полианилина, используют в газовых сенсорах, электронных и оптоэлектронных приборах в качестве полупроводящих, транспортных, электролюминесцентных и фотогальванических элементов. Поэтому интерес к получению и исследованию пленок органических полупроводников с использованием низкотемпературной плазмы постоянно возрастает.

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

Как правило, синтез полимерных полупроводников в настоящее время осуществляют в ВЧ-разряде частотой 13.56 МГц при пониженном давлении, в качестве исходных соединений используют анилин и его фторпроизводные, пиррол и его производные, тиофен, 3-метилтиофен и 1-бензтиофен [18–27] (таблица). Собственная проводимость полученных пленок составляет 10⁻⁸–10⁻¹³ Ом⁻¹ см⁻¹, а после допирования до 10⁻⁸–10⁻² Ом⁻¹ см⁻¹, что несколько хуже, чем у органических полупроводников, полученных химическим и электрохимическим методами. Это связано, по-видимому, с особенностями полимеризации в ВЧ-разряде, поскольку в процессе образования полимера одновременно происходит ряд реакций с участием электронов, ионов, возбужденных атомов и молекул. В результате образовавшиеся молекулы полимера не имеют длинных цепей сопряжения, с наличием которых связана высокая электропроводность.

С целью получения органических полупроводников с высокой собственной (до 10⁻⁴ Ом⁻¹ см⁻¹) и примесной (до 10² Ом⁻¹ см⁻¹) проводимостью авторами было предложено использовать разряд постоянного тока [28–34]. Для осуществления такого способа было создано два типа лабораторных плазмохимических реакторов: реактор для полимеризации твердофазных веществ с высокой температурой плавления (>200°C) и реактор для полимеризации жидкофазных веществ с $T_{\text{кип}} < 180^\circ\text{C}$.

На рис. 1 схематически представлен плазмохимический реактор, позволяющий синтезировать органические полупроводники на основе соединений с $T_{\text{пл}} > 200^\circ\text{C}$ [28, 29]. Полимеризацию проводили в реакционной камере 1 с катодом 2 и анодом

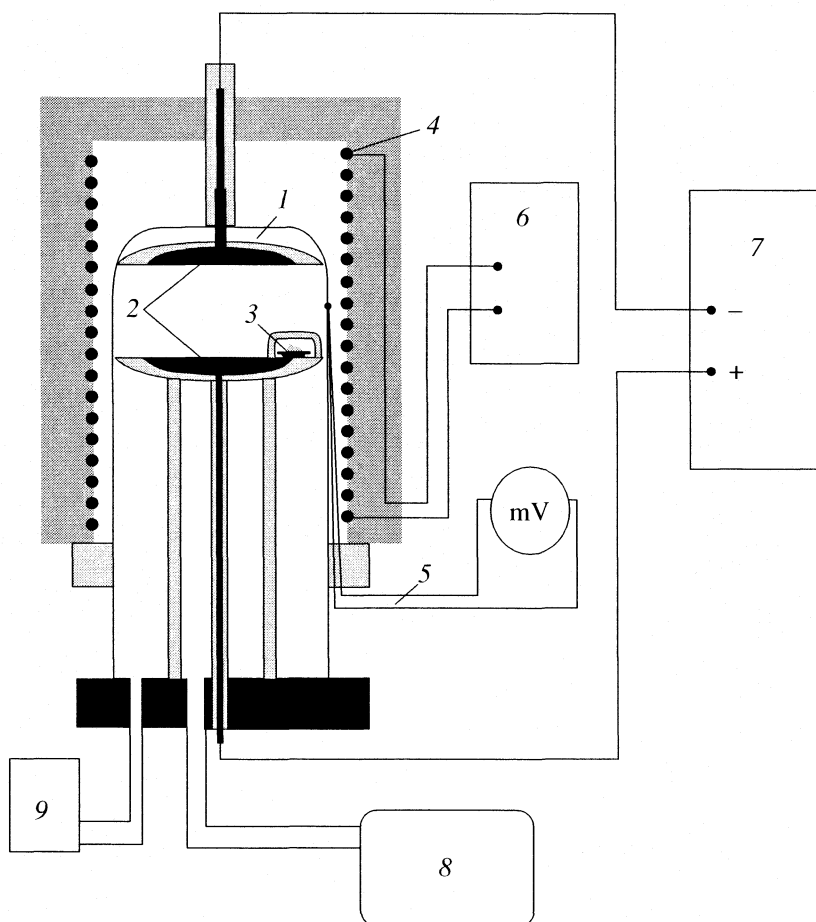


Рис. 1. Установка для полимеризации в разряде постоянного тока твердофазных соединений с высокой температурой плавления: 1 – реакционная камера, 2 – электроды, 3 – чашечка с веществом, 4 – электрическая печь, 5 – термопара хромель–копель, 6 – блок питания электрической печи, 7 – источник постоянного тока, 8 – система вакуумирования, 9 – вакуумметр.

3, на котором помещали фарфоровую чашечку с исходным веществом. С помощью электрической печи 4 верхнюю часть камеры можно нагревать до температуры 400°C , которая измеряется с помощью термопары 5 и вольтметра 6. Для поддержания горения разряда использовали источник постоянного напряжения 7, реакционную камеру вакуумировали 8, давление измеряли вакуумметром 9. Подложку, на которой проводили осаждение полимера, помещали на катод, а на анод в чашечку – исходное вещество и проводили вакуумирование реакционной камеры до $\sim 10^{-1}$ Па. Верхнюю часть реакционной камеры нагревали с помощью электрической печи до 240°C и зажигали разряд, подавая на электроды напряжение от источника постоянного напряжения, и проводили осаждение полимера на катode. После окончания процесса полимеризации камеру вновь вакуумировали до $\sim 10^{-1}$ Па, затем отсоединяли от системы вакуумирования, напускали воздух и вынимали полученную пленку.

На рис. 2 приведена схема плазмохимического реактора, который использовали для получения

пленок органических полупроводников из соединений с $T_{\text{кип}} < 180^{\circ}\text{C}$ [30, 31]. Полимеризацию проводили в реакционной камере 1 с катодом 2 и анодом 3, пары исходного вещества подавали из ампулы 5 через натекаль 4. При необходимости можно использовать смеси паров вещества с аргоном из баллона 6, давление подаваемой смеси контролировали с помощью автоматической системы напуска СНА–2 (7, 8). Разряд зажигали, подавая напряжение от источника постоянного тока 9, вакуумирование осуществляли с помощью системы откачки 10, давление измеряли вакуумметром 11. При проведении полимеризации на катод помещали подложку для осаждения полимера, реакционную камеру вакуумировали до давления $\sim 10^{-1}$ Па. Через натекаль в камеру подавали пары исходного вещества или их смесь с инертным газом из баллона и зажигали разряд, подавая напряжение от источника постоянного тока. По истечении времени полимеризации подачу напряжения прекращали, систему вновь вакуумировали до давления $\sim 10^{-1}$ Па, перекрывали систему

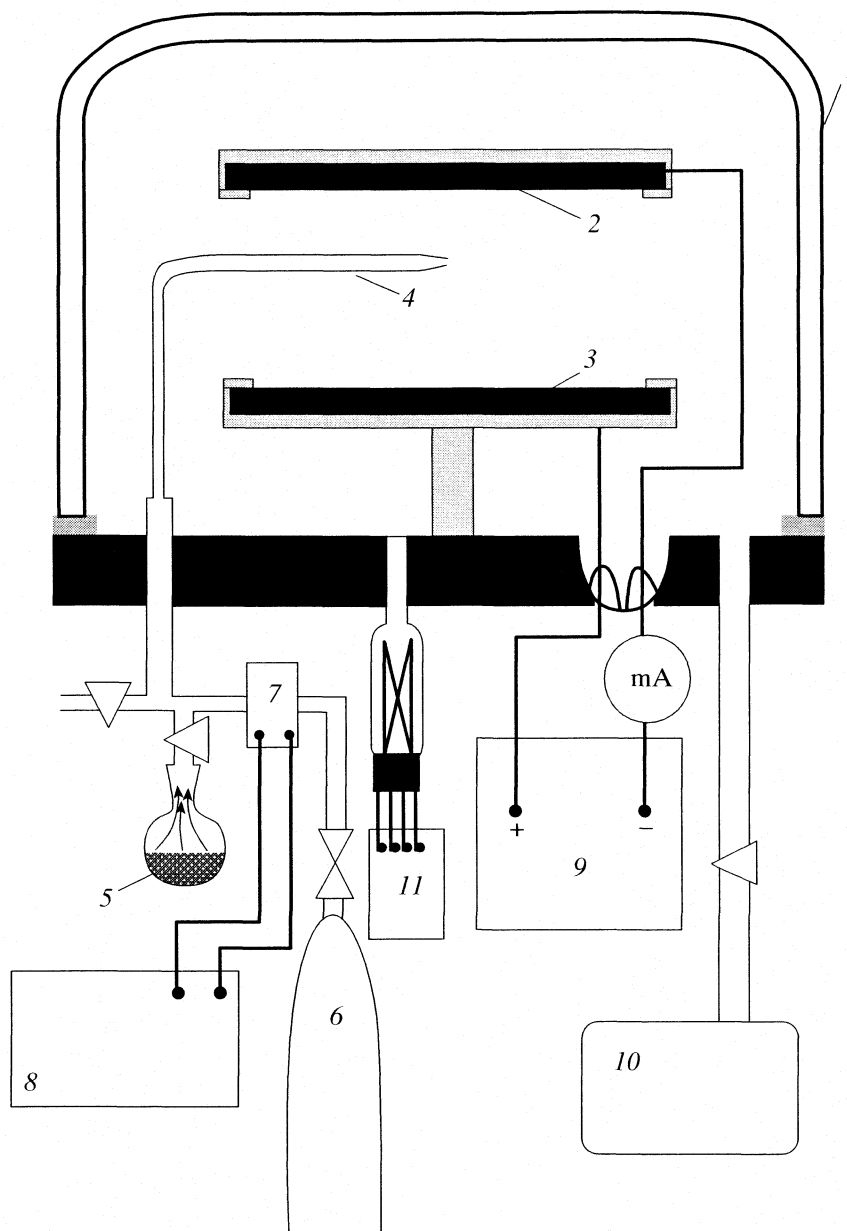


Рис. 2. Установка для полимеризации в разряде постоянного тока жидкофазных соединений с температурой кипения $< 180^\circ\text{C}$: 1 – вакуумная реакционная камера, 2 – катод, 3 – анод, 4 – натекатель, 5 – сосуд с исходным веществом, 6 – баллон с аргоном, 7 и 8 – система напуска СНА-2, 9 – источник постоянного тока, 10 – система вакуумирования, 11 – вакуумметр.

откачки, камеру соединяли с атмосферой и вынимали полученную пленку.

Толщина полимерных пленок, осажденных на катоде, составляла от 0.02 до 10 мкм.

СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК

В качестве исходных использовали соединения двух типов: 1-амино-9,10-антрахинон и антрацен,

при комнатной температуре являющиеся твердыми веществами с $T_{\text{пл}} = 253$ и 216.6°C соответственно, а также жидкости 3-метокситиофен ($T_{\text{кип}} \sim 80\text{--}82^\circ\text{C}$, 65 мм рт. ст.) и анилин ($T_{\text{кип}} = 92^\circ\text{C}$, 33 мм рт. ст.).

Пленки из 1-амино-9,10-антрахинона [28, 29, 32, 33] осаждали в разряде постоянного тока на катоде при 240°C , давлении паров 2.6 Па, напряжении между электродами 500–700 В и плотности тока разряда $0.25\text{--}0.5\text{ мА/см}^2$ в течение 5–120 мин. Полученные пленки не растворялись в толуоле,

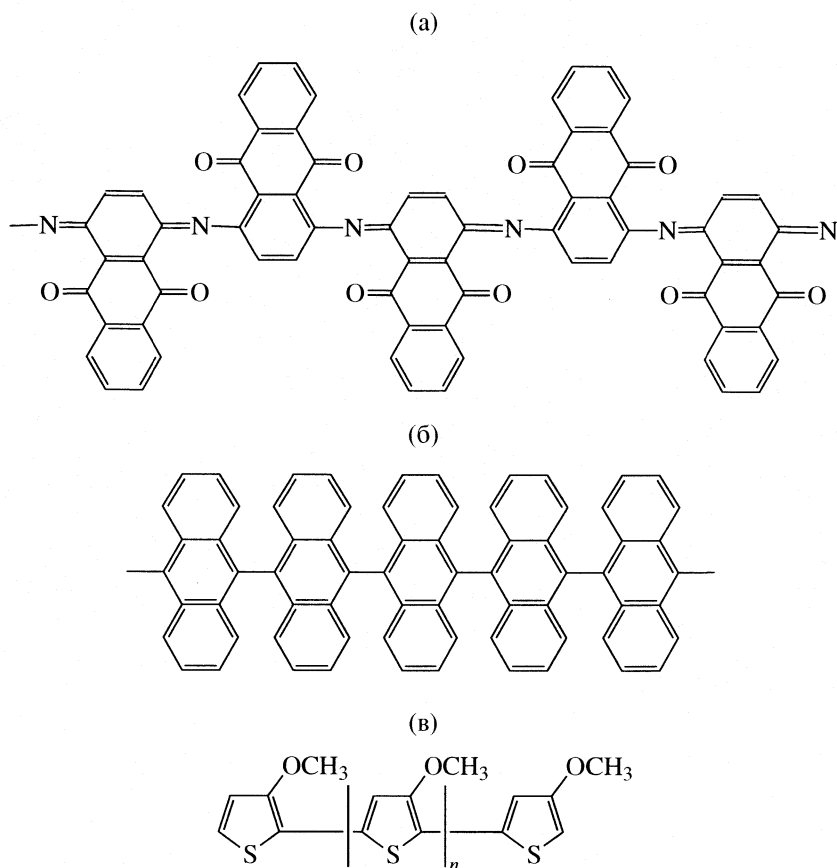


Рис. 3. Структура цепи полимеров, синтезированных в разряде постоянного тока на катоде из 1-амино-9,10-антрахинона [29] (а), антрацена [34] (б) и 3-метокситиофена [30] (в).

спиртах, тетрагидрофуране, диметилсульфоксиде, диметилформамиде и хлороформе. Собственная проводимость $\sigma = 10^{-5} - 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ имела высокую термостабильность: при нагревании на воздухе от 20 до 300°C величина σ не изменялась. Пленка обладала выраженной анизотропией электрических свойств – в диапазоне толщин 1–9 мкм ее электрическое сопротивление не зависело от толщины, а поверхностная проводимость составляла $3.7 \times 10^{-14} \text{ Ом}^{-1}$. Допирование пленки приводило к росту ее проводимости до $10^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Исследования методом фурье-ИК-спектроскопии показали, что в спектре полимера присутствуют полосы поглощения при 1620 и 1287 см^{-1} , характерные для деформационных колебаний групп C=O в полициклических ароматических хинонах, а также связей C=N. Были найдены полосы поглощения, характерные для алифатических групп СН, свидетельствующие о разрыве некоторого количества ароматических колец. Методом рентгенофотозлектронной спектроскопии было установлено, что отношения C/N и C/O в полимере мало отличаются от значений в исходном соединении. Согласно [29], наиболее вероятным механизмом образования полимерной цепи явля-

ется присоединение катион-радикала к атому углерода ароматического кольца в положении 4 (рис. 3а). Таким образом, полимер обладает достаточно протяженной цепью полисопряжения, определяющей его высокую собственную проводимость.

Полимерную пленку из антрацена [34] получали в разряде постоянного тока на катоде при 250°C, давлении паров $2 \times 10^{-2} \text{ Па}$, напряжении между электродами 500–750 В и токе разряда 10 мА в течение 5–20 мин. Пленка имела проводимость $\sigma \sim 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (подложка – Al-фольга). Нагрев пленки от 20 до 200°C приводил к экспоненциальному росту σ до $10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Пленка, осажденная на кремниевой подложке, имела при комнатной температуре проводимость $10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Допирование I_2 в обоих случаях приводило к резкому увеличению проводимости (на 7–10 порядков) до $\sigma = 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Было установлено, что в ИК-спектре полимера сохраняются полосы поглощения при 1430 и 1610 см^{-1} , характерные для плоскостных колебаний скелета ароматических колец, полоса поглощения при 3030 см^{-1} , связанная с валентными колебаниями СН-групп, а также полосы поглощения при 730 и

860 см^{-1} , отвечающие внеплоскостным деформационным колебаниям СН-групп в ароматических кольцах с четырьмя соседними незамещенными атомами водорода. Полоса поглощения при 1610 см^{-1} в спектре полимера становится весьма интенсивной, что может быть отнесено за счет образования полисопряженных структур (рис. 3б) [35].

Таким образом, полученный полимер характеризуется, по-видимому, высокой степенью полисопряжения, что объясняет его полупроводящие свойства. В то же время в спектре полимера появляется полоса валентных колебаний СН-групп при 2920 см^{-1} , связанная с присутствием линейных углеводородных фрагментов в его структуре, которые образуются, вероятно, в результате раскрытия некоторого количества ароматических колец.

Полимерные пленки из 3-метокситиофена [30] синтезировали в разряде постоянного тока на катоде при давлении паров 10 Па, напряжении на электродах ~ 500 В, токе разряда 20 мА в течение 5–20 мин. Пленки имели собственную проводимость $\sigma \sim 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 20°C и хорошую термостабильность электропроводности в области 20–140°C. Допирование I_2 приводило к увеличению проводимости до $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Для определения типа проводимости полимера пленку осаждали на катоде, используя в качестве подложки пластины монокристаллического кремния с проводимостью *n*-типа. Схема измерительной ячейки представлена на врезке рис. 4. Измерения вольтамперной характеристики перехода “полимер-кремний *n*-типа” показали, что она соответствует характеристике *p*–*n*-перехода (рис. 4). Это позволяет считать, что полимер имеет собственную проводимость *p*-типа, а основными носителями заряда являются дырки. Исследования структуры полимера методом ИК-спектроскопии показали, что основные полосы поглощения, характерные для исходного вещества (1540 и в области 1400–1440 см^{-1} – плоскостные колебания С=С тиофенового кольца, в области 1040–1240 и 470–660 см^{-1} – деформационные колебания в тиофеновом кольце и замещение в нем, в области 2830–3100 см^{-1} – валентные колебания группы CH_3 в составе метоксигрупп и валентные СН-колебания тиофенового кольца), присутствуют в спектре полимера. Это свидетельствует, что пятичленное тиофеновое кольцо входит в состав полимера в качестве основного структурного элемента, образуя цепь полисопряжения (рис. 3в), наличие которой обеспечивает полупроводящие свойства полимера.

Синтез полимера из анилина [31] в разряде постоянного тока на катоде проводили в газовой смеси анилина с азотом, потоком которого предварительно промывали реакционную камеру и вакуумную систему. Условия синтеза: давление в камере 5 Па (азот – 2 Па, анилин – 3 Па), плот-

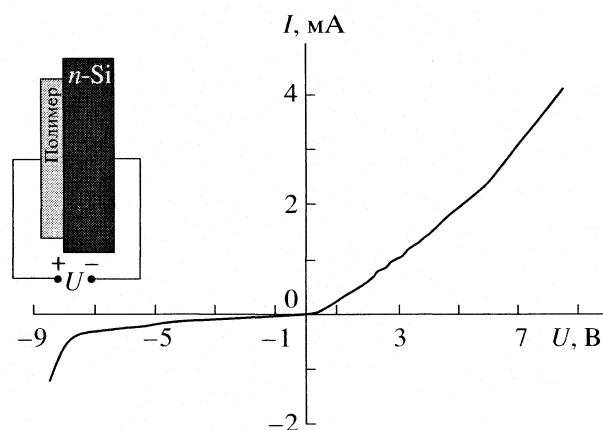


Рис. 4. Вольтамперные характеристики системы, в которой полимер из 3-метокситиофена осажден на катоде (подложка – пластина кремния с проводимостью *n*-типа). На врезке – схема эксперимента.

ность тока разряда 0.1 мА/см², время 1–30 мин. Толщина пленок, полученных из анилина на катоде, достигала 5 мкм, пленки не растворялись в основных органических растворителях, кислотах и щелочах. Собственная проводимость составляла $\sim 10^{-11} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, а после допирования иодом она возрастала до $\sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Эти характеристики близки к приведенным в [10] для полианилина, синтезированного химическим способом, однако существенно (на 2 порядка) выше, чем лучшие значения для пленок, синтезированных в ВЧ-разряде [21].

На рис. 5 представлены ИК-спектры анилина (1) и пленок, полученных на катоде (2). Видно, что полосы поглощения полимера несколько уширены, что характерно для полимеров, синтезированных в плазме [2, 3]. В спектре полимера наблюдаются полосы поглощения при 3450 и 3370 см^{-1} (валентные колебания N–H); 3010 см^{-1} (валентные колебания С–H в ароматическом кольце), 1600 и 1494 см^{-1} (деформационные колебания С–С в бензоидных N–(C₆H₄)–N и хиноидных N=(C₆H₄)=N структурах соответственно); 1310 см^{-1} (валентные колебания С–N); 1165 см^{-1} (характеристическая мода плоскостных деформационных колебаний СН-группы, интенсивность которой зависит от степени делокализации электронов в ППАН); 1238 и 830 см^{-1} (внеплоскостные деформационные колебания СН-группы в 1,4-замещенных ароматических кольцах). Эти полосы поглощения отвечают лейкоэмеральдиновой форме полианилина, синтезированного химическим методом [10], структурная формула приведена на рис. 6а [21]. Полосы поглощения при 2936 и 1434 см^{-1} связаны с включением в структуру полимера небольшого количества СН-групп, образующихся в результате раскрытия ароматических колец мономера, и соответствуют валентным и деформационным колебаниям. Очень интенсивные

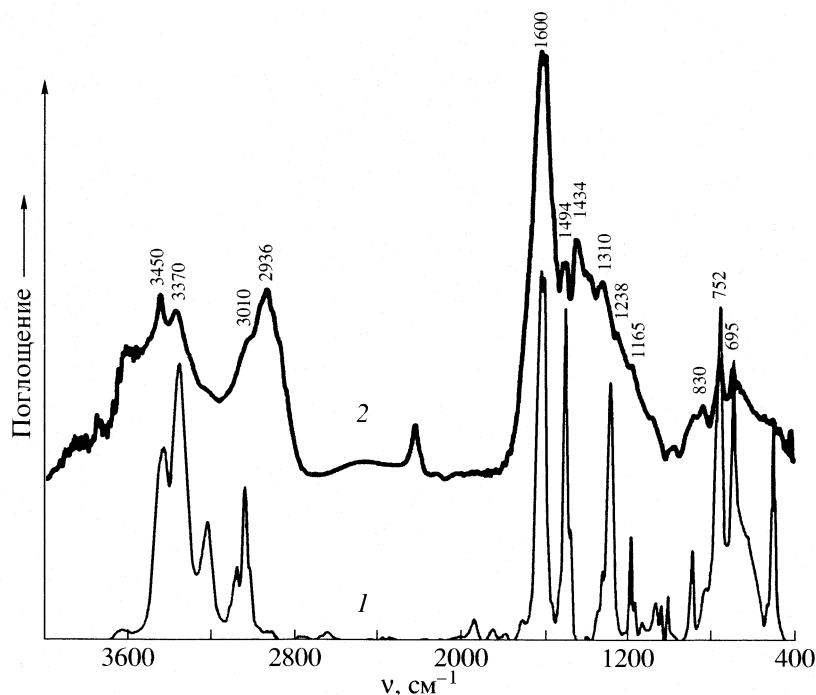


Рис. 5. ИК-фурье-спектры поглощения анилина (1) и пленки полианилина (2), полученной в разряде постоянного тока на катоде.

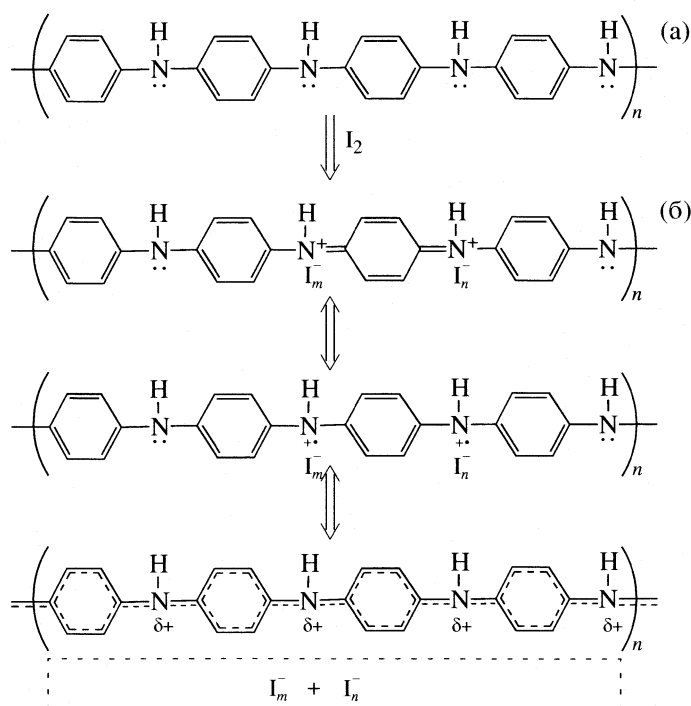


Рис. 6. Структуры лейкоэмеральдиновой формы полианилина (а) и допирование ее иодом (б), где $m = 3$ и $n = 5$ для Γ [21].

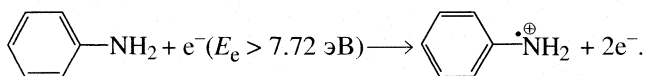
в спектре анилина (рис. 5, кривая 1) полосы поглощения при 752 и 695 cm^{-1} (монозамещение в ароматическом кольце) имеют малую интенсивность в спектре полимера и связаны, вероятно, с концевыми монозамещенными ароматическими кольцами [36].

МЕХАНИЗМЫ СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА НА КАТОДЕ

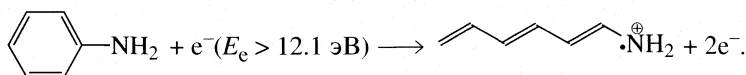
Для всех синтезированных в разряде постоянного тока полимеров наблюдались общие законо-

мерности: образование полупроводящей полимерной структуры происходило на катоде, а синтезированные пленки имели после допирования достаточно высокую проводимость [29–31, 34]. Рассмотрим процессы, происходящие при полимеризации в разряде постоянного тока на катоде, на примере анилина. Наиболее вероятным механизмом образования цепи полисопряжения, как и при электрохимическом синтезе полианилина, является рост цепи за счет присоединения катион-радикала.

Активными компонентами в низкотемпературной плазме в атмосфере азота могут быть электроны, кванты ВУФ, а также ионы N^+ и N_2^+ [37]. Взаимодействие молекул анилина с такими ионами, обладающими высоким сродством к электрону, должно приводить к их окислению. В то же время электроны плазмы, имеющие более высокие скорости теплового движения, чем ионы, могут играть основную роль в инициировании процесса полимеризации. На рис. 7 приведена функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) в тлеющем разряде азота [37]. Молекула анилина имеет потенциал ионизации $U_i = 7.72$ эВ [38], и согласно ФРЭЭ часть электронов, имеющих энергию, превосходящую данное значение, при столкновении с молекулой анилина может привести к образованию катион-радикала:



Образовавшиеся катион-радикалы под воздействием электрического поля осуществляют дрейф



По-видимому, именно такой процесс приводит к включению алифатических С–Н-групп в состав цепи полианилина, синтезированного в плазме.

Тлеющий разряд пониженного давления в азоте имеет спектр излучения молекул, атомов и ионов азота, начиная от линий ВУФ-излучения и выше до линий в ИК-области. Согласно [40], самая высокоэнергетическая спектральная линия ВУФ-плазмы тлеющего разряда в азоте имеет длину волны $\lambda = 113.4$ нм, что соответствует энергиям квантов ~ 10.95 эВ. Данная величина достаточна для ионизации молекулы анилина, но недостаточна для деструкции ароматического кольца. Таким образом, высокоэнергетические кванты, взаимодействуя с молекулой анилина, могут селективно приводить к образованию катион-радикала:

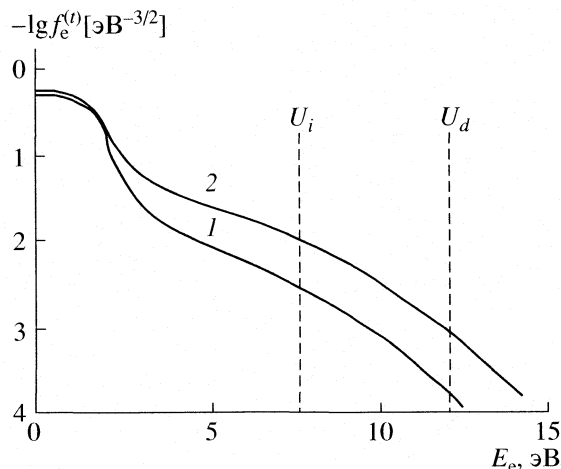
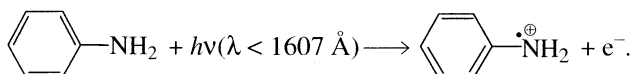


Рис. 7. Функции распределения электронов по энергиям в плазме азота при различных значениях приведенного электрического поля и колебательной температуры молекул: 1 – 9×10^{-16} В см², 8000 К; 2 – 8×10^{-16} В см², 300 К [37].

к катоду, где происходит их последовательное присоединение к растущей электропроводящей цепи.

При ионизации молекулы анилина, сопровождающейся раскрытием ароматического кольца, необходимая энергия превышает $U_d = 12.1$ эВ [39]. Согласно ФРЭЭ существует лишь небольшое количество высокоэнергетических электронов, которые могут вызывать образование катион-радикалов с раскрытием ароматического кольца:

Из приведенных выше данных видно, что рост полимерных цепей поддерживается, по-видимому, за счет реакций окисления мономера активными компонентами плазмы с образованием катион-радикала и последующего присоединения к ароматическому кольцу. Образующиеся полимерные структуры включают достаточно протяженные цепи полисопряжения, наличие которых определяет их полупроводящие свойства. Такой механизм хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными нами для целого ряда органических соединений различной химической природы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Следует отметить основные преимущества получения органических полупроводников в разряде постоянного тока. В этом процессе не используют растворители, окислители, сурфактанты и т.п.; не требуется очистки синтезированного полимера. Полимеры получают сразу в виде тонких,

однородных, сплошных пленок, толщина которых зависит от условий проведения процесса (давления паров в газовой камере, тока разряда и подводимого напряжения и времени горения разряда). Толщина пленок может составлять от 20 нм до 10 мкм. Размер и природа подложки выбираются конкретно для определенного использования, причем конфигурация подложки может иметь сложную форму; допирование пленок возможно как после их получения, так и во время синтеза. Следует особо отметить, что в качестве исходных веществ может быть использован очень широкий круг соединений, для многих из них невозможно получение полимеров обычными методами. И наконец, метод является высокотехнологичным, экологически чистым и легко встраиваемым в современные технологические процессы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колотыркин В.М., Гильман А.Б., Цанук А.К. // Успехи химии. 1967. Т. 36. № 8. С. 1380.
2. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М.: Мир, 1988.
3. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том IV / Под ред. В.Е. Фортова. М.: Наука, 2000. Р. 391.
4. Licari J.J. Coating Materials for Electronic Applications. Norwich, N.Y.: William Andrew Publ., 2003.
5. Старостина Т.А., Материкин В.Л., Гильман А.Б. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24Б. № 4. С. 269.
6. Hernandez R., Diaz A.F., Waltman R., Bargon J. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 3333.
7. Diaz A.F., Hernandez R. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. P. 1123.
8. Wei Y., Jang G.W., Hsueh K.F. et al. // Polymer. 1992. V. 33. № 2. P. 314.
9. Han M.G., Im S.S. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 67. № 11. P. 1863.
10. Stejskal J., Gilbert R.G. // Pure Appl. Chem. 2002. V. 74. № 5. P. 857.
11. Laska J., Widlarz J., Wozny E. // J. Polym. Sci.: Part A. Polymer Chemistry. 2002. V. 40. № 21. P. 3562.
12. Stejskal J., Omastova M., Fedorova S. et al. // Polymer. 2003. V. 44. № 5. P. 1353.
13. Kieffel Y., Travers J.P., Ermolieff A., Rouchon D. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 86. № 2. P. 395.
14. Kiani M.S., Mitchell G.R. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1993. V. 26. № 10. P. 1718.
15. Li X., Li Y. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 90. № 4. P. 940.
16. Sahin Y., Percan S., Sahin M., Ozkan G. // Ibid. 2003. V. 90. № 9. P. 2460.
17. Sahin Y., Percan S., Sahin M., Ozkan G. // Ibid. 2004. V. 91. № 4. P. 2302.
18. Silverstein M.S., Visoly-Fisher I. // Polymer. 2002. V. 43. № 1. P. 11.
19. Shin D.H., Lee D.S., Lee K.P. et al. // Synth. Met. 1995. V. 71. № 1–3. P. 2263.
20. Martin L., Gleason K., Borros S. // Proc. 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. Taormina: IPCS, 2003.
21. Cruz G.J., Morales J., Castillo-Ortega M.M., Olayo R. // Synth. Met. 1997. V. 88. № 3. P. 213.
22. Tamirisa P.A., Liddell K.N., Pedrow P.D., Osman M.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 93. № 3. P. 1317.
23. Morales J., Olayo M.G., Cruz G.J., Olayo R. // Ibid. 2002. V. 85. № 2. P. 263.
24. Tanaka K., Yoshizawa K., Takeuchi T., Yamabe T. // Synth. Met. 1990. V. 38. № 1. P. 107.
25. Mitu B., Gogonea-Bauer S., Volintiru I., Dinescu G. // Proc. of 16th Intern. Symp. on Plasma Chemistry. Taormina: IPCS, 2003.
26. Kumar D.S., Nakamura K., Nishiyama S., et al. // J. Appl. Polym. Sci. 2003 V. 90. № 4. P. 1102.
27. Zhao X., Hu X., Chee Yoon Yue et al. // Synth. Met. 2000. V. 114. № 1. P. 57.
28. Драчев А.И., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. Патент РФ № 2205838 // Б.И. 2003. № 16.
29. Drachev A.I., Gil'man A.B., Obolonkova E.S., Kuznetsov A.A. // Synth. Met. 2004. V. 112. № 1. P. 35.
30. Драчев А.И., Гильман А.Б., Красовский В.А., Коста-Белобрежская Л.А. // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. № 5. С. 382.
31. Драчев А.И., Демидова Е.Н., Гильман А.Б. // Там же. 2008. Т. 42. № 1. С. 69.
32. Драчев А.И., Шклярова Е.И., Дорофеева Т.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2002. Т. 50. № 3. С. 554.
33. Драчев А.И., Гильман А.Б., Шклярова Е.И. и др. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 3. С. 232.
34. Драчев А.И., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // Там же. 2005. Т. 39. № 6. С. 477.
35. Берлин А.А., Гейдрих М.А., Давыдов Б.Э. и др. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972. С. 126, 190.
36. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
37. Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980.
38. Hager J., Smith M., Wallace S. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. № 9. P. 4820.
39. Bentley T.W., Johnstone R.A.W., McMaster B.N. // J. Chem. Soc.: Chem. Commun. 1973. № 15. P. 510.
40. Morton D.C. // Astrophys. J., Suppl. Ser. 2003. V. 149. № 1. P. 205.

УДК 541(64+15):542.952

ПРЯМОЕ БЕЗРЕЗИСТНОЕ НАНЕСЕНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ ЛИТОГРАФИЧЕСКОЙ МАСКИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ

© 2008 г. М. А. Брук*, Е. Н. Жихарев**, С. Л. Шевчук**, И. А. Волегова*, А. В. Спирин*,
Э. Н. Телешов*, В. А. Кальнов**, Ю. П. Маишев**

*ГНЦ РФ “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова” Москва
E-mail: bruk@cc.nifhi.ac.ru

**Российская академия наук, Физико-технологический институт, Москва

Поступила в редакцию 31.01.2008 г.

Изучен сухой безрезистный процесс электронно-лучевого нанесения изображения маски из паров углеводородного прекурсора ундекана ($C_{11}H_{24}$) на двух субстратах: SiO_2 на кремнии и медь на кремнии. Показано, что сечение полос имеет форму трапеции, причем ширина полос у основания существенно больше диаметра электронного луча и зависит от природы субстрата: при нанесении маски на медь она в 3–4 раза больше, чем при нанесении на SiO_2 . При изучении осаждения маски на медь обнаружена сильная зависимость скорости роста толщины маски v от времени развертки луча при сканировании вдоль полосы $\tau_{ск}$. Установлено, что при токе в пучке 1.0 нА изменение $\tau_{ск}$ от 20 мс до 13 с приводит к уменьшению v в 7.4 раза. Сделан вывод, что этот эффект, по всей вероятности, обусловлен значительными диффузионными задержками в транспорте прекурсора в зону реакции за время пикселя в процессе осаждения при $\tau_{ск} = 13$ с. Проведено ионно-лучевое травление субстратов через нанесенную маску (SiO_2 -субстрат травили ионами SF_6 , медный субстрат – ионами Ar).

Существующие микроэлектронные технологии основаны на использовании резистных масок, получаемых с применением литографической техники. При этом процесс получения маски включает в себя несколько стадий. Существенный интерес, однако, представляют альтернативные, безрезистные методы нанесения маски, в частности, метод осаждения из паровой фазы под действием остросфокусированного электронного луча (E-Beam Initiated Deposition Method – EBID). Этот метод является одностадийным и не требует применения растворителей. При этом процесс нанесения маски проводится в вакууме и поэтому лучше совмещается с последующими процессами микроэлектронной технологии. Исследования в этом направлении весьма немногочисленны. Пионерской является, по-видимому, работа [1].

В данной работе изучен сухой безрезистный процесс электронно-лучевого нанесения изображения маски из паров углеводородного прекурсора ундекана ($C_{11}H_{24}$) на двух субстратах: SiO_2 (слой толщиной 80 нм) на кремнии и медь (слой толщиной 430 нм) на кремнии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Маску в виде системы полос высотой от 5 до 150 нм и длиной 30 мкм наносили в специальной ячейке, помещенной в сканирующий электронный микроскоп Camscan, при энергии электронов

20 кэВ, фокусировке пучка $d = 0.15$ мкм, токах в пучке 0.1 – 1 нА и давлении паров прекурсора ~ 0.03 гПа. Электронный пучок вводили в ячейку через специальное отверстие размером 0.2×0.2 мм. Пары прекурсора подавали из питателя с жидким прекурсором, находящимся при температуре $-6^\circ C$. Субстрат находился при температуре $\sim 20^\circ C$.

Травление пластин через нанесенную маску проводили методом реактивного ионно-лучевого травления [2]. Пластины SiO_2 с маской травили ионами SF_6 в течение 1 мин (глубина травления SiO_2 40 нм), пластины меди – ионами Ar в течение 3 мин (глубина травления меди 75 нм).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование процесса формирования маски

Изображение некоторых из нанесенных полос до и после травления, полученное в атомно-силовом микроскопе, приведено на рис. 1 (субстрат SiO_2) и рис. 2 (субстрат медь). Оказалось, что осажденные полосы достаточно однородны по высоте (толщине слоя маски) и имеют высокую сплошность уже при высоте 5–10 нм.

Показано, что кинетика роста толщины слоя маски (высоты полос) на обоих субстратах близка к линейной. Скорость роста (v) при токе 1 нА и времени развертки луча при сканировании $\tau_{ск} = 0.02$ с составляет 10–20 нм/мин. Скорость роста

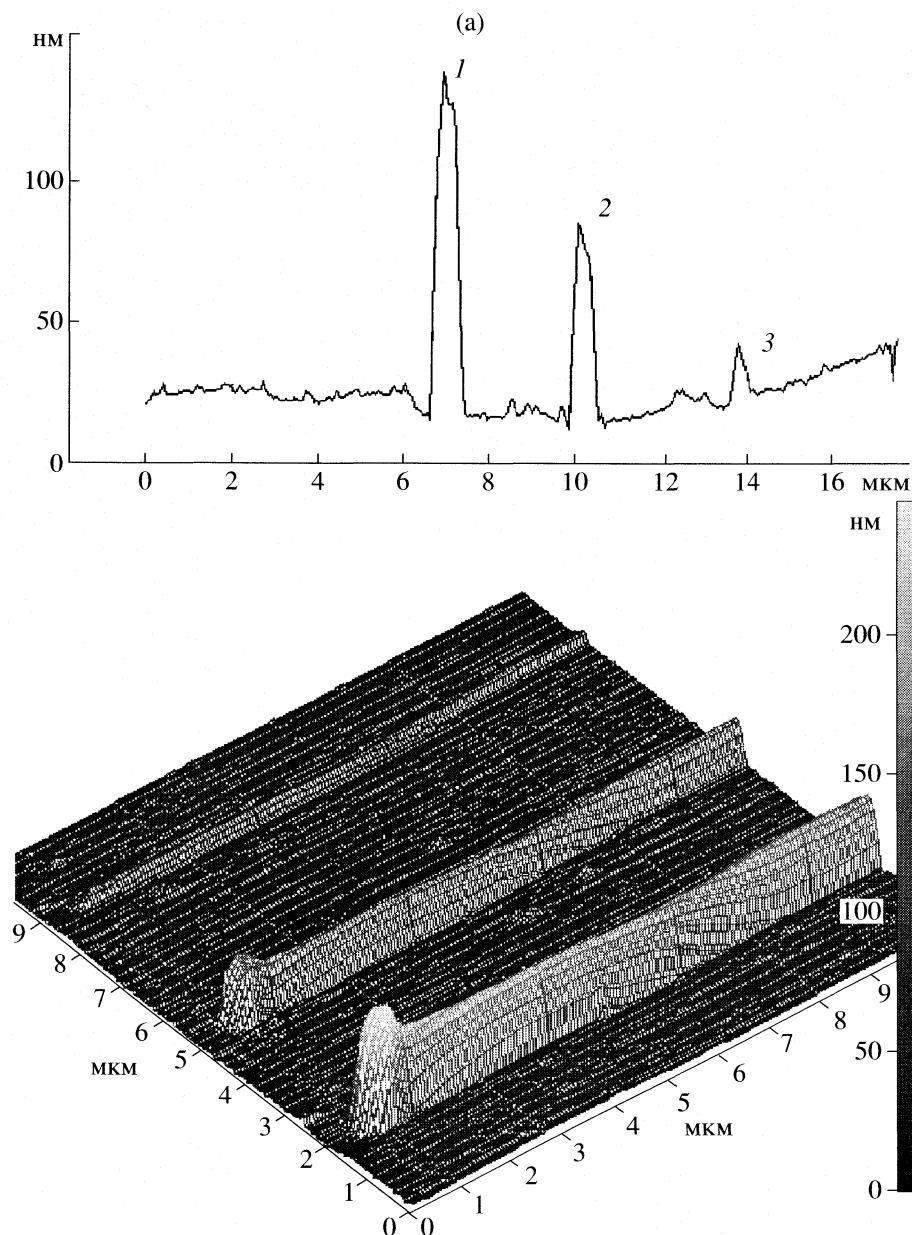


Рис. 1. Изображение (поперечное сечение и объемное изображение) некоторых полос маски, нанесенных на SiO_2 . Условия нанесения: ток в пучке 0.35 нА; время нанесения 24, 12 и 3 мин для линий 1, 2 и 3 соответственно; а – до травления; б – после травления ионами SF_6 в течение 1 мин; глубина травления субстрата SiO_2 – 40 нм.

возрастает с увеличением тока в пучке электронов. В изученных условиях в интервале от 0.1 до 1 нА при $\tau_{\text{ск}} = 0.02$ с эта зависимость описывается соотношением

$$v = kI^n,$$

где n близко к 0.6 (для обоих субстратов).

Сечение полос имеет форму трапеции, причем ширина полос у основания δ существенно больше диаметра электронного луча и зависит от природы субстрата: для SiO_2 величина δ составляет ~0.6 мкм, для меди 2 мкм. Заметно отличается также и фор-

ма сечения полос, наносимых на SiO_2 и медь (рис. 3). Эти различия, по нашему мнению, обусловлены важной ролью в формировании полос маски низкоэнергетических вторичных электронов и значительными различиями в плотности сравниваемых подложек: 2.2 г/см³ для SiO_2 и 8.5 г/см³ для меди.

Установлено, что ширина полос почти не зависит от их высоты и, соответственно, от времени осаждения, тока в пучке и времени развертки луча. Отметим, что литературные данные, в которых рассматривалась зависимость ширины полос

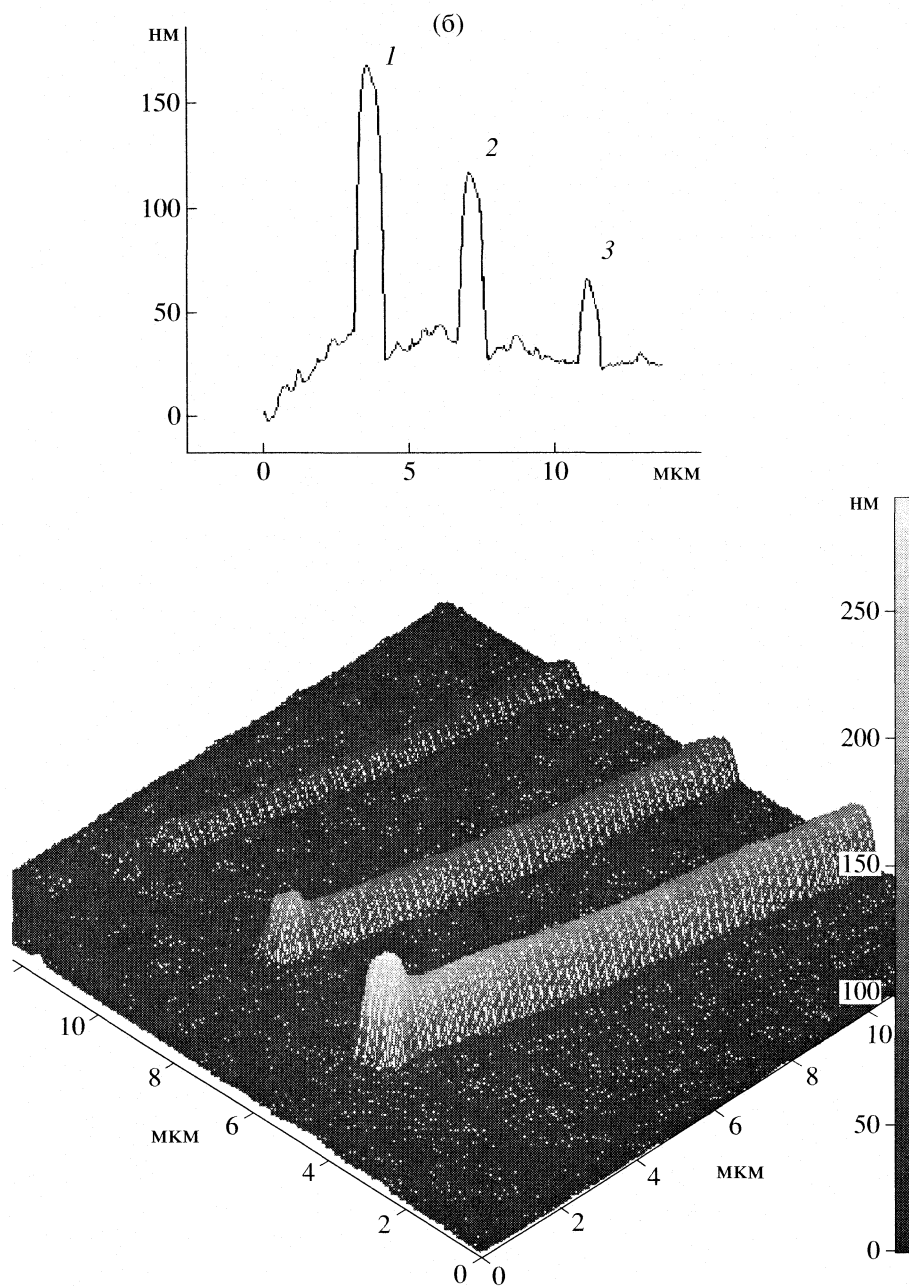


Рис. 1. Окончание.

(или пятен), осаждаемых в процессах EBID, от указанных параметров, неоднозначны (см. например, [3, 4]).

Процесс формирования маски, по всей вероятности, протекает непосредственно на поверхности субстрата по полирекомбинационному механизму. Материал маски представляет собой сшитый углеводородный полимер, состав которого зависит от плотности тока в процессе осаждения. При увеличении плотности тока в интервале 10^3 – 10^6 мкА/см² удельное электрическое сопротивление (ρ) материала маски уменьшается, что, по-ви-

димому, обусловлено увеличением в нем содержания углерода. В большинстве экспериментов, проведенных в данной работе, плотности тока, отнесенные к площади основания полос, составляли $\sim 10^3$ мкА/см². При этом материал маски имел $\rho \gg 10^3$ Ом см. Полосы, полученные при плотности тока 3×10^5 мкА/см², имели $\rho \sim 10$ Ом см.

Обнаружена сильная зависимость v от времени развертки луча при сканировании вдоль полосы маски $\tau_{\text{ск}}$. Из данных таблицы видно, в частности, что в процессе осаждения маски на медь при $I = 1.0$ нА изменение $\tau_{\text{ск}}$ от 20 мс до 13 с приводит

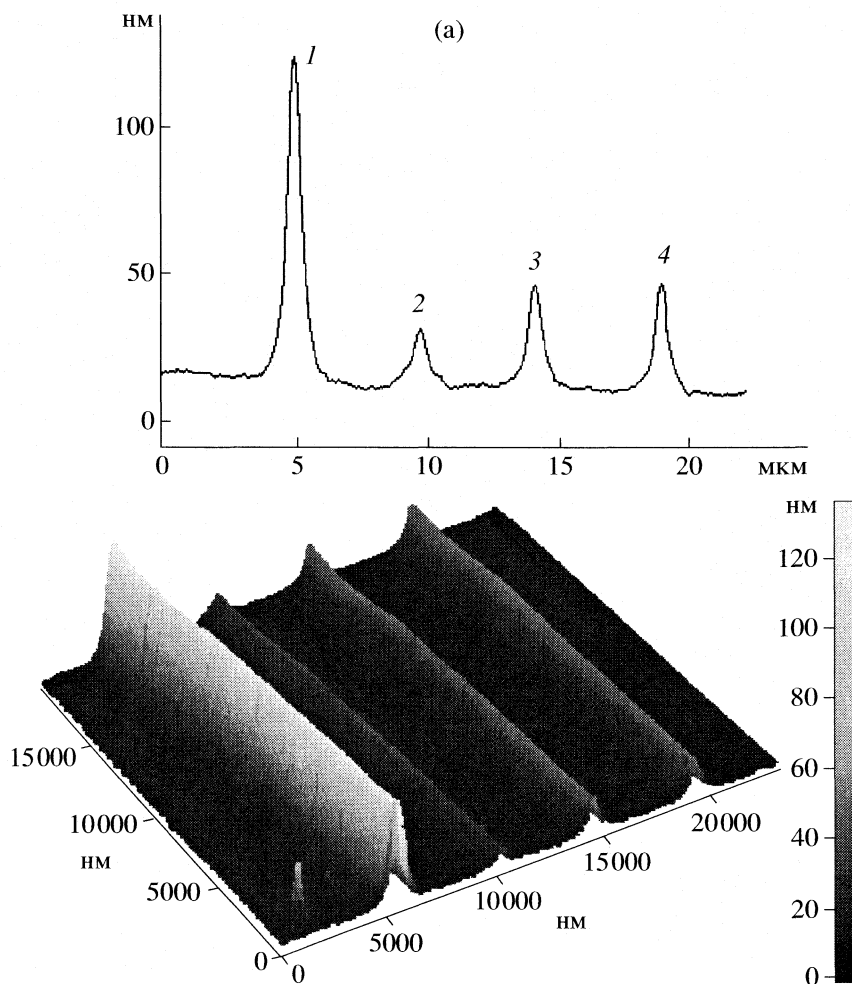


Рис. 2. Изображение (поперечное сечение и объемное изображение) некоторых полос маски, нанесенных на медь. Условия нанесения: ток в пучке 1 нА; время нанесения 14, 1.75, 3.5, 3.5 мин для линий 1, 2, 3, 4 соответственно; а – до травления; б – после травления ионами аргона в течение 3 мин.; глубина травления медного субстрата – 75 нм.

к уменьшению v в 7.4 раза. Ширина осаждаемых полос при этом не изменяется.

Для анализа этого эффекта рассмотрим некую модель, приближенно описывающую реальный процесс осаждения. Введем понятие эффективно-

Скорости роста маски (v) при различных $\tau_{\text{ск}}$

I , нА	$\lg \tau_{\text{ск}}$	v , нм/мин
1.0	-1.7	25.2
	0.0	7.1
	1.14	3.4
0.13	-1.7	5.33
	0.0	3.22
	1.14	1.57

Примечание. Условия нанесения: $E = 20$ кэВ, давление паров прекурсора 0.03 гПа, экспозиция при нанесении каждой полосы 6 мин.

го времени пребывания луча в точке – τ_p (“effective pixel-time”). Оценить величину этого параметра можно следующим образом. Введем понятие среднего эффективного диаметра зоны реакции $d_{\text{эф}}$, как некоторой площади, на которой плотность тока рабочих электронов, поглощаемых в зоне реакции за время τ_p , одинакова. При этом $d_{\text{эф}}$ существенно больше диаметра падающего пучка электронов. Оценить $d_{\text{эф}}$ можно из средней ширины полосы, например ее ширины на полувысоте. В нашем случае при осаждении на медь значение $d_{\text{эф}}$ близко к 1 мкм. Процесс сканирования луча вдоль полосы условно будем рассматривать как серию актов перескока луча из данной точки в соседнюю, находящуюся на расстоянии $d_{\text{эф}}$. Тогда при длине осажденной полосы $l = 30$ мкм число актов перескока за время $\tau_{\text{ск}}$ составит $m = l/d_{\text{эф}} = 30$, а $\tau_p = \tau_{\text{ск}}/m = \tau_{\text{ск}}/30$.

Рассмотрим далее три исследованных в нашей работе случая: $\tau_{\text{ск}} = 0.02$ (I), 1 (II) и 13 с (III). Для

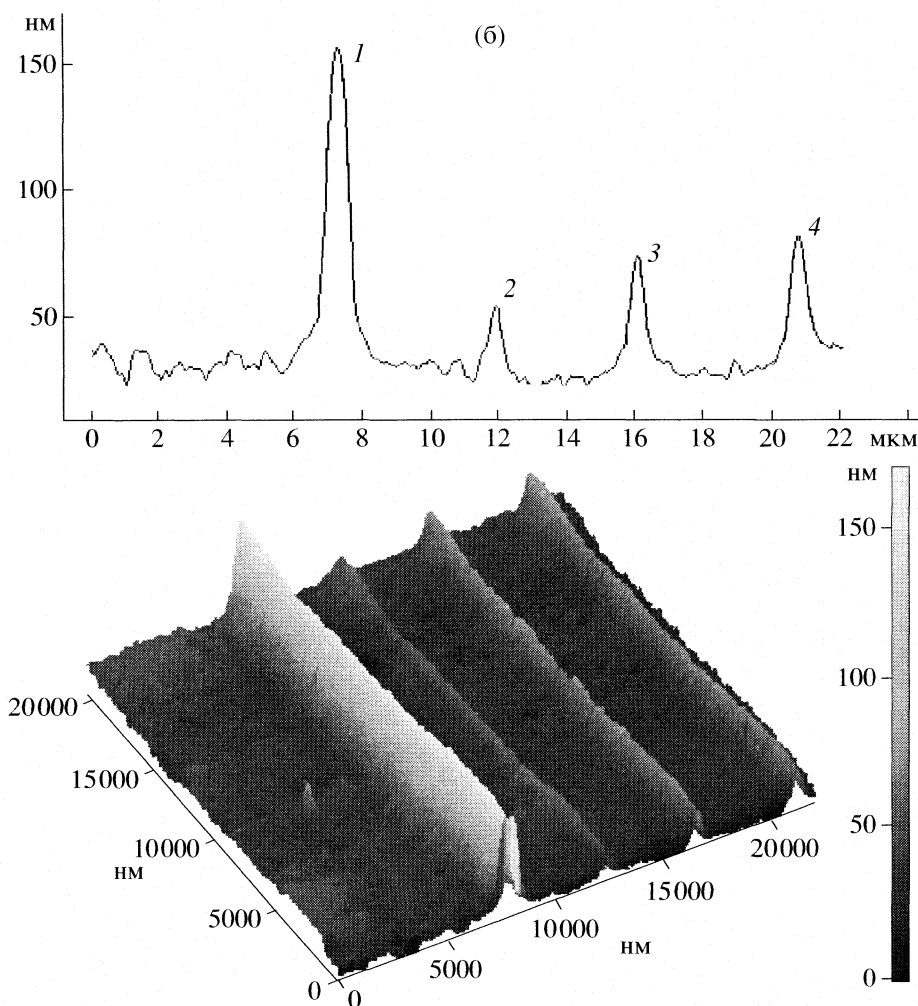


Рис. 2. Окончание.

этих трех случаев $\tau_p = 0.67, 33$ и 433 мс соответственно. Наблюдаемые в эксперименте различия в значениях v при различных $\tau_{\text{ек}}$ несомненно связаны с соответствующими различиями значений τ_p . При этом возможны два альтернативных объяснения наблюдаемого эффекта. Оба они основаны на представлениях об адсорбционном полирекомбинационном механизме формирования материала маски на поверхности субстрата.

В соответствии с этим механизмом адсорбированные на поверхности молекулы прекурсора подвергаются деструкции под действием первичных, отраженных, вторичных электронов, а образующиеся фрагменты молекул на поверхности вступают в реакции полирекомбинации, приводящие к образованию сшитого полимера – материала маски. В литературе имеется ряд примеров, доказывающих адсорбционный механизм электронно-лучевого осаждения из паровой фазы в условиях, аналогичных нашим. Эти доказательства обычно основаны на отрицательной темпе-

ратурной зависимости скорости роста толщины осаждаемой пленки. Действительно, повышение температуры пластины должно приводить к уменьшению концентрации прекурсора в адсорбционном слое (во всяком случае, в рамках представлений о физическом характере адсорбции прекурсора; в случае хемосорбции ситуация может быть иной) и, соответственно, к уменьшению скорости роста.

В работе [5] при электронно-лучевом осаждении на поверхность кремниевой пластины материала из углеводородного прекурсора пропана (C_3H_8) установлено, что повышение температуры субстрата от 30 до 130°C при одном и том же давлении в паровой фазе ($\sim 10^{-4}$ гПа) приводит к падению скорости роста толщины пленки от 1 до 0.07 нм/мин, что указывает на адсорбционный механизм роста. Аналогичные результаты получены в ряде других работ.

В рамках адсорбционного механизма осаждения наблюдающаяся в наших экспериментах за-

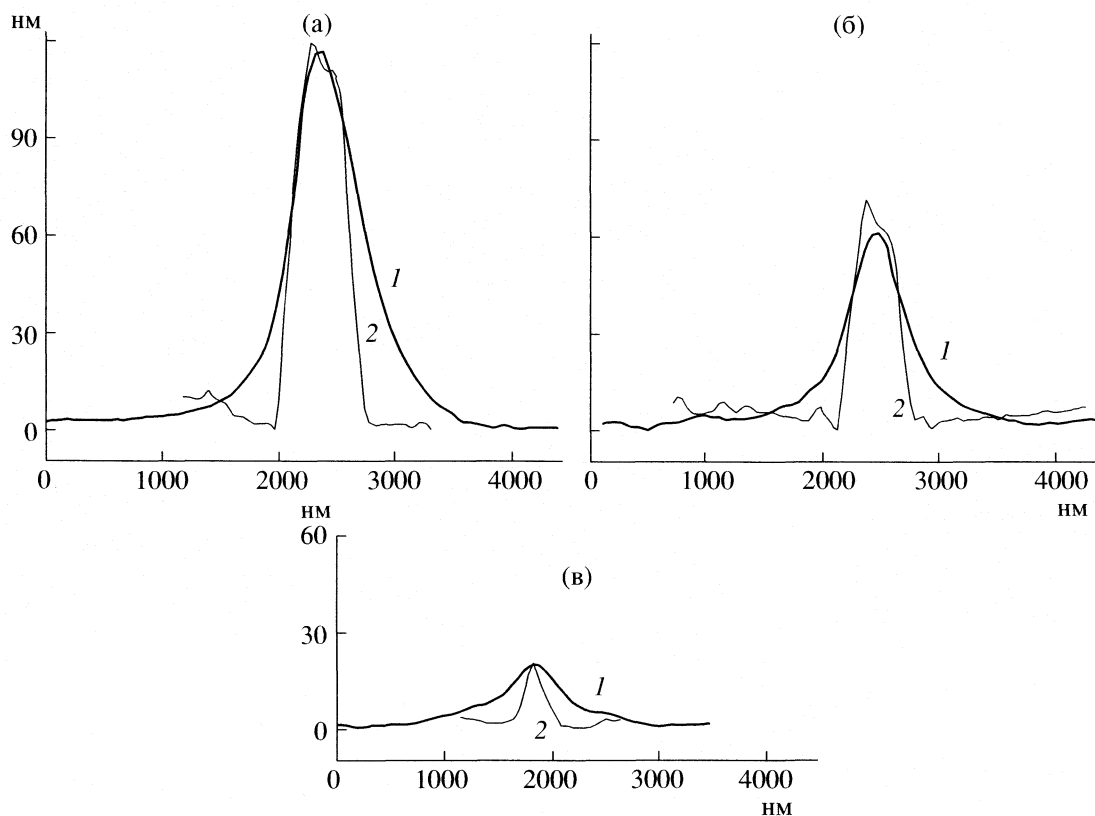


Рис. 3. Данные, иллюстрирующие различия в форме сечения полос различной высоты (а–в), нанесенных на SiO_2 и медь; 1 – полосы на меди, 2 – полосы на SiO_2 .

висимость ν от τ_p может иметь два возможных объяснения. Первое – за время τ_p происходит локальный разогрев подложки $\Delta T_{\text{лок}}$, уменьшающий рабочую концентрацию прекурсора в адсорбционном слое σ . При этом, чем больше τ_p , тем больше $\Delta T_{\text{лок}}$ и соответственно убыль σ . Второе – процесс формирования маски в зоне $d_{\text{эф}}$ лимитируется диффузией прекурсора; иначе говоря, за время τ_p расход прекурсора на формирование депозита в зоне $d_{\text{эф}}$ существенно превышает диффузионный поток в эту зону из соседних областей.

В работе [6] аналитическим путем достаточно убедительно показано, что в условиях осаждения более жестких, нежели в нашей работе (при плотностях тока на два десятичных порядка больших), возможные локальные разогревы не могут превышать 1°C . Этот результат дает основания отбросить объяснение, связанное с влиянием локального разогрева, и заключить, что наблюдаемый нами эффект значительного влияния τ_p на ν обусловлен диффузионными задержками в транспорте прекурсора в зону реакции.

В рамках этих представлений рассмотрим сначала случай III, когда $\tau_p = 433$ мс, при $I = 1.0$ нА и давлении паров прекурсора $p = 0.03$ гПа. В этом случае за время пребывания луча в точке σ успе-

вает упасть весьма значительно (приблизительно в 10–15 раз). Соответственно, падает и скорость роста, так что среднее за время τ_p значение ν оказывается в 7.4 раза меньше, чем для случая, когда $\tau_p = 0.67$ мс (таблица). До следующего попадания луча в ту же точку, т.е. приблизительно за 13 с, величина σ успевает восстановиться до равновесного (с точки зрения адсорбции) значения.

Рассмотрим далее случай I при тех же I и p . За время $\tau_p = 0.67$ мс значение σ падает незначительно. При этом за время до следующего попадания луча в рассматриваемую точку, т.е. ~ 20 мс, величина σ вероятно также восстанавливается до значения, близкого к равновесному.

Случай, когда $\tau_p = 33$ мс, является промежуточным между случаями III и I.

С изложенными представлениями хорошо согласуются результаты по влиянию $\tau_{\text{ск}}$ на ν при $I = 0.13$ нА, приведенные в таблице. Действительно, при уменьшении тока и общей скорости роста различия между случаями I и III в рамках представлений, изложенных выше, должны сглаживаться, что и реализуется в эксперименте.

Установлено также, что при увеличении $\tau_{\text{ск}}$ ослабляется зависимость ν от I . Для $\tau_{\text{ск}} = 13$ с показатель степени n в уравнении, связывающем ν и I при осаждении на медь, составляет ~ 0.38 против

0.6 для $\tau_{\text{ск}} = 20$ мс. Этот результат также согласуется с представлениями о том, что при $\tau_{\text{ск}} = 13$ с процесс роста толщины маски находится в глубоком диффузионном режиме.

*Ионно-лучевое травление субстратов
через нанесенную маску*

Показано, что при травлении SiO_2 -субстрата ионами SF_6 скорость травления маски близка к скорости травления SiO_2 . Иначе говоря, материал маски обладает низкой селективностью по отношению к SiO_2 . При этом, однако, в процессе нанесения маски на поверхности SiO_2 формируется тонкий (~1 нм) граничный слой, обладающий значительно (в 8–10 раз) более высокой плазмостойкостью, нежели основной материал маски. Выяснение природы этого слоя требует дополнительных исследований.

При травлении медного субстрата ионами аргона скорость травления маски приблизительно в 1.3 раза меньше, чем скорость травления меди, причем образования более плазмостойкого граничного слоя не происходит.

При травлении ионами SF_6 наблюдается уширение полос маски (приблизительно на 30–40%), природа которого в настоящее время неясна. При травлении ионами аргона этот эффект не наблюдается.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 07-03-00516-а и № 07-07-00120-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Broers A.N., Molzen W.W., Cuomo J.J., Wittels N.D. // Appl. Phys. Lett. 1976. V. 29. № 9. P. 596.
2. Валиев К.А., Машиев Ю.П., Шевчук С.Л. // Физическая инженерия поверхности. 2003. Т. 1. № 1. С. 27.
3. Lee K.L., Hatzakis M. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1989. V. 7. № 6. P. 1941.
4. Hübner U., Prontke R., Blume M. et al. // Microelectron. Eng. 2001. V. 57–58. P. 953.
5. Sun Y.-M., Eklund J., Wang Q. et al. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2003. V. 750.
6. Hiroshima H., Komuro M. // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. V. 36. Pt. 1. № 12B. P. 7686.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

© 2008 г. А. А. Лушников*, В. А. Загайнов*, И. Е. Аграновский*, Ю. С. Любовцева**

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

**Российская академия наук, Геофизический центр, Москва

E-mail: alush@cc.nifhi.ac.ru

Поступила в редакцию 31.01.2008 г.

Изложено современное состояние физической химии атмосферных аэрозолей. Основное внимание уделено последним достижениям в теории образования частиц и их последующего роста.

Атмосферные аэрозоли и малые газовые примеси в значительной степени определяют глобальные характеристики земной атмосферы [1, 2]. Так происходит потому, что эти компоненты связаны не столько с химическими изменениями, происходящими в нашей атмосфере под влиянием куда более концентрированных газовых реагентов – результатов антропогенной активности, сколько с передачей энергии в атмосфере. Речь идет, в основном, об аэрозолях, активно участвующих в энергетических процессах. Малые газовые примеси выступают только как элементы химических и фотохимических циклов, ведущих к зарождению аэрозольных частиц. Аэрозольные частицы способны выступать как облачные ядра конденсации и играть определяющую роль в процессах облакообразования [3].

Ответить на вопрос, откуда берутся аэрозольные частицы, какова их структура, как они взаимодействуют с окружающей средой, пытались уже более полутора столетий. Определенных ответов не найдено до сих пор. Аэрозольные частицы остаются менее изученными, чем элементарные частицы и кварки. Причины этого ясны. Малый размер этих объектов не позволяет рассмотреть их в оптический микроскоп, а электронный микроскоп непригоден из-за того, что частицы мгновенно испаряются при откачке. Речь не идет, конечно, об искусственных частицах (скажем, серебряных, столь часто используемых в лабораторных экспериментах). Практически нет возможности использовать масс-спектрометрию или химические методы, так как количество вещества в отобранных пробах оказывается недостаточным для того, чтобы сделать какие-то определенные выводы относительно состава и морфологии частиц. Аэрозоли в атмосфере зарождаются в неопределенных, а подчас и в полностью неизвестных условиях, неизвестно из чего и как.

Если еще в недавнем прошлом наиболее популярным объектом исследования были атмосфер-

ные аэрозоли субмикронного и микронного диапазона, то сейчас в центре внимания частицы нанометрового диапазона [3]. В настоящее время удастся надежно детектировать частицы с размером (диаметром) >3 нм. Но оказалось, что и этого недостаточно для того, чтобы увидеть, как зарождаются мелкие частицы.

Цель настоящего обзора – ввести читателя в курс проблем, связанных с зарождением аэрозольных частиц и их ростом. Мы надеемся, что круг затронутых нами вопросов столь захватывающий и перспективный, что привлечет специалистов из других областей физической химии.

Ниже мы планируем рассмотреть процессы образования частиц (атмосферная нуклеация), роста частиц и специфику этого процесса в атмосферных условиях, коагуляцию аэрозолей, зарядку аэрозольных частиц, а также перенос энергии к аэрозольным частицам.

Авторы представляют Лабораторию физики аэродисперсных систем, созданную профессором Н.А. Фуксом в конце 1959 – начале 1960 года. Традиционная тематика лаборатории – исследование нанометровых аэрозолей [4], их зарождения и трансформации. Николай Альбертович говорил, что любой специалист по аэрозолям какой-то период своей жизни тратит на исследование атмосферных аэрозолей. Мы – не исключение.

Классификация аэрозолей

Аэрозоли – частицы, взвешенные в воздухе. Размеры аэрозольных частиц охватывают диапазон от 1 нм до долей мм (все это очень условно, конечно). Существует несколько способов классификации аэрозольных частиц. Наиболее естественная – классификация, в основе которой лежит сравнение размера частиц (a) с длиной свободного пробега молекул газа-носителя (λ). В условиях нижней тропосферы $\lambda = 60$ нм. Частицы

нанометрового диапазона относят к нуклеационной моде, частицы с размерами порядка длины свободного пробега (20–100 нм) называют модой Айткена, субмикронные и микронные частицы образуют аккумуляционную моду, и частицы с размерами 10 мкм и больше относят к грубодисперсной фракции.

Аэрозольные частицы в атмосфере весьма разнообразны по составу, который в значительной степени определяется условиями их образования. Подробные сведения о составе и содержании аэрозольных частиц в атмосфере можно найти в монографиях [1, 2]. Мы сконцентрируем внимание на самых мелких частицах, их свойствах, происхождении и эволюции.

Сценарии нуклеации

Уже много десятилетий существует непримиримое противоречие между теоретическими предсказаниями и экспериментальными данными о скорости спонтанной нуклеации паров. Причины этого ясны: сама проблема чрезвычайно сложна и запутанна, а эксперименты требуют сложного оборудования и к тому же трудны в интерпретации. После интенсивного штурма проблемы в 60–70 годы исследования в этом направлении вернулись в спокойное русло. И несмотря на огромный прогресс в экспериментальном обеспечении, причины расхождения экспериментальных наблюдений и теории остаются неясными.

Первые попытки описать нуклеацию были основаны на использовании термодинамической теории флуктуаций. Идея этого подхода понятна: молекулы пара по случайным причинам собираются в маленьком объеме так, что становятся существенными межмолекулярные взаимодействия, которые способны удержать их вместе (образование критических зародышей, способных к дальнейшему росту). Вероятность найти такой критический кластер определяется его энергией Гиббса, которую необходимо вычислить. Естественно предположить, что эта энергия Гиббса совпадает с энергией Гельмгольца капли жидкости, имеющей макроскопические свойства. Справедливость такого подхода сразу вызывает сомнения в случае очень маленьких зародышей, состоящих всего из нескольких молекул. Конечно, возможно оценивать энергию Гиббса зародышей, считая статистическую сумму нескольких взаимодействующих молекул на компьютере, задавая их межмолекулярный потенциал. Но даже современные компьютеры не позволяют делать такие расчеты точно. Приближения, которые делаются, все без исключения нарушают трансляционную инвариантность исходного гамильтониана.

Дело в том, что все корреляционные функции взаимодействующих молекул должны зависеть

от разности их координат. Это предполагает отсутствие поверхностей, разделяющих фазы, или, точнее, не позволяет строго фиксировать положение поверхности в пространстве. Если же поверхность вводится искусственно, то это меняет энтропию системы. Данное обстоятельство может быть одной из первопричин несовпадения экспериментальных данных и теоретических расчетов.

Почти невозможно представить, что в атмосферных условиях могут образовываться большие критические зародыши, так как концентрации малых газовых примесей в атмосфере чрезвычайно малы. Более вероятен другой сценарий, в котором зародыш образуется в результате первого же успешного соударения двух молекул нуклеирующего пара. Образующийся таким образом димер затем становится тримером, тетрамером и т.д. [5]. Хотя такая картина кажется максимально простой, самая первая стадия – образование димера – требует присутствия третьего тела, а иначе не выполняются законы сохранения энергии и импульса. Роль третьего тела всегда исполняет одна из молекул газа-носителя.

Возникающая таким образом проблема трех тел делает рассмотрение нуклеационного процесса очень сложным. Развал димера на две отдельные молекулы также не может идти без участия газа-носителя. Полностью эта проблема рассмотрена в [6]. В этой работе показано, что скорость образования новых частиц пропорциональна квадрату концентрации нуклеирующего пара, а константа реакции включает в себя вклад только связанных состояний. Коротко живущие состояния непрерывного спектра могут быть полностью проигнорированы при расчете скорости нуклеации.

Кинетический подход дает возможность понять, что процесс нуклеации может также идти через смешанные кластеры, состоящие из молекул пара и газа-носителя. По мере роста и достижения больших размеров растворенные молекулы газа-носителя испаряются из уже образовавшейся частицы. Смешанные зародыши не могут быть термодинамически устойчивыми, и поэтому скорость нуклеации не может быть предсказана термодинамической теорией. Попыток рассмотреть нуклеационный процесс в рамках модели смешанного кластера пока не предпринималось. Между тем, зависимость скорости нуклеации от давления наблюдалась целым рядом исследователей [7–10].

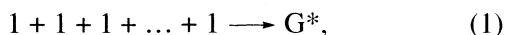
Кинетика образования и роста частиц описывается схемой Сцилларда–Фаркаша [1, 2], в которой молекулы присоединяются к зародышу или покидают его по одной до того момента, когда зародыш достигнет закритического размера. Такому сценарию соответствует цепочка кинетических уравнений для концентраций растущих ча-

стиц. В стационарном пределе эти уравнения позволяют получить выражение для скорости нуклеации через скорости конденсации и испарения молекул пара.

Обычно данное выражение упрощают с помощью принципа детального равновесия, который позволяет исключить вероятности испарения молекул из кластеров и выразить скорость нуклеации через равновесную концентрацию критических зародышей. В основе преобразования лежит идея равенства числа испаренных и сконденсированных молекул. Этого, однако, недостаточно для того, чтобы зародыш находился в термодинамическом равновесии. Вероятно, попытки сосчитать статистическую сумму критического зародыша в сильно неравновесных условиях ведут к принципиально ошибочному результату. Таким образом, в условиях очень низких концентраций (атмосферные условия) нуклеирующих паров нуклеация может идти только по кинетическому сценарию. Сделанное утверждение не означает, что скорость нуклеации уже может быть рассчитана. Мы по-прежнему не знаем участников процесса.

Даже очень пересыщенные пары состоят из независимых (невзаимодействующих) молекул. Скорость же процессов нуклеации в таких парах может быть очень высокой. Умеренно пересыщенные пары всегда содержат области сильного пересыщения, которые образуются за счет флуктуаций плотности. Нуклеационные процессы в таких областях протекают очень быстро.

Таким образом, скорость нуклеации лимитирована числом таких областей и скоростью их образования. Совершенство не важны при этом детали нуклеационного процесса внутри таких сильно пересыщенных областей, так как скорость нуклеации в них сильно превышает скорость формирования сильно пересыщенных областей. Мы возвращаемся, таким образом, к старинной идее о роли флуктуаций в нуклеационных процессах. Но, в противоположность классическому термодинамическому подходу, мы рассматриваем такие флуктуационные области, в которых молекулы пара не взаимодействуют. Плотность пара достаточна для создания большого количества сильно пересыщенных областей, в которых молекулы не взаимодействуют. Ясно, что такой сценарий может быть описан схемой



а скорость процесса будет пропорциональна концентрации в степени G^* . Такой тип нуклеации исследован в работе [6]. Важно подчеркнуть, что невозможно наблюдать образование частиц в результате одной только нуклеации. Дело в том, что процесс образования частиц сопровождается их коагуляцией, и этот процесс также протекает очень быстро. Мы, таким образом, наблюдаем

результат совместного действия этих двух процессов. Все это означает, что наблюдаемая нуклеация – всегда более медленный процесс, чем это предсказывают нуклеационные теории.

Хотя роль ионов в образовании аэрозолей была понята уже давно, исследование ионно-индуцированной нуклеации стало популярным после появления работы [12]. Известно, что космические лучи производят ионы, которые затем служат активными центрами образования аэрозольных частиц. Скорость образования таких частиц оказывается достаточной для объяснения наблюдаемых в атмосфере концентраций нанометровых аэрозолей.

Существуют, однако, другие механизмы зарядки частиц. Общеизвестно, что образование зарядов в верхней атмосфере идет за счет фотоионизации аэрозолей. В нижней тропосфере уровень ультрафиолетового излучения недостаточен для эффективной фотоионизации. Действительно, обычно фотоэффект идет при длинах волн ~ 250 нм. Озоновый слой, однако, обрезает этот участок спектра в нижней атмосфере. Существует и другая возможность: поглощение сразу двух фотонов. Тогда длина волны этих фотонов должна соответствовать зеленому цвету, максимально представленному в излучении Солнца. Эффективность фотоионизации двумя фотонами ниже более чем в 100 раз, чем эффективность однофотонной ионизации, но зато интенсивность зеленого света заметно выше, чем УФ-излучения. Эффект двухквантовой ионизации нанометровых аэрозольных частиц недавно экспериментально обнаружен в [13].

Кинетика роста и испарения отдельной частицы

Роль процессов роста и испарения отдельных аэрозольных частиц чрезвычайно высока. Именно этот механизм, наряду с коагуляцией, отвечает за появление климатически активных частиц с размерами до 1 мкм.

Рассматриваются три режима роста частиц: свободно-молекулярный рост, рост в непрерывном режиме и переходный режим роста частиц. Режим роста характеризуется числом Кнудсена – отношением размера частицы к длине свободного пробега молекул. Если число Кнудсена велико, то рост частиц идет в свободно-молекулярном режиме, т.е. считается, что молекулы газа-носителя никак не препятствуют приближению молекулы низколетучего соединения к частице. В этом случае эффективность захвата молекулы определяется площадью поверхности частицы. Точный результат выглядит следующим образом [4]:

$$\alpha = \pi a^2 v_T, \quad (2)$$

где a – радиус частицы и v_T – ее тепловая скорость. Эффективность захвата при этом определяется как

$$j = \alpha(n_\infty - n_e), \quad (3)$$

где n_∞ и n_e – концентрации конденсирующегося пара вдали от частицы и над ее поверхностью, а α – полное число молекул, присоединившихся к частице. Обычно n_e – это равновесная концентрация пара над искривленной поверхностью. Но если процесс идет очень быстро, так, что равновесная концентрация над поверхностью не успевает восстанавливаться, то тогда приходится рассматривать процессы переноса внутри частицы. Подобная ситуация типична для испарения.

Выражение для коэффициента конденсации в непрерывном режиме выглядит следующим образом:

$$\alpha = 4\pi Da, \quad (4)$$

где D – коэффициент диффузии. В этом случае эффективность конденсации пропорциональна радиусу частицы.

Более сложна проблема определения коэффициента конденсации для промежуточного режима. В этом случае необходимо решать полное уравнение Больцмана, что невозможно сделать аналитически. Поэтому уже довольно давно были предложены варианты полуэмпирических формул [1, 2, 13], которые воспроизводят предельные режимы и неплохо согласуются с имеющимися экспериментальными данными по конденсации и испарению аэрозольных частиц в промежуточном режиме. Наиболее распространенный подход, используемый при выводе таких формул, основан на идее “сшивки” потоков конденсирующихся молекул на расстояниях порядка длины свободного пробега от поверхности сферы.

Свободно-молекулярный поток сшивается с диффузионным. Получающаяся в результате формула содержит радиус лимитирующей сферы. Наилучший результат дает известная формула Фукса–Сутугина [4], параметры которой подогнаны так, чтобы воспроизводить численные результаты, полученные в результате компьютерного решения уравнения Бхатнагара–Гросса–Крука. Другой принцип предложен в работе [11], где сшиваются потоки, полученные в диффузионном и свободно-молекулярном пределах, а радиус лимитирующей сферы определяется из требования непрерывности производной профиля концентрации конденсирующихся молекул [13]. Эта формула имеет определенные преимущества перед используемыми ранее, так как результат выражается через коэффициент диффузии и тепловую скорость, а не через длину свободного пробега

$$\alpha = 2\pi a^2 v_T / [1 + (1 + (a v_T / 2D)^2)^{1/2}]. \quad (5)$$

Эта формула тоже очень хорошо воспроизводит экспериментальные результаты по конденсации.

Огромное значение в процессах образования и роста играют заряженные частицы [14]. Образование новых частиц на ионах проходит гораздо легче, чем спонтанная нуклеация. Заряженные частицы легче растут из-за взаимодействия их заряда с полярными молекулами или противоположно заряженными ионами. Коагуляция в биполярно заряженных аэрозолях также протекает быстрее.

Исследование заряженных частиц началось уже более столетия назад. Первые простейшие теории были основаны на использовании диффузионного уравнения и применялись к частицам большого размера, заметно превышающим длину свободного пробега ионов в воздухе. Такие модели не способны описывать частицы малых размеров. Другие, более поздние попытки основывались на свободно-молекулярном приближении, т.е. рассматривалось бесстолкновительное приближение иона к частице. Соответствующие выражения для эффективностей зарядки получены в работах [14, 15]. Однако, как отмечено в [14], свободно-молекулярный режим не реализуется при нормальных условиях. Дело в том, что в случае заряженных частиц появляется еще один параметр с размерностью длины, так называемая кулоновская длина

$$l_c = qQe^2/kT.$$

Даже при зарядах частицы и иона, равных единице, эта длина составляет 60 нм, т.е. она сравнима с длиной свободного пробега молекул. Это означает, что приходится считаться со столкновениями иона с молекулами в области, где энергия кулоновского взаимодействия иона с частицей сравнима с тепловой энергией kT .

Таким образом, критерий справедливости свободно-молекулярного режима $l \gg l_c$ выполняется только при очень низких давлениях, т.е. в верхних слоях атмосферы. Связанные состояния в кулоновском потенциале для случая разных полярностей частицы и иона также играют существенную роль при рассмотрении зарядки частиц. Дело в том, что в эти состояния ион может прийти только после соударения с молекулой газа-носителя. Диффузионная модель предполагает, что все связанные состояния заселены. В свободно-молекулярном режиме эти состояния всегда пусты. Между тем, совершенно очевидно, что оба этих предельных случая не имеют ничего общего с реальностью. Ионы не могут потерять очень большую энергию и оказаться очень глубоко в потенциальной яме. Это обстоятельство очень трудно

учесть, так как нужно уметь решать столкновительную задачу двух тел во внешнем поле.

Более всего приспособлены к рассмотрению вышеописанной ситуации теории, основанные на сшивке диффузионного и свободно-молекулярного потоков. Мы уже упоминали о принципах построения таких теорий.

*Захват малых газовых
примесей аэрозольными частицами*

Малые газовые примеси играют определяющую роль в процессах образования и роста аэрозольных частиц. К тому же реакции аэрозоль-частица играют первостепенную роль в процессах роста частиц. Сильные изменения атмосферных химических и фотохимических циклов, связанные с присутствием аэрозольных частиц в атмосфере, заставляют повнимательнее взглянуть на природу взаимодействия газов с аэрозольными частицами.

Процессы взаимодействия газ-аэрозоль обычно описываются кинетической схемой, соответствующей химической реакции первого порядка



где X, AP и APX – молекулы реагента, аэрозольной частицы и конечного продукта, возникающего в результате реакции.

Хотя исследования аэрозольного взаимодействия с малыми газовыми примесями проводятся уже в течение нескольких десятилетий, некоторые очень важные аспекты гетерогенных аэрозольных процессов не ясны в полной мере. Среди них – взаимосвязь между скоростью захвата частиц и массовым коэффициентом аккомодации.

Ниже мы излагаем нашу точку зрения на эту проблему. Мы рассматриваем частицу радиуса a , содержащую N_B молекул вещества B и взвешенную в атмосфере, содержащей реагент A. Предполагается, что этот реагент растворим в веществе, из которого состоит аэрозольная частица, и может реагировать с веществом B. Аэрозольная частица начинает поглощать молекулы A, и этот процесс продолжается до тех пор, пока давление газа A над поверхностью частиц не достигает своего равновесного значения. Наша задача – определить скорость потребления газа A в зависимости от времени. Далее мы будем рассматривать частицы с размерами, сравнимыми с длиной свободного пробега l или много меньшими этой величины. Известно, что массопередача из газовой фазы в аэрозоль сильно зависит от динамики взаимодействия газовой молекулы с поверхностью аэрозольной частицы. В частности, величина β – вероятность прилипания молекулы к поверхности частицы – может сильно влиять на кинетику

захвата молекул газовой фазы аэрозольной частицей. Мы исследуем этот процесс, опираясь на анализ граничных условий в случае кинетического уравнения для молекул газового реагента A.

Рассмотрим конденсацию молекул A на аэрозольную частицу, состоящую из тех же молекул. В газовой фазе функция распределения f_A молекул по скоростям и координатам удовлетворяет граничному условию Максвелла

$$f_A^- = (1 - \beta)f_A^+ + \frac{\beta}{2\pi}n_{Ae}, \quad (7)$$

где f_A^- – скоростное распределение молекул, летящих в направлении от частицы, f_A^+ – скоростное распределение молекул, летящих в направлении к частице, n_{Ae} – равновесная концентрация A-молекул над поверхностью частицы. Полный поток вещества A записывается следующим образом:

$$j_A = \alpha(a)(n_{A\infty} - n_{Ae}), \quad (8)$$

где $n_{A\infty}$ – концентрация вещества A вдали от частицы. Зависимость эффективности конденсации $\alpha(a)$ может быть найдена из решения полного кинетического уравнения. Существенно, однако, подчеркнуть, что форма множителя в скобках в правой части этого уравнения универсальна и ни в коей степени не зависит от сделанных приближений при решении кинетического уравнения.

Теперь мы рассмотрим случай, когда вследствие химической реакции внутри частицы поток вещества A не равен нулю. Тогда концентрация A на поверхности частицы n_A^+ должна отличаться от равновесной. Граничное условие (уравнение (7)) заменяется другим:

$$f_A^- = (1 - \beta)f_A^+ + \frac{1}{2\pi}n_A^+. \quad (9)$$

Уравнение (9) отличается от (7) заменой βn_{Ae} на n_A^+ . Поэтому поток вещества A к частице выглядит следующим образом:

$$j_A = \alpha(a)(n_{A\infty} - n_A^+/\beta). \quad (10)$$

Вместо того, чтобы решать кинетическое уравнение, мы используем любую полуэмпирическую формулу для $\alpha(a)$. Например, формулу Фукса–Сутгина

$$\alpha(a) = \frac{\alpha_{fm}(a)}{1 + \beta S(Kn)},$$

где $\alpha_{fm}(a) = (1/4)\beta\pi v_T a^2$ – эффективность конденсации в свободно-молекулярном режиме и

$$S(x) = 3/4x - 0.466/(x + 1).$$

Величину n_A^+ можно найти, предполагая, что концентрация вещества А над поверхностью пропорциональна концентрации вещества под ней (закон Генри). Последняя определяется из условия баланса потоков: полный поток А к частице равен полному количеству А, потребляемому внутри частицы в результате химической реакции с реагентом В, присутствующим в частице.

Пусть теперь n_A^* – концентрация реагента в жидкой фазе под границей раздела фаз, тогда

$$n_A^* = Hn_A^+,$$

где H – безразмерная константа Генри;

$$H = \frac{H_s RT}{0.981 \times 10^9}.$$

Здесь H_s – константа Генри (моль/атм) при $T = 300$ К величина $H = 26.4H_s$.

Мы продемонстрируем применение вышеизложенной схемы в случае полного перемешивания реагентов внутри частицы, т.е. мы предполагаем, что профили концентраций внутри частицы не зависят от координат. Тогда следующая система уравнений описывает эволюцию химического состава частицы:

$$\frac{dN_A}{dt} = \alpha(a) \left(n_{A\infty} - \frac{N_A}{H\beta V} \right) - \frac{\kappa}{V} N_A N_B,$$

$$\frac{dN_B}{dt} = -\frac{\kappa}{V} N_A N_B,$$

$$V(t) = v_a N_A + v_b N_B + v_c N_C,$$

где v_x – молярный объем каждого компонента ($x = A, B, C$).

Нуклеационные всплески

Появление вторичных аэрозолей в атмосфере связано с так называемыми нуклеационными всплесками – кратковременной эмиссией аэрозолей вследствие нуклеации низколетучей органики, которая является продуктом цепочки реакций с участием солнечной радиации и целого ряда малых газовых примесей. Все эти процессы до сих пор не исследованы в полной мере, хотя в общих чертах механизмы нуклеационных всплесков поняты достаточно хорошо.

Существует целый ряд сценариев нуклеационных всплесков. Простейший из них связан с самоподавлением нуклеационного процесса. Для по-

явления аэрозольных частиц требуется определенное пересыщение нуклеирующего пара. При постоянно действующем источнике пара это пересыщение достигается после некоторого промежутка времени. Как только критическое пересыщение достигнуто, начинают появляться аэрозольные частицы. Нуклеирующий пар осаждается на вновь образованных частицах. Рост его концентрации сначала замедляется, затем концентрация пара достигает максимума и начинает падать. Полная поверхность частиц продолжает расти и все более эффективно поглощать пар, подаваемый источником. Так продолжается до тех пор, пока концентрация пара не упадет до докритического значения. В этот момент прекращается образование аэрозольных частиц. Подробно этот механизм исследован в работах [12–14], где также рассмотрено влияние постороннего аэрозоля на кинетику образования и роста аэрозольных частиц при нуклеационном всплеске.

Нуклеационные всплески в атмосфере имеют другую природу. В ночное время в атмосфере подавлены каналы фотохимического образования низколетучих органических соединений. Аэрозольные частицы хотя и образуются, но они неспособны эффективно расти и остаются вне диапазона регистрации существующими приборами (к настоящему времени это 3 нм по диаметру). С восходом Солнца концентрация низколетучих паров сильно возрастает, и начинается интенсивный рост частиц, достигающий нескольких десятков нанометров в час. Частицы перерастают порог детектирования и становятся видимыми (приборами). К вечеру стоки частиц (обычно это посторонние аэрозоли с размерами от 25 до 100 нм) поглощают высокодисперсную фракцию, и концентрация высокодисперсных частиц начинает падать. Возникновение самых мелких частиц связывают с присутствием паров серной кислоты в атмосфере.

Не исключено также, что частицы, образующиеся в ночное время, не могут коагулировать, т.е. их соударения являются упругими, что связано с их малым размером и невозможностью эффективно передавать энергию на колебательные степени свободы. При появлении в достаточном количестве паров низколетучей органики начинается конденсационный рост этих частиц. С увеличением размера частиц снимается также запрет на внутримодовую коагуляцию.

Все вышеупомянутые сценарии могут быть описаны в рамках линейной модели нуклеационных всплесков.

Линейные модели нуклеационных всплесков

Нуклеационные всплески в атмосфере связаны с дополнительным производством низколетучих газовых компонентов из легко летучих выде-

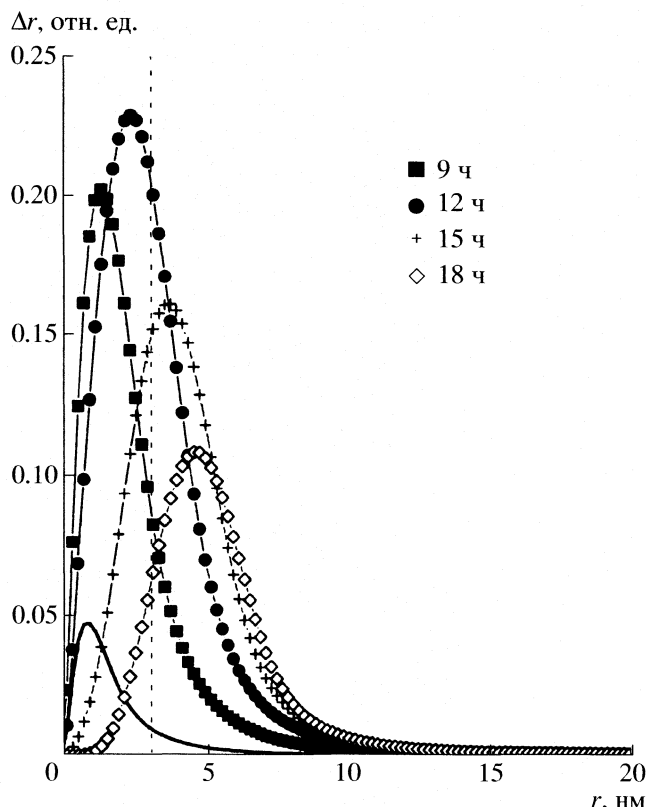


Рис. 1. Эволюция функции распределения частиц; r – размер частиц, Δr – спектр размеров; скорость роста – 1.5 нм/ч , коагуляция – 10^{-4} с^{-1} .

лений растительного покрова (таких как изопрен, альфа-пинен, бета-пинен, сескитерпены и др.). Низколетучие газы образуются в результате химических и фотохимических процессов, протекающих в атмосфере при определенных условиях, связанных со скоростями эмиссии высоколетучей органики растениями, текущим химическим составом атмосферы, скоростями перемешивания атмосферных слоев, присутствием посторонних аэрозолей, играющих роль стоков для конденсирующихся газов и образующихся мельчайших аэрозольных частиц. Такое обилие столь разнообразных факторов, большинство из которых имеет стохастическую природу, не дает возможности прямого моделирования процессов аэролеообразования в реальной атмосфере.

Согласно общепринятому мнению, химические циклы с участием малых газовых примесей ответственны за появление нелетучих прекурсоров, дающих жизнь аэрозольным частицам в атмосфере. Эти циклы очень плохо известны, поэтому правомерна попытка отделить аэрозольный блок от химического и рассматривать только аэрозольную часть задачи. Мы вводим концентрации газовых прекурсоров и конденсирующихся компонентов как внешние параметры задачи,

величины которых должны определяться из измерений или из независимых кинетических расчетов. Введение в качестве внешнего параметра скорости образования мельчайших аэрозольных частиц позволяет обойти проблему расчета скорости нуклеации паров, состав которых нам не известен. Так что излагаемый здесь полуэмпирический подход вполне оправдан.

Механизмы роста аэрозольных частиц (конденсация и коагуляция) во всем диапазоне их размеров хорошо изучены. Поэтому предлагаемая модель основана на использовании уравнения неразрывности

$$\partial n / \partial t + \dot{a} \partial n / \partial a + \lambda n = J, \quad (11)$$

где $n = n(a, t)$ – распределение аэрозольных частиц по размеру a , $\dot{a}$ – скорость роста частиц в свободно-молекулярном режиме;

$$\dot{a} = \alpha C(t) = \frac{V_0 v_T C(t)}{4}, \quad (12)$$

где v_T – тепловая скорость конденсирующихся молекул, V_0 – объем одной молекулы и $C = C(t)$ численная концентрация конденсирующихся молекул в газовой фазе, λ – коагуляционный сток (подгоночный параметр), $J = J(a, t) = j(t)f(a)$ – продуктивность источника стабильных эмбрионов. Функция $f(a)$ описывает распределение по размерам вновь образующихся частиц.

На этом этапе особенно важно подчеркнуть, что коагуляционный сток обеспечивается в основном посторонними аэрозолями с размерами порядка 0.1 мкм . Тогда уравнение непрерывности (11) становится линейным. Мы устранили все источники нелинейности, которая возникает из-за нуклеационного слагаемого (мы его ввели как подгоночный параметр), конденсационного роста (мы считаем концентрации конденсирующихся газов известными функциями времени) и пренебрегли внутримодовой коагуляцией. Тогда модель роста становится полностью линейной, процесс образования аэрозоля описывается линейным уравнением роста (11). Это дифференциальное уравнение в частных производных первого порядка, решение которого может быть представлено в виде

$$n(a, t) = n_0(a, t) + n_f(a, t), \quad (13)$$

где $n_0(a, t)$ – общее решение однородного уравнения и $n_f(a, t)$ – частное решение неоднородного уравнения.

Представление полного спектра в форме (13) позволяет расклассифицировать сценарии нуклеационных всплесков.

Сценарий 1. В начальный момент времени (в темное время суток) нуклеационная мода полностью отсутствует. С восходом Солнца появля-

ются газы, способные к нуклеации. Они образуют частицы, которые могут расти за счет присоединения малых газовых примесей и сами по себе не способны образовывать аэрозольные частицы. Пример такой ситуации показан на рис. 1, из которого видно, как появляются частицы с размером более 3 нм. Источник частиц способен производить частицы нуклеационной моды, а стоки не препятствуют росту частиц до размеров 0.01 мкм. Такая ситуация типична для образования частиц в бореальных областях Финляндии и Сибири [3] в летнее время. Если конденсационные стоки достаточно велики, то такие частицы могут и вовсе не появиться (см. рис. 2). Важно отметить, что отчетливый пик в функции распределения по размерам отсутствует.

Сценарий 2. Нуклеация не идет вовсе, но малые частицы, образовавшиеся в ночное время или пришедшие в результате заноса, присутствуют в начальный момент времени. Тогда, как только появляются газы, способные конденсироваться, частицы начинают расти и в конце концов преодолевают порог 3 нм. В этом случае наблюдается отчетливый пик в функции распределения. Картина нуклеационного всплеска в этом случае показана на рис. 3.

Сценарий 3. Бегущая мода может также появляться при смене воздушных масс, если новая воздушная масса более чистая (содержит более низкую концентрацию субмикронных частиц).

Таким образом, приведен краткий обзор существующих данных о процессах аэрозолеобразования в условиях земной атмосферы. Принципиально новые идеи, появившиеся в первом десятилетии XXI века, можно сформулировать следующим образом.

1. Хотя нет ясности в теории конверсии газ-частица, продуктивность нуклеационного процесса может быть введена как параметр в уравнение, описывающее зарождение и рост частиц в атмосфере.

2. Механизм конденсационного роста частиц в целом ясен и может быть теоретически описан. Мы не знаем только участников этого конденсационного процесса. Поэтому скорость роста частиц тоже должна вводиться как параметр, определяемый из эксперимента.

3. Химические циклы, ведущие к образованию низколетучих соединений, дающих жизнь аэрозольным частицам, все еще не изучены. Но это не мешает построению моделей формирования, роста и распространения аэрозолей в атмосфере.

4. Очень важное последнее достижение – теория конденсации на частицах смешанного состава. До недавнего времени не было ясно, как должен входить коэффициент аккомодации в выражение для эффективности конденсации. Теперь этот вопрос полностью закрыт.

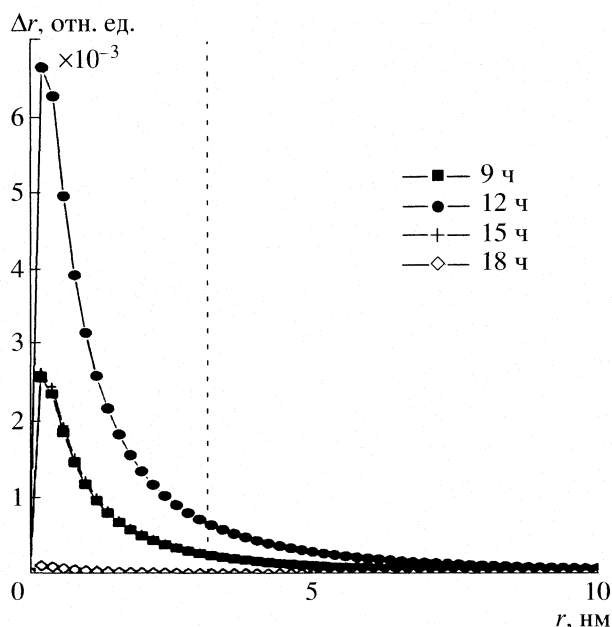


Рис. 2. Скорость образования частиц в зимнее время; скорость роста – 1.5 нм/ч, коагуляция – 10^{-2} с^{-1} .

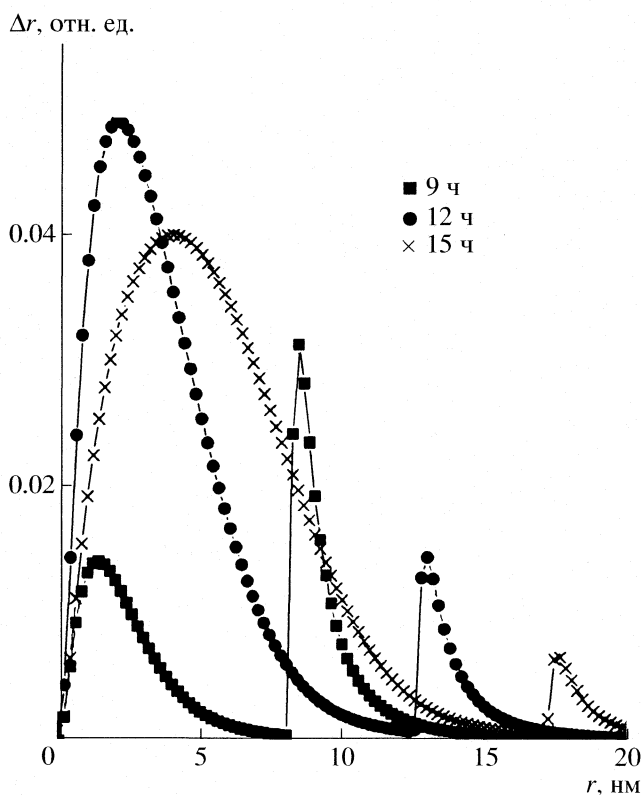


Рис. 3. Функции распределения частиц, в случае когда зародышеобразование предшествует конденсационному росту; скорость роста – 1 нм/ч, коагуляция – 10^{-4} с^{-1} .

5. Коагуляционные процессы включены в феноменологическое выражение для скорости зародышеобразования, а также в стоки аэрозольных частиц нуклеационной моды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seinfeld J., Pandis S. Atmospheric Chemistry and Physics. N.Y.: 1998.
2. Friedlander S.K. Fundamentals of Aerosol Dynamics. N.Y.: 2000.
3. Kulmala M. // J. Aerosol Sci. 2004. V. 35. P. 143.
4. Fuchs N.A., Sutugin A.G. High Dispersed Aerosols / Ed. by Hidy, Brock, 1971.
5. Oxtoby D.W. Nucleation / Ed. by Henderson. N.Y., 1992.
6. Lushnikov A.A., Kulmala M. // Phys. Rev. 1998. V. E58. P. 3157.
7. Zapadinskii E., Vehkamäki H. // J. Chem. Phys. 1999. V. 77. P. 2431.
8. Birmili W., McMurry P.H. // J. Aerosol Sci. 2004. V. 35. P. 143.
9. Anisimov M.P., Hopke P. // J. Chem. Phys. 2001. V. 79. P. 3321.
10. Wagner P.E., Winkler P., Vrtala A., Kulmala M. // Ibid. 2001. V. 79. P. 356.
11. Lushnikov A.A., Kulmala M. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. P. 23.
12. Yu F., Turco R.P. // J. Geophys. Res. 2001. V. 106. P. 4797.
13. Lushnikov A.A., Kulmala M. // Phys. Rev. 2004. V. E62. P. 4268.
14. Натансон Г.Л. // Журн. техн. физ. 1969. Т. 37. С. 198.
15. Lushnikov A.A., Kulmala M. // Phys. Rev. 2004. V. E62. P. 23.

ФЛИККЕР-ШУМОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В АНАЛИЗЕ ДИНАМИКИ АТМОСФЕРНОГО АЭРОЗОЛЯ

© 2008 г. С. Ф. Тимашев, В. А. Загайнов, А. А. Лушников, Ю. Г. Бирюков,
И. Е. Аграновский, Э. М. Ламухин

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

E-mail: serget@mail.ru

Поступила в редакцию 31.01.2008 г.

Метод фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС) применен для анализа измерений в свободной атмосфере. Установлены и проанализированы особенности корреляции между измеряемыми параметрами атмосферного аэрозоля – полной концентрации аэрозоля с размером частиц более 3 нм, концентрации частиц, размер которых превышает 150 нм, средним размером этих частиц. Показано, что установленные корреляции дают возможность создавать новые модели и выявлять закономерности образования новых частиц. Сделан вывод о перспективности метода ФШС для атмосферных измерений.

В атмосфере помимо газовых компонентов и водяного пара неизбежно присутствуют аэрозольные частицы с широким многомодовым распределением по размерам. Поскольку аэрозольный компонент сорбирует в значительной мере присутствующие в атмосфере химические примеси, состояние атмосферы можно оценивать на основе контроля за химическим и дисперсным составом аэрозоля в местах установки соответствующего оборудования. При этом необходимо иметь в виду, что атмосферные газопаровые потоки с разномасштабным распределением пульсаций скорости инициируют столкновения частиц аэрозоля, при которых может изменяться как химический, так и дисперсный состав аэрозольных частиц. Дополнительная сложность анализа аэрозольного компонента в атмосфере связана с характерной длительностью каждого измерения, составляющей ~3 мин. В этих условиях измеряемые параметры фактически следует рассматривать как “усредненные” по расстояниям от 200 до 500 м, поскольку даже в сравнительно тихую погоду скорость ветра редко бывает менее 1–5 м/с. Априорная нестационарность “локального” состояния атмосферы, в том числе по химическому составу и дисперсности аэрозольных частиц, значительно осложняет построение адекватных моделей динамики атмосферы на основе первичных экспериментальных измерений локальных скоростей воздушных потоков, температуры, влажности, давления, концентрации газовых составляющих, концентрации аэрозольных компонентов разной дисперсности, их химического состава. Эти данные обычно представляются в виде временных рядов измеряемых совокупностей динамических переменных $V(t)$, где t – время [1–3].

Фактически между различными подсистемами атмосферы существует множество взаимосвязей, что отражается на взаимозависимостях параметров, характеризующих эти подсистемы. Проблема состоит в том, чтобы из такого многообразия выделить факторы, определяющие состояние атмосферы по интересующим показателям, и факторы управляющие, стороннее воздействие на которые позволяет изменять состояние атмосферы в нужном направлении (по химическому и аэрозольному составу). Решению такого типа задач должен предшествовать феноменологический анализ указанных первичных экспериментальных данных $V(t)$ с установлением особенностей динамики фиксируемых характеристик аэрозольной подсистемы в одной “точке” и с установлением взаимосвязей, реализующихся для разных измеряемых динамических характеристик, в том числе в пространственно разделенных точках.

В данной работе, преследующей, прежде всего, методические цели, для установления такого типа взаимосвязей между фиксируемыми в эксперименте изменениями ряда параметров атмосферы, относящихся к аэрозольной составляющей, использован метод фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС) [4–6]. ФШС – общий феноменологический подход к анализу хаотических сигналов, состоящий в придании информационной значимости корреляционным взаимосвязям, которые реализуются в последовательности фиксируемых значений исследуемых динамических переменных $V(t)$. В рамках ФШС, основные принципы которой представлены ниже, информация, содержащаяся в хаотических сериях динамических переменных, может быть в наиболее общей феноменологической форме “различимым” образом классифициро-

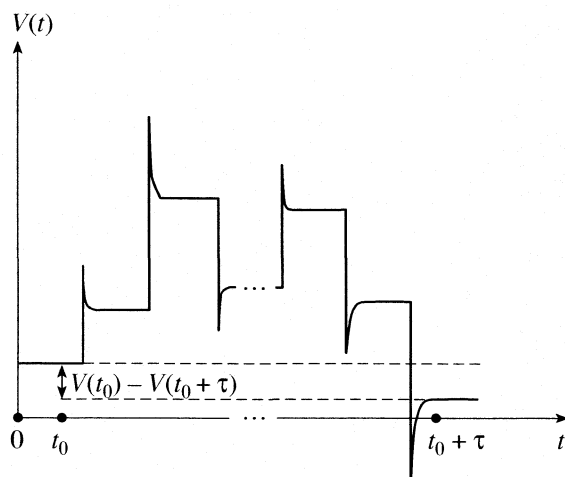


Рис. 1. Модельный сигнал, представляющий одномерное случайное блуждание.

вана и извлечена. Число “требуемых” параметров или характерных зависимостей, которые соответственно могут быть определены как “паспортные данные” или “паттерны”, в каждом конкретном случае определяется поставленной задачей. При этом в одном и том же анализируемом объекте можно выявлять разные качества и различать особенности разных уровней организации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения данных о динамике атмосферного аэрозоля использовали диффузионный аэрозольный спектрометр (ДАС), в котором предусмотрена стадия предварительного (перед измерением) укрупнения аэрозольных частиц в парах низколетучих веществ (например, дибутилфталата и др.). Измерения проводили в июле 2007 г. в районе озера Байкал (в 7 км от поселка Листвянка) приблизительно на высоте 750 м над уровнем моря (350 м над уровнем воды в Байкале). ДАС позволяет получить полную концентрацию $c_{\text{tot}}(t)$ аэрозольных частиц в диапазоне размеров от 3 нм до 1 мкм, концентрацию субмикронных частиц $c_s(t)$ (в диапазоне размеров от 0.15 до 1 мкм), средний размер частиц $R(t)$ и среднее квадратичное отклонение $\delta R(t)$ от среднего размера. В условиях проведения экспериментов усредненный интервал времени между смежными измерениями Δt_d составлял 139 с (частота дискретизации $f_d = 0.0072 \text{ с}^{-1} = 0.0072 \text{ Гц}$).

Основную часть аэрозольных частиц составляют наиболее мелкие размеры в интервале 3–10 нм. Доля этих частиц может меняться в зависимости от процессов, происходящих в атмосфере. Она возрастает при аэрозольформирующих процессах и падает, когда такие процессы подавлены и аэрозоль “старееет”, увеличивая свои характер-

ные размеры. При этом следует учитывать, что концентрация частиц размерами менее 3 нм может намного превышать регистрируемые концентрации частиц, особенно при всплесках образования новых частиц. Концентрацию субмикронных частиц, размер которых более 150 нм, в основном формируют такие “состарившиеся” частицы исходно меньших размеров. Величина концентрации субмикронных частиц более инертна по отношению к процессам, происходящим в атмосфере, и может резко изменяться лишь при возникновении новых источников аэрозолей (вследствие изменения скорости ветра, переноса из районов лесных пожаров и т.д.).

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ФЛИККЕР-ШУМОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

1. Вводится представление об иерархии пространственно-временных уровней организации рассматриваемых сложных открытых динамических диссипативных систем, хаотическая временная динамика которых представляется измеряемой динамической переменной $V(t)$ на временном интервале T .

2. Носителями информации, содержащейся в измеряемых хаотических сериях, в том числе временных рядах $V(t)$, являются совокупности различных нерегулярностей – всплесков, скачков, разрывов производных разного порядка, реализующихся на каждом из пространственно-временных уровней иерархии системы (полагаем $\langle V(t) \rangle = 0$). “Различимость” вводимых нерегулярностей проявляется в том, что параметры, характеризующие совокупные свойства каждого из их типов, различимо извлекаются при анализе “неполных” косинус-спектров $S(f)$ (f – частота) автокоррелятора $\psi(t_1) = \langle V(t)V(t+t_1) \rangle$:

$$S(f) = \int_{-T/2}^{T/2} \langle V(t)V(t+t_1) \rangle \cos(2\pi f t_1) dt_1, \quad (1)$$

$$\langle Q(t, t_1) \rangle = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} Q(t, t_1) dt,$$

и разностных моментов (“структурных функций”) $\Phi^{(2)}(\tau)$ второго порядка:

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

где τ – параметр временной задержки (полагаем $0 \leq \tau \leq \tau_{\text{max}} \leq T/2$).

При этом зависимости $\Phi^{(2)}(\tau)$ формируются исключительно скачками динамической переменной на разных пространственно-временных уровнях иерархии системы, а в формирование $S(f)$ вносят вклад всплески и скачки.

Для иллюстрации данного положения удобно рассмотреть процесс одномерного случайного блуждания с малой “кинематической вязкостью” ν , схематически представленный на рис. 1. Малое значение ν означает, что при переходе из одного положения V_i в последующее V_{i+1} , отстоящее на величину $|V_{i+1} - V_i|$, система по инерции “пролетает” несколько большее расстояние, но затем релаксирует (полагаем, что время такой релаксации мало по сравнению с длительностью пребывания системы в каждом из положений “блуждания”). Очевидно, что рассчитываемые для такого процесса зависимости $\Phi^{(2)}(\tau)$ при большом числе смещений не будут зависеть от величин “инерционных” перелетов системы, а будут лишь определяться алгебраической суммой разностей произошедших смещений. В то же время зависимости $S(f)$, характеризующие общую “энергетику” процесса, будут определяться обоими факторами.

3. “Паспортные параметры”, извлекаемые из анализа зависимостей $S(f)$ и $\Phi^{(2)}(\tau)$, построенных на основе временных рядов $V(t)$, имеют смысл времен корреляции и параметров, характеризующих потерю “памяти” (корреляционных связей) на этих временах корреляции – для нерегулярностей типа “всплесков” и “скачков”. Соответствующие параметры для нерегулярностей типа “разрывов производных” извлекаются из спектров мощностей и разностных моментов, построенных на основе временных рядов $\Delta^m V(t_k)/\Delta t^m$ ($m \geq 1$). (Здесь $\Delta^m V(t_k) = \Delta^{m-1} V(t_k) - \Delta^{m-1} V(t_{k-1})$; $\Delta t = (t_k - t_{k-1})$ – интервал дискретизации значений динамической переменной, фиксируемых в дискретные моменты времени t_k .)

4. Для стационарных процессов в открытых диссипативных системах, когда автокоррелятор $\psi(\tau) = \langle V(t)V(t+\tau) \rangle$ зависит только от разности аргументов τ , реализуется самоподобие (многопараметрическое – в отличие от этого образа в теории фракталов и ренорм группы): каждый из вводимых параметров имеет одно и то же значение для каждого из совокупности пространственно-временных уровней иерархии системы.

ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Запишем основные интерполяционные выражения для хаотических компонент, используемые при анализе экспериментально получаемых временных рядов [4]. Полагается, что параметры, характеризующие эволюционную динамику на каждом ее пространственно-временном уровне, одинаковы. Рассмотрим простейший случай, когда вводится лишь один характерный масштаб в последовательности “скачков” и “всплесков”. Тогда

$$\Phi_c^{(2)}(\tau) \approx 2\sigma^2 [1 - \Gamma^{-1}(H_1)\Gamma(H_1, \tau/T_1)]^2, \quad (3)$$

$$\Gamma(s, x) = \int_x^\infty \exp(-t)t^{s-1} dt, \quad \Gamma(s) = \Gamma(s, 0),$$

где $\Gamma(s)$ и $\Gamma(s, x)$ – соответственно гамма-функция и неполная гамма-функция ($x \geq 0$ и $s > 0$); σ – среднеквадратичное отклонение измеряемой динамической переменной с размерностью $[V]$; H_1 – константа Херста, характеризующая скорость, с которой динамическая переменная теряет “память” о своей величине на временных интервалах, меньших времени корреляции T_1 . В этом случае T_1 может интерпретироваться как корреляционное время для “скачков” в хаотически изменяющейся переменной $V(t)$.

В частных случаях имеем

$$\Phi_c^{(2)}(\tau) = 2\Gamma^{-2}(1 + H_1)\sigma^2(\tau/T_1)^{2H_1}, \quad (4)$$

если $\tau/T_1 \ll 1$;

$$\Phi_c^{(2)}(\tau) = 2\sigma^2 [1 - \Gamma^{-1}(H_1)(\tau/T_1)^{H_1-1} \exp(-\tau/T_1)]^2, \quad (5)$$

если $\tau/T_1 \gg 1$.

Интерполяционная функция для составляющей спектра мощности $S_{cs}(f)$, формируемой “всплесками”, записывается как

$$S_{cs}(f) \approx S_{cs}(0)/[1 + (2\pi f T_0)^{n_0}]. \quad (6)$$

Здесь $S_{cs}(0)$ – параметр, характеризующий низкочастотный предел $S_{cs}(f)$, n_0 характеризует скорость потери корреляционных связей в последовательности “всплесков” на временных интервалах T_0 . Интерполяционная зависимость для составляющей спектра мощности $S_{cr}(f)$, формируемой “скачками”, записывается как

$$S_{cr}(f) \approx S_{cr}(0)/[1 + (2\pi f T_1)^{2H_1+1}], \quad (7)$$

где $S_{cr}(0)$ – параметр, характеризующий низкочастотный предел $S_{cr}(f)$.

Хотя интерполяционные соотношения (6) и (7), характеризующие вклад в спектр мощности “нерегулярностей-всплесков” и “нерегулярностей-скачков” соответственно, имеют одинаковый функциональный вид, параметры в этих соотношениях различны, так что $S_{cs}(0) \neq S_{cr}(0)$, $T_1 \neq T_0$ и $2H_1 + 1 \neq n_0$. Это означает, что указанные параметры, определяемые из спектров мощности и структурных функций второго порядка при анализе экспериментальных временных серий $V(t)$, несут различную информацию. В частности, характерные времена T_1 и T_0 могут значительно различаться, выделяя разные частотные диапазоны эффективных вкладов в спектр мощности указанных нерегулярностей. Более регулярный характер “нерегулярно-

стей-скачков” по сравнению с изменением “нерегулярностей-всплесков” обуславливает проявление вклада “нерегулярностей-скачков” в более низкочастотной области по сравнению с вкладом “нерегулярностей-всплесков”. Поэтому высокочастотная часть анализируемых спектров мощности с характерной степенной “фликкер-шумовой” зависимостью $S_c(f) \sim 1/f^n$ будет обуславливаться преимущественно вкладом “нерегулярностей-всплесков”.

Как отмечалось выше, в хаотической динамике сложных систем наряду с “неспецифической” корреляционной динамикой в последовательностях информационно значащих нерегулярностей часто проявляются специфические для каждой из рассматриваемых систем резонансные зависимости. В этом случае проблема состоит в извлечении из измеряемого сигнала $V(t)$ всей возможной совокупности параметров, относящихся как к хаотической динамике, так и к специфическим резонансам.

Среди всех возможных резонансов в процессе будем выделять вклад достаточно “низкочастотных” резонансных составляющих, “плавно” изменяющихся на фоне “высокочастотных” хаотических составляющих. Будем представлять сигнал $V(t)$ в виде линейной суперпозиции “высокочастотной” хаотической компоненты $V_c(t)$ и “медленно изменяющейся” резонансной компоненты $V_r(t)$:

$$V(t) = V_c(t) + V_r(t). \quad (8)$$

В этом случае функции автокоррелятора и спектра мощности можно представить в виде [4, 5]

$$\psi(\tau) = \psi_r(\tau) + \psi_c(\tau), \quad S(f) = S_c(f) + S_r(f). \quad (9)$$

При этом полагаем также, что резонансные составляющие исследуемых сигналов стационарны (“резонансная” часть автокоррелятора $\psi_r(\tau)$ зависит только от разности аргументов τ). Тогда функции $S_r(f)$ и $\Phi_r^{(2)}(\tau)$, соответствующие $V_r(t)$, оказываются связанными:

$$S_r(f) \approx \int_0^{\tau_{\max}} \cos(2\pi f\tau) [\Phi_r^{(2)}(\tau_{\max}) - \Phi_r^{(2)}(\tau)] d\tau. \quad (10)$$

Если мы рассматриваем достаточно большие временные интервалы ($T \gg \max\{T_0, T_1\}$), то для определения “резонансной составляющей автокоррелятора $\psi_r(\tau)$ по “резонансному” вкладу $S_r(f)$ может быть использовано “неполное” обратное косинус-преобразование:

$$\psi_r(\tau) = 2 \int_0^{f_{\max}} S_r(f) \cos(2\pi f\tau) df, \quad f_{\max} = 0.5 f_d. \quad (11)$$

В этом случае удастся последовательно разрешить проблему разделения вкладов резонансных и хаотических составляющих с полной параметризацией исследуемых сигналов. Как показывает опыт, такое приближение оказывается вполне оправданным при решении конкретных проблем параметризации сложных сигналов разной сущности. При этом число резонансных составляющих, реально учитываемых при анализе динамики сложных систем, может быть велико.

Аналогичным образом проводится разбиение на резонансную $\Phi_r^{(2)}(\tau)$ и хаотическую $\Phi_c^{(2)}(\tau)$ составляющие разностных моментов второго порядка:

$$\Phi^{(2)}(\tau) = \Phi_c^{(2)}(\tau) + \Phi_r^{(2)}(\tau). \quad (12)$$

Резонансная составляющая $\Phi_r^{(2)}(\tau)$ в этом случае определяется как

$$\Phi_r^{(2)}(\tau) = 2[\psi_r(0) - \psi_r(\tau)].$$

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ВЗАИМОСВЯЗИ В ДИНАМИКЕ РАСПРЕДЕЛЕННЫХ СИСТЕМ

Новые возможности ФШС открываются при использовании этого подхода для анализа потоков (массовых, электрических, магнитных) в распределенных системах, размеры которых превосходят пространственные масштабы областей заметного изменения анализируемых динамических переменных и эволюция фрагментов (подсистем) которых в сильной мере оказывается “переплетенной” вследствие реализующихся сложных нелинейных взаимосвязей между фрагментами. Информация о динамике реализующихся корреляционных взаимосвязей между измеряемыми одновременно динамическими переменными $V_i(t)$ разной сущности i или переменными одной сущности $V_j(t)$, но измеряемыми в пространственно разнесенных точках j , может быть извлечена из анализа временных зависимостей соответствующих кросс-корреляторов.

Из всего многообразия вводимых корреляционных соотношений [6] здесь рассмотрим лишь простейший тип “двухточечных” корреляторов, характеризующих взаимосвязи между динамическими переменными $V_i(t)$ и $V_j(t)$ [4]:

$$q_{ij}(\tau; \theta_{ij}) = \left\langle \left[\frac{V_i(t) - V_i(t + \tau)}{\sqrt{2}\sigma_i} \right] \left[\frac{V_j(t + \theta_{ij}) - V_j(t + \theta_{ij} + \tau)}{\sqrt{2}\sigma_j} \right] \right\rangle, \quad (13)$$

где τ – “время задержки”; θ_{ij} – параметр “смещения во времени”, который определяется из требования максимальности абсолютного значения кросс-

коррелятора $q_{ij}(\tau; \theta_{ij})$. Знак и величина этого параметра характеризуют не только причинно-следственную связь (“направленность потока”) сигналов $V_i(t)$ и $V_j(t)$, но и характерную скорость передачи информации либо между подсистемами i и j , либо точками i и j при заданном расстоянии между ними. При $\theta_{ij} > 0$ можно говорить о распространении потока в исследуемой системе от подсистемы (точки) i к подсистеме (точке) j , при $\theta_{ij} < 0$ – от подсистемы (точки) j к подсистеме (точке) i . Заметим, что в качестве параметров σ_i и σ_j динамических переменных $V_i(t)$ и $V_j(t)$ можно рассматривать либо стандартные среднеквадратичные отклонения, либо величину, определяемую согласно выражению:

$$\sigma_i(\tau) = \{ \langle [V_i(t) - V_i(t + \tau)]^2 \rangle \}^{1/2}.$$

ПРИЛОЖЕНИЯ К ДИНАМИКЕ АТМОСФЕРНОГО АЭРОЗОЛЯ

В качестве динамических переменных, характеризующих исследуемую систему аэрозольных частиц, регистрируемых прибором, рассматриваются представленные на рис. 2а–4а зависимости от времени t (часы) концентраций $c_{\text{tot}}(t)$ и $c_s(t)$, а также среднего размера $R(t)$ измеряемого аэрозоля. Флуктуирующие изменения указанных зависимостей обусловлены рядом факторов. Прежде всего, это пульсации атмосферных потоков на масштабах $\Delta l \sim u \Delta t_d$ (где u – характерная скорость потоков и Δt_d – время между последовательными измерениями), изменяющие локальные концентрации аэрозоля вследствие пространственной неоднородности распределения всех находящихся в атмосфере компонентов, в том числе участвующих в образовании аэрозолей газо-паровых составляющих атмосферы. Это также обусловленные пульсациями потоков на масштабах $\Delta l \sim c_s(t)^{-1/3}$ столкновения аэрозольных частиц субмикронного размера с образованием как высокодисперсного аэрозоля, так и более крупных частиц. Следует учитывать и временные вариации солнечного освещения, погодные факторы.

Процедура нахождения ФШС-параметров при сопоставлении зависимостей $S(f)$ и $\Phi^{(2)}(\tau)$, построенных на основе представленных на рис. 2а–4а временных рядов и рассчитанных с использованием зависимостей $S_c(f)$ и интерполяционных соотношений (3), (6) и (7), описана выше (см. также [4, 5]). При получении ФШС-параметров временных рядов, представленных на рис. 2а–4а, были выбраны интервалы (см. подписи к рисункам), позволившие достичь статистической обоснованности определяемых параметров при вполне удовлетворительном описании зависимостей $S_c(f)$ и

$\Phi_c^{(2)}(\tau)$ трехпараметрическими интерполяционными соотношениями (3) и (6).

На рис. 2б–4б и 2в–4в приведены соответственно спектральные зависимости $S(f)$ в двойных логарифмических координатах и те же спектры в низкочастотной области, на основе которых рассчитывались резонансные вклады $\Phi_r^{(2)}(\tau)$ в структурную функцию. Структурные функций $\Phi^{(2)}(\tau)$, рассчитанные согласно (2) для приводимых временных рядов, а также построенные в виде суммы (12) “резонансных” составляющих $\Phi_r^{(2)}(\tau)$ и интерполяционных выражений (3), приведены на рис. 2г–4г. Демонстрируемое на этих рисунках соответствие экспериментальных и рассчитанных зависимостей $\Phi^{(2)}(\tau)$ достигается (используется метод “наименьших квадратов”) для каждого из исследуемых временных рядов $V(t)$ при определенных значениях хаотических параметров σ , H_1 , и T_1 . Следует подчеркнуть, что согласно используемой процедуре, предусматривающей исключение при определении этих параметров плавно изменяющихся “низкочастотных” резонансных составляющих во временных последовательностях $V(t)$, параметры σ , H_1 , и T_1 характеризуют динамику изменения “нерегулярностей-скачков” в измеряемых сигналах. Вся совокупность ФШС-параметров (σ , H_1 , T_1 , $S_s(0) \equiv S_{cs}(0) + S_{cr}(0)$, T_0 , n_0), полученных для каждого из временных рядов, представлена в подписях к рисункам. Метод ФШС оказывается тем “прибором”, который позволяет охарактеризовать специфику каждого из представленных на рис. 2а–4а временных рядов.

Следует указать, что вследствие относительно небольшой длительности исследуемых сигналов (~8 суток) максимумы зависимостей $S(f)$ в низкочастотной части спектра (рис. 2б,в–4б,в) лишь приблизительно характеризуют истинное положение выявляемых резонансов и соответствующих им временных периодов. В частности, резонансам, фиксируемым в спектре $S(f)$ для временного ряда $R(t)$, можно поставить в соответствие периоды 44.5, 18.6, 13.4, 10.4, 8.5, 6.2, 5.2 ч. Можно ожидать, что при более длительных измерениях в спектрах $S(f)$, когда воздействия кратковременных погодных факторов в большей мере усредняются, мог бы проявиться более выраженный точный резонанс, равно как и кратные ему, 12- и 6-часовые, связанные с естественными суточными изменениями температуры. Обращает на себя внимание совпадение низкочастотных резонансов (18.6, 13.4, 10.4, 8.5, 6.2 ч) для временных рядов $c_{\text{tot}}(t)$ и $R(t)$, тогда как самым низкочастотным максимумам (44.5 и 18.6 ч) на зависимости $S(f)$

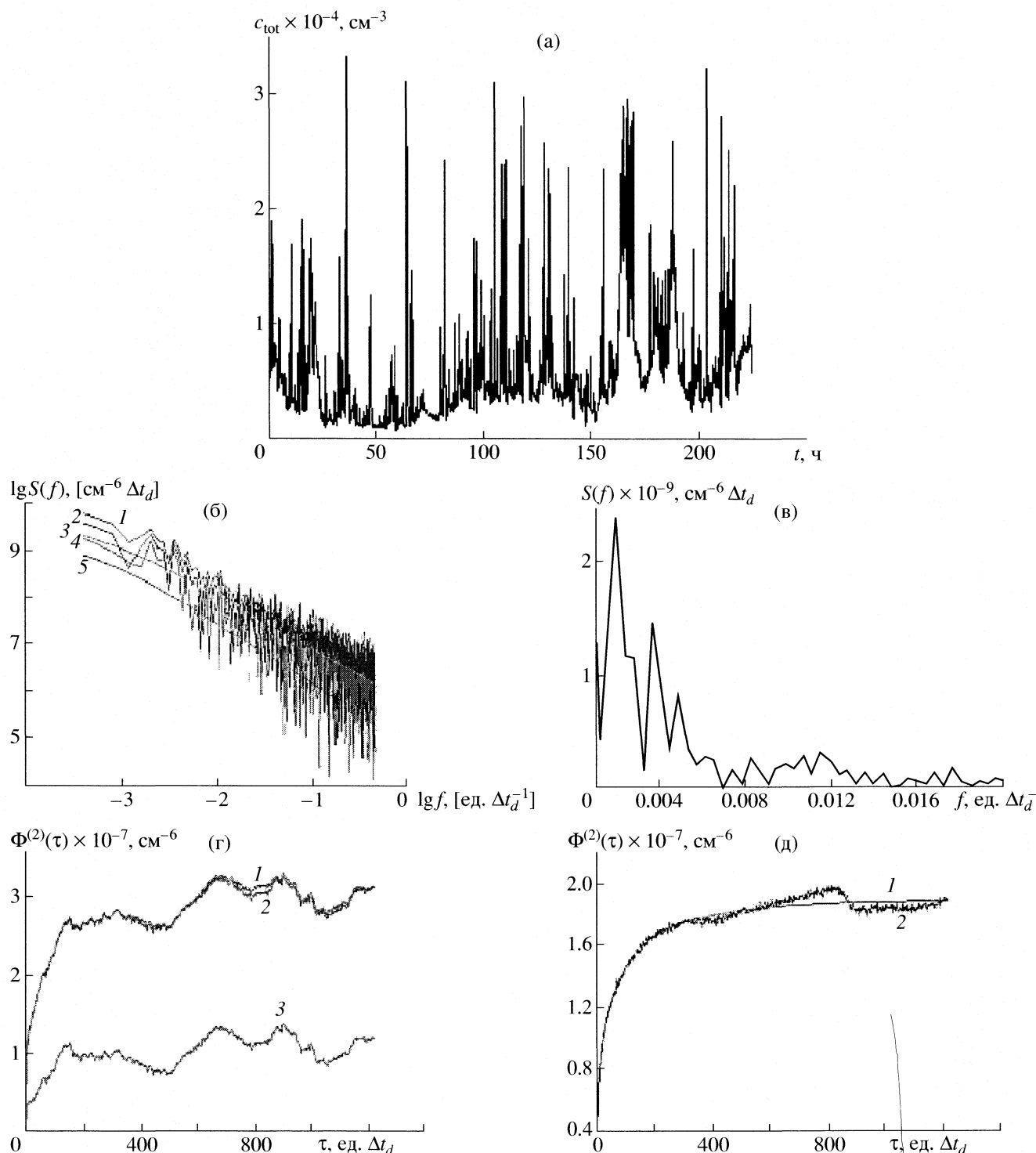


Рис. 2. Динамика изменения полной концентрации c_{tot} аэрозольных частиц с размерами более 3 нм (а); б – спектр $S(f)$ сигнала в двойных логарифмических координатах (на интервале $0 \leq f \leq 1/4 (\Delta t_d)^{-1}$): 1 – “экспериментальная” зависимость, 2 – расчетная зависимость, определяемая специфическими частотами и вкладом “нерегулярностей-скачков” и “нерегулярностей-всплесков”, 3 – вклад специфических частот, 4 – вклад “нерегулярностей-всплесков” при $S_S(0) = 4.1 \times 10^9 \text{ cm}^{-6} \Delta t_d$; $n = 1.12$; $T_0 = 345 \Delta t_d \approx 13.3$ ч; 5 – вклад “нерегулярностей-скачков”; в – низкочастотная часть спектра (90 частот) сигнала; г – структурные функции $\Phi^{(2)}(\tau)$ этого сигнала (на интервале $0 \leq \tau \leq (1/4)T_{\text{tot}}$): 1 – “экспериментальная” зависимость; 2 – расчетная зависимость, определяемая специфическими частотами и вкладом “нерегулярностей-скачков” при $\sigma = 3088 \text{ cm}^{-3}$; $H_1 = 0.13$; $T_1 = 345 \Delta t_d \approx 13.3$ ч; 3 – вклад специфических частот; д – хаотическая составляющая $\Phi_c^{(2)}(\tau)$: 1 – “экспериментальная” зависимость, 2 – расчетная зависимость, определяемая лишь вкладом “нерегулярностей-скачков”.

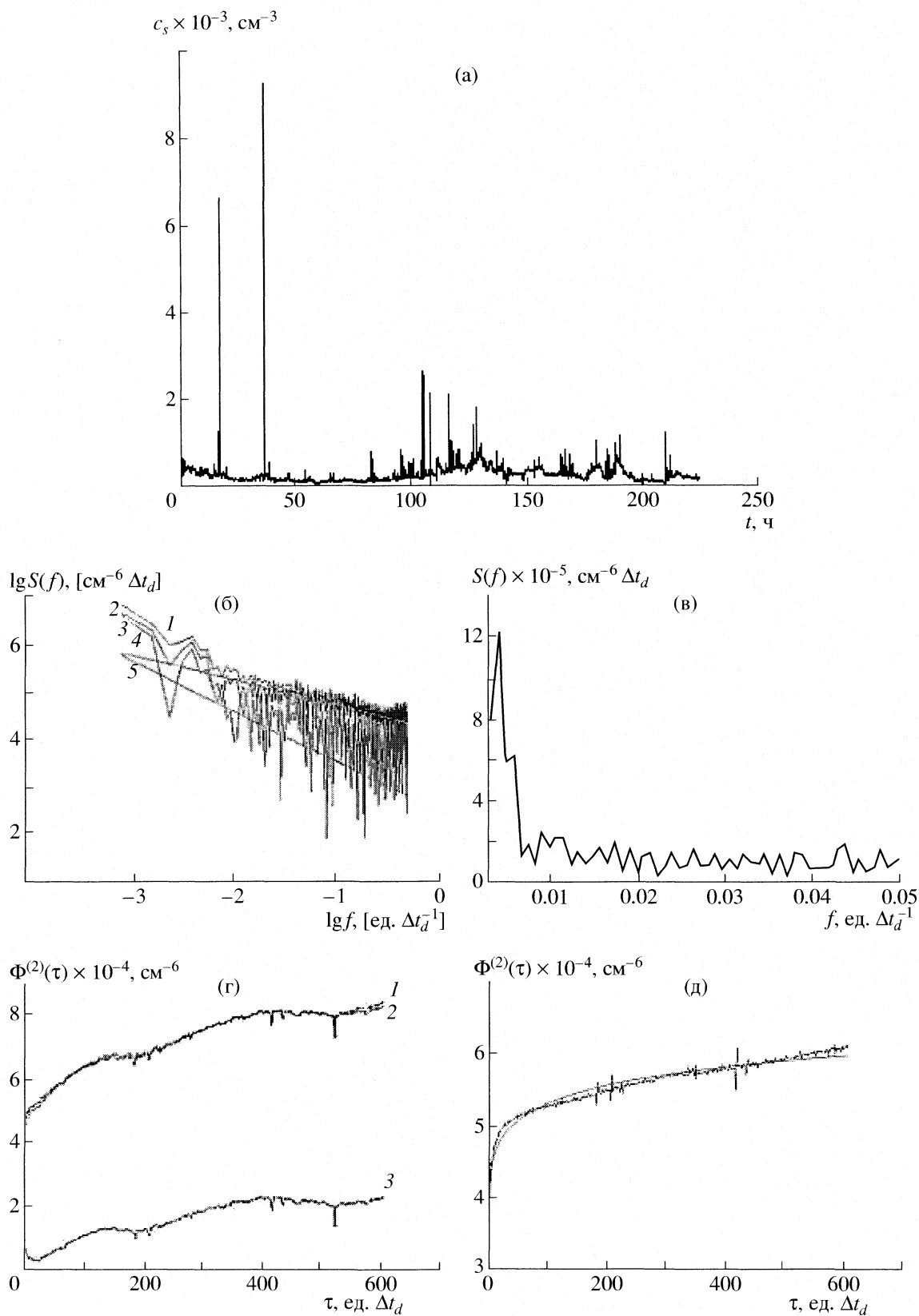


Рис. 3. Динамика изменений концентрации $c_s(t)$ аэрозольных частиц с размерами более 200 нм (а); б–д – то же, что на рис. 2 (но для интервалов $0 \leq f \leq 1/8(\Delta t_d)^{-1}$ и $0 \leq \tau \leq (1/8)T_{\text{tot}}$ при значениях параметров: $S_S(0) = 5.4 \times 10^6 \text{ cm}^{-6} \Delta t_d$; $n = 0.56$; $T_0 > T_{\text{tot}}$; $\sigma = 212 \text{ cm}^{-3}$; $H_1 = 0.03$; $T_1 \gg T_{\text{tot}}$.

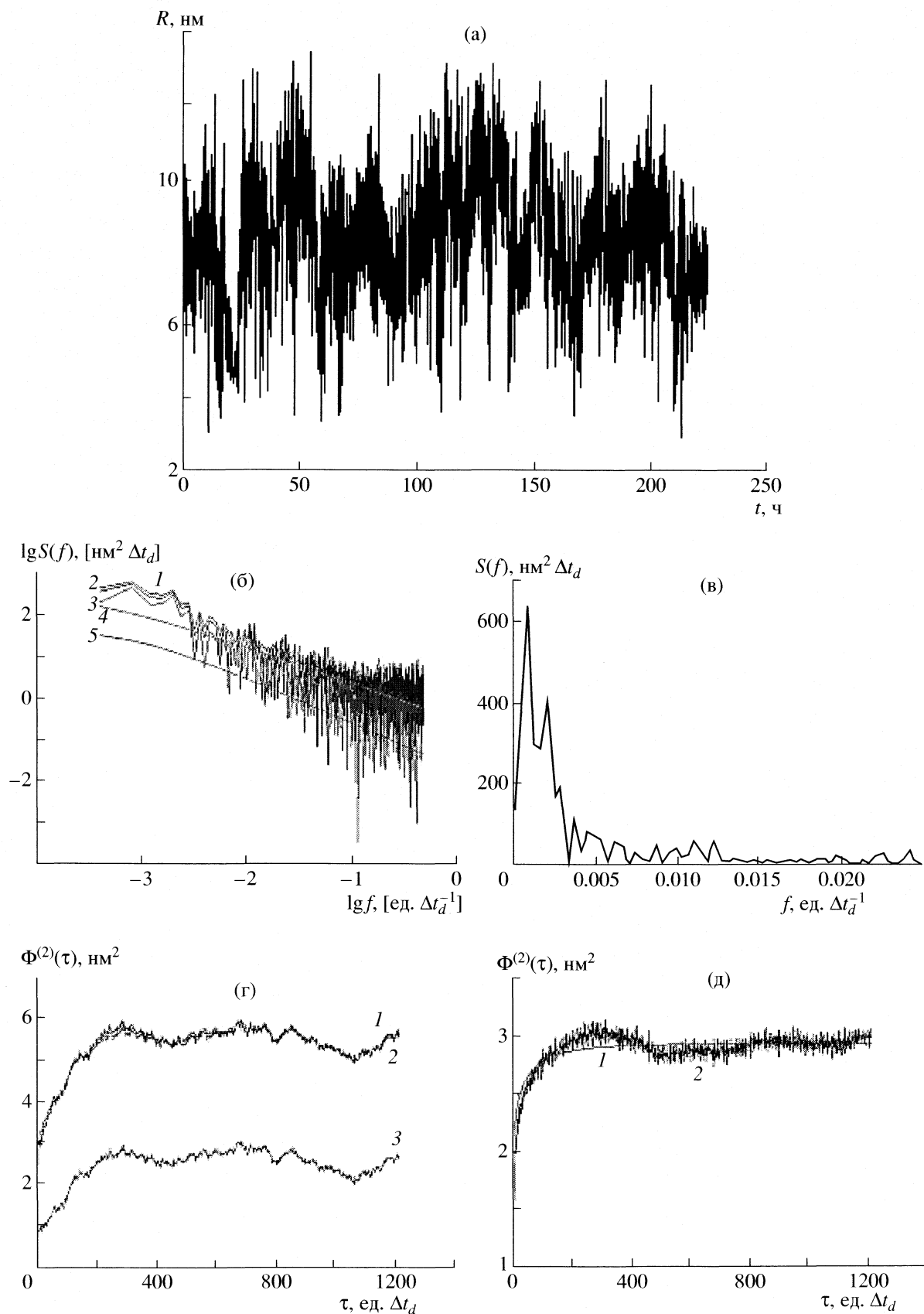


Рис. 4. Динамика изменения среднего размера R аэрозольных частиц (а); б–д – то же, что на рис. 2 при значениях параметров: $S_S(0) = 408 \text{ нм}^2 \Delta t_d$, $n = 0.87$, $T_0 = 506 \Delta t_d \approx 19.5 \text{ ч}$, $\sigma = 1.21 \text{ нм}$, $H_1 = 0.05$, $T_1 = 185 \Delta t_d \approx 7.1 \text{ ч}$.

для ряда $R(t)$ соответствуют минимумы $S(f)$ для ряда $c_s(t)$.

Резонансная составляющая $\Phi_r^{(2)}(\tau)$ структурной функции $\Phi^{(2)}(\tau)$, формируемая всей совокупностью низкочастотных резонансов, представлена кривыми 3 на рис. 2г–4г. Расчетная зависимость $\Phi^{(2)}(\tau)$, представляющая собой (кривые 2) сумму $\Phi_r^{(2)}(\tau)$ с хаотической составляющей $\Phi_c^{(2)}(\tau)$, вполне удовлетворительно описывает в рассмотренных случаях экспериментальную зависимость $\Phi^{(2)}(\tau)$ (кривые 1) при подбираемых методом наименьших квадратов параметрах σ , H_1 и T_1 . Адекватность представления хаотической части $\Phi_c^{(2)}(\tau)$ интерполяционной зависимостью (3) во всех рассмотренных случаях демонстрируют и относительно малые различия между кривыми 1 и 2 на рис. 2д–4д.

Однако следует указать, что для временных рядов $c_{tot}(t)$ и $R(t)$ удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных зависимостей достигается при значениях $T_1 \ll T$, тогда как для ряда $c_s(t)$ оно достигается при $T_1 \gg T$. Последнее неравенство означает, что выход на стационарный предел зависимости $\Phi_c^{(2)}(\tau)$ формально достигается на интервалах τ , значительно превышающих не только область $0 \leq \tau \leq \tau_{max}$, но и весь интервал T анализируемых значений. Поэтому ряд $N_s(t)$ на интервале следует рассматривать как отвечающий сильно нестационарному процессу. В то же время “стационарная” форма хаотической составляющей $\Phi_c^{(2)}(\tau)$, получаемая для временных серий $c_{tot}(t)$ и $R(t)$ (см. рис. 2д и 4д), позволяет рассматривать эти зависимости как хаотический процесс случайного блуждания, описываемый диффузией Леви [4, 7].

Аномальная диффузия, или диффузия Леви, – стохастический процесс, для которого среднеквадратичное смещение диффундирующей с коэффициентом D частицы может быть представлено в виде

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle_{pdf} = 2Dt_0(\tau/t_0)^{2H_1}. \quad (14)$$

Здесь t_0 – характеристическое время. Величина $H_1 = 1/2$ соответствует “нормальной” диффузии Фика. Случаи при $H_1 \neq 1/2$ относятся к диффузии Леви: $H_1 > 1/2$ соответствует “усиленной” диффузии, тогда как случай $H_1 < 1/2$ соответствует “геометрическому стеснению”. При рассмотрении стационарного стохастического процесса диффузии “частицы” вдоль оси x разностный момент второго

порядка для динамической переменной $x(t)$, определяемый выражением

$$\Phi_c^{(2)}(\tau) = \langle [x(t) - x(t + \tau)]^2 \rangle \equiv \langle (\Delta x)^2 \rangle,$$

зависит только от разности аргументов τ . В рассматриваемом нами случае интерполяционное выражение для $\Phi_c^{(2)}(\tau)$ имеет вид (3).

Диффузия Леви соответствует пределу малых времен, когда $\tau \ll T_1$. В этом случае из выражения (3) получаем

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \approx 2\sigma^2 \Gamma^{-2} (1 + H_1) (\tau/T_1)^{2H_1}. \quad (15)$$

Из сопоставления (14) и (15) следует, что в качестве характерного времени удобно рассматривать T_1 , т.е. полагать $t_0 = T_1$. В этом случае

$$\sigma^2 = \Gamma^2 (1 + H_1) D T_1,$$

так что

$$D = \sigma^2 / \Gamma^2 (1 + H_1) T_1.$$

Применительно к рассматриваемым нами динамическим процессам изменения полной концентрации $c_{tot}(t)$ и среднего размера $R(t)$ аэрозольных частиц на основе значений параметров σ и H_1 , указанных в подписях к рис. 2 и 4, находим соответственно: $D_c \approx 7.2 \times 10^5$ (частиц)²/(см⁶ ч) и $D_R \approx 0.21$ нм²/ч.

ФШС-подход позволяет также выявлять особенности динамики взаимосвязей подсистем в исследуемой сложной системе. Применительно к динамике атмосферного аэрозоля проиллюстрируем эту возможность, анализируя на основе (13) корреляционные взаимосвязи между изменениями общей концентрации $c_{tot}(t)$ и изменениями двух других измеряемых динамических переменных – среднего размера $R(t)$ и концентрации субмикронного аэрозоля $c_s(t)$. В качестве интервала усреднения при расчете двойного коррелятора (13) выберем $T = 621 \Delta t_d \approx 24$ ч и проанализируем динамические изменения корреляторов $q_{0R}(\tau; \theta_{0R})$ и $q_{0s}(\tau; \theta_{0s})$ пары $c_{tot}(t) - R(t)$ на разных участках общего интервала T_{tot} . Для этой пары фиксировалась устойчивая антикорреляция на уровне $q_{0R}(\tau; \theta_{0R}) \sim -(0.5-0.7)$, как это демонстрирует рис. 5 а–г, на котором приведена зависимость $q_{0R}(\tau; \theta_{0R})$ для четырех участков общего интервала T_{tot} . Основную долю в общей фиксируемой концентрации аэрозольных частиц составляет высокодисперсный аэрозоль с размерами частиц в интервале 3–10 нм. Очевидно, что при конденсации и коагуляции таких частиц и вследствие их перехода в более крупную фракцию общее число частиц уменьшается, а величина $R(t)$ возрастает, что и проявляется в антикорреляции временных рядов $c_{tot}(t)$ и $R(t)$. Отмеченные выше соответствия низкочастотных

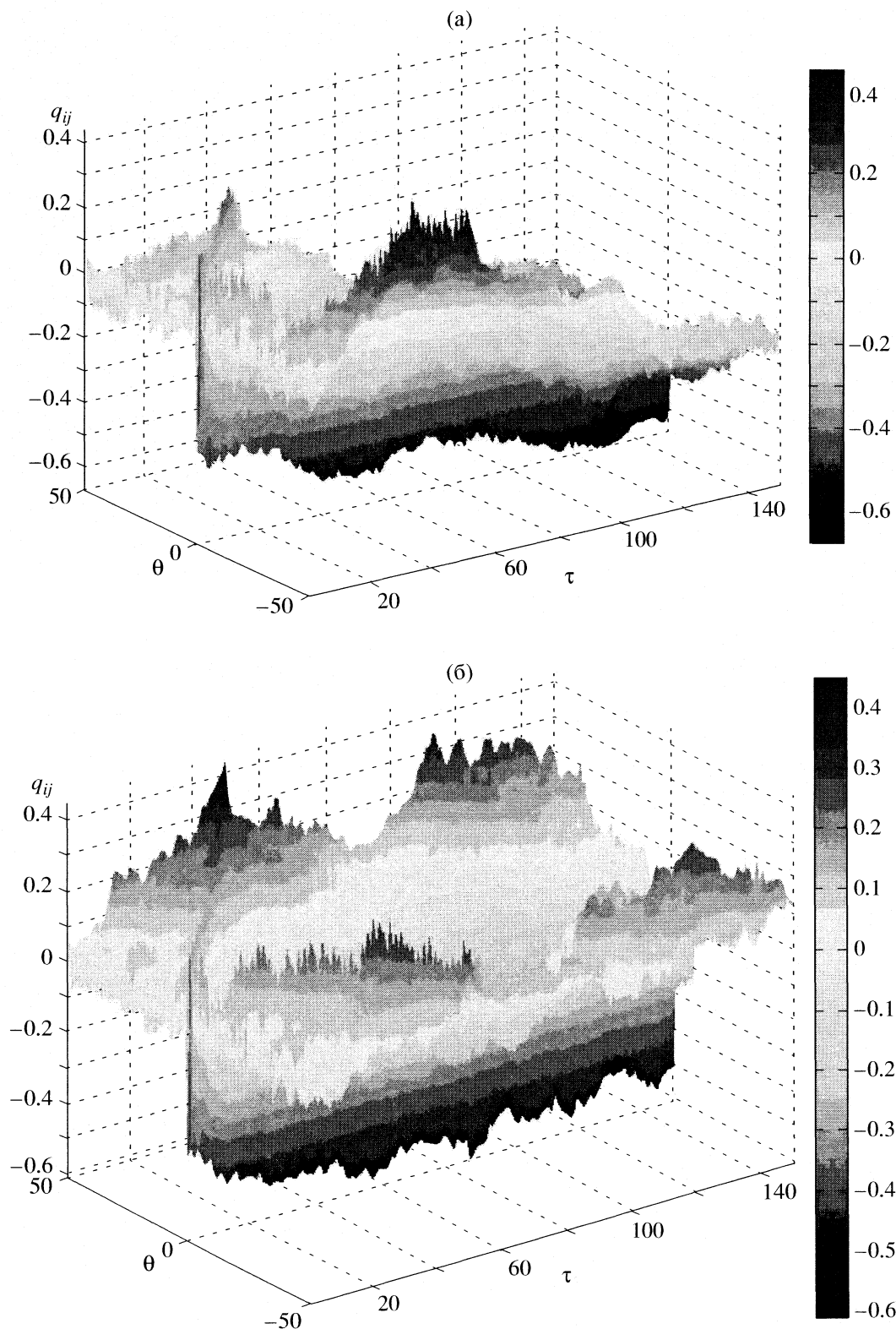


Рис. 5. Динамика корреляционных взаимосвязей между полной концентрацией c_{tot} аэрозольных частиц и средним размером R на разных интервалах исследуемого диапазона: $T = 1-500$ (а), $2001-2500$ (б), $3001-3500$ (в), $4001-4500$ Δt_d (г).

максимумов (положений резонансов) на зависимости $S(f)$ для ряда $R(t)$ минимумам $S(f)$ для ряда $c_s(t)$ несут эту же информацию.

Необходимо указать также, что на второй половине исследуемого интервала T_{tot} характер антикорреляции несколько изменяется (рис. 5г) и

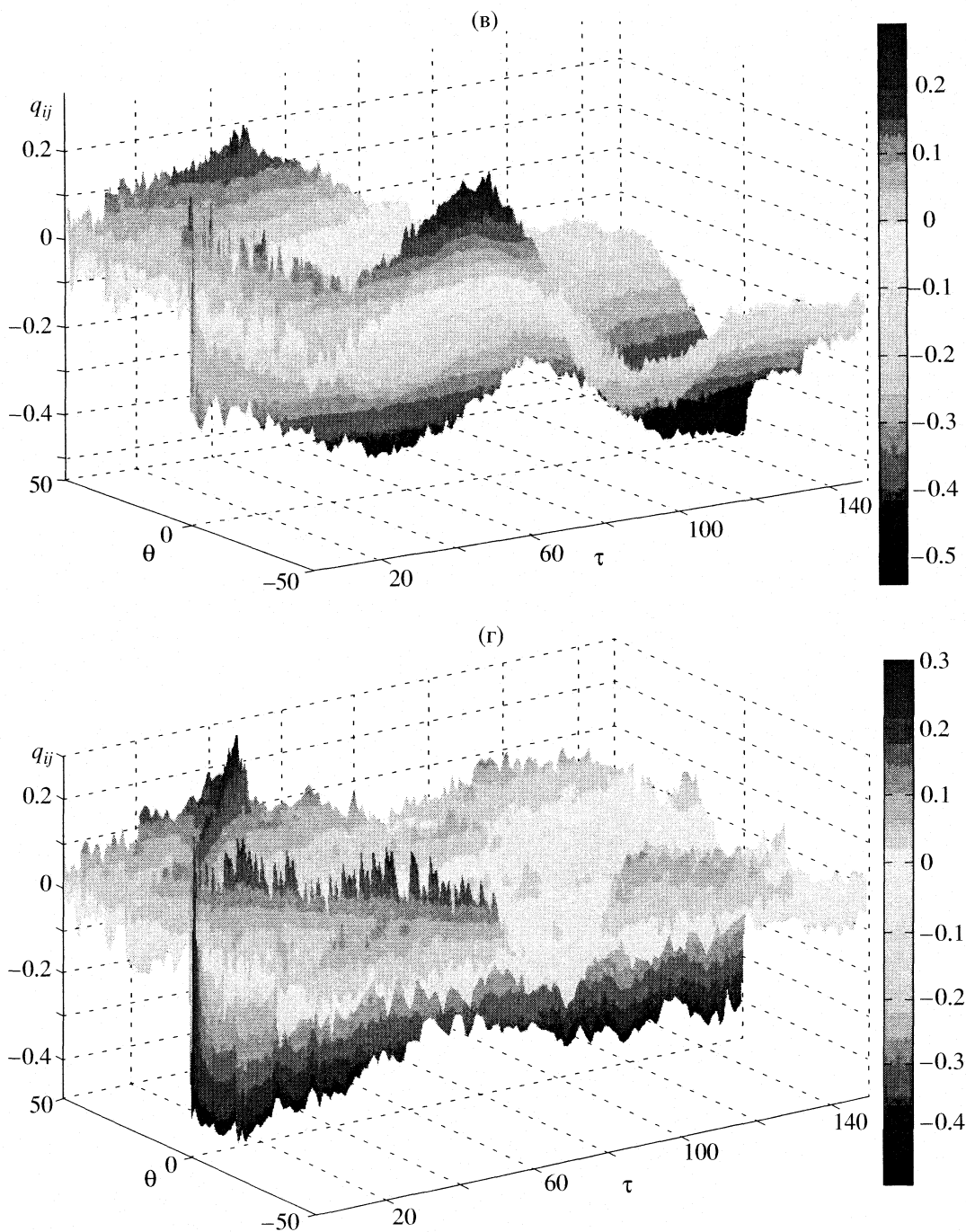


Рис. 5. Окончание.

абсолютная величина $q_{0R}(\tau; \theta_{0R})$ несколько падает. Выявляемая на рис. 5а, б и в относительно небольшая ($q_{0R}(\tau; \theta_{0R}) \sim 0.3$) положительная корреляция $c_{\text{tot}}(t) - R(t)$ при $\theta_{0R} \approx 60\Delta t_d = 2.3$ ч может указывать на последующие процессы, сопровождающиеся уменьшением средней величины $R(t)$: уменьшение концентрации высокодисперсного аэрозоля и образование более крупных аэрозольных частиц за счет процессов конденсации и “выпадения” об-

разующихся частиц микронных размеров из системы.

Динамика корреляционных взаимосвязей $c_{\text{tot}}(t) - c_s(t)$ оказывается более сложной (рис. 6а–г). Примерно на половине анализируемого общего интервала T_{tot} проявляется положительная корреляционная динамика временных рядов $c_{\text{tot}}(t)$ и $c_s(t)$ на уровне $q_{0s}(\tau; \theta_{0s}) \sim 0.4\text{--}0.5$ при $\theta_{0s} \approx 2.3$ ч. Это означает, что временные изменения concentra-

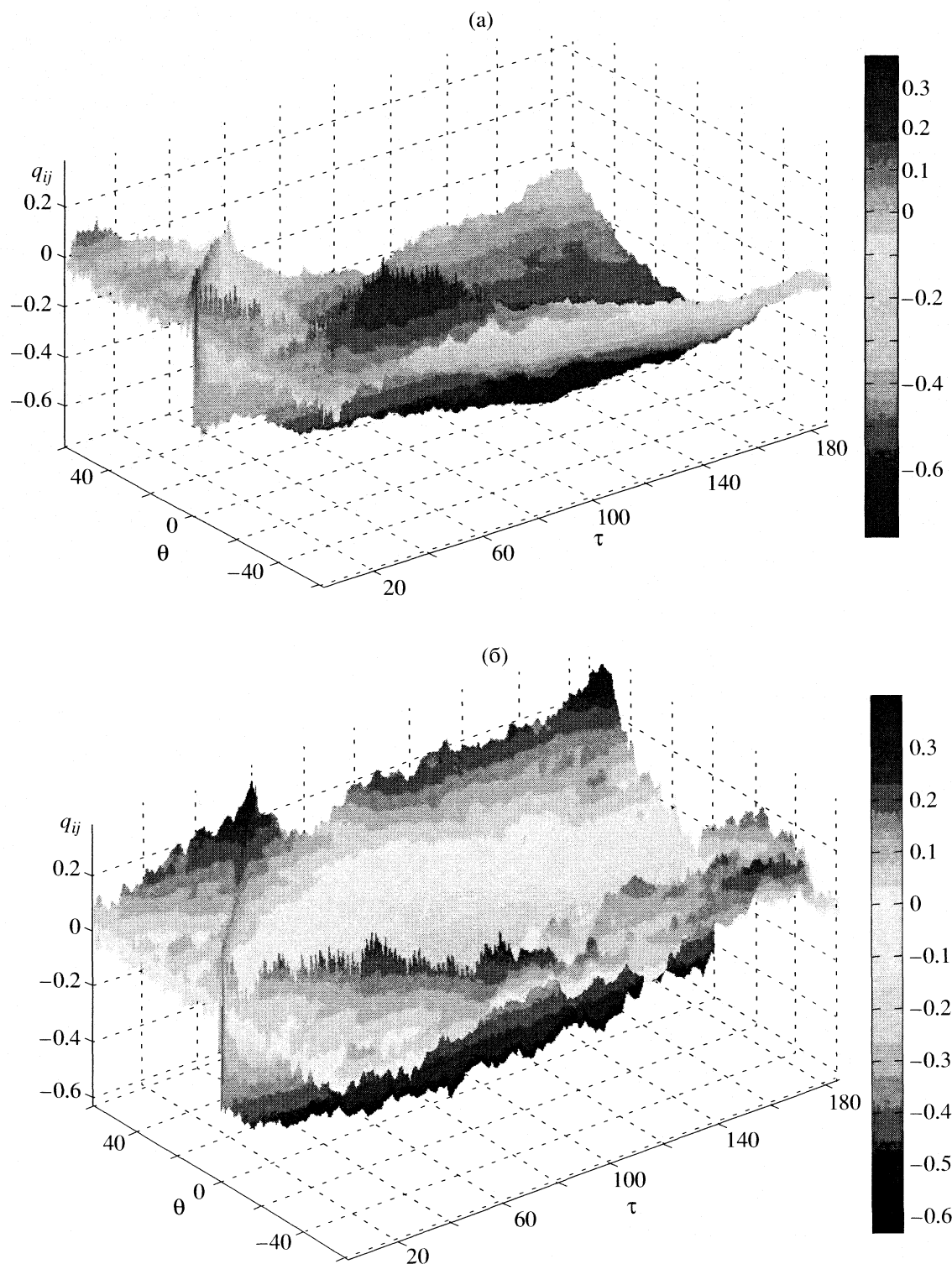


Рис. 6. Динамика корреляционных взаимосвязей $c_{\text{tot}}(t) - c_s(t)$ на разных интервалах исследуемого диапазона; а–г – см. рис. 5.

ции $c_s(t)$ происходят с запаздыванием относительно динамики $c_{\text{tot}}(t)$. Описанное выше увеличение полной концентрации частиц спустя некоторое время переходит в аналогичный процесс для суб-

микронного аэрозоля за счет конденсационного роста высокодисперсного аэрозоля в частицы субмикронного диапазона размеров, эта ситуация соответствует именно такому характеру корреля-

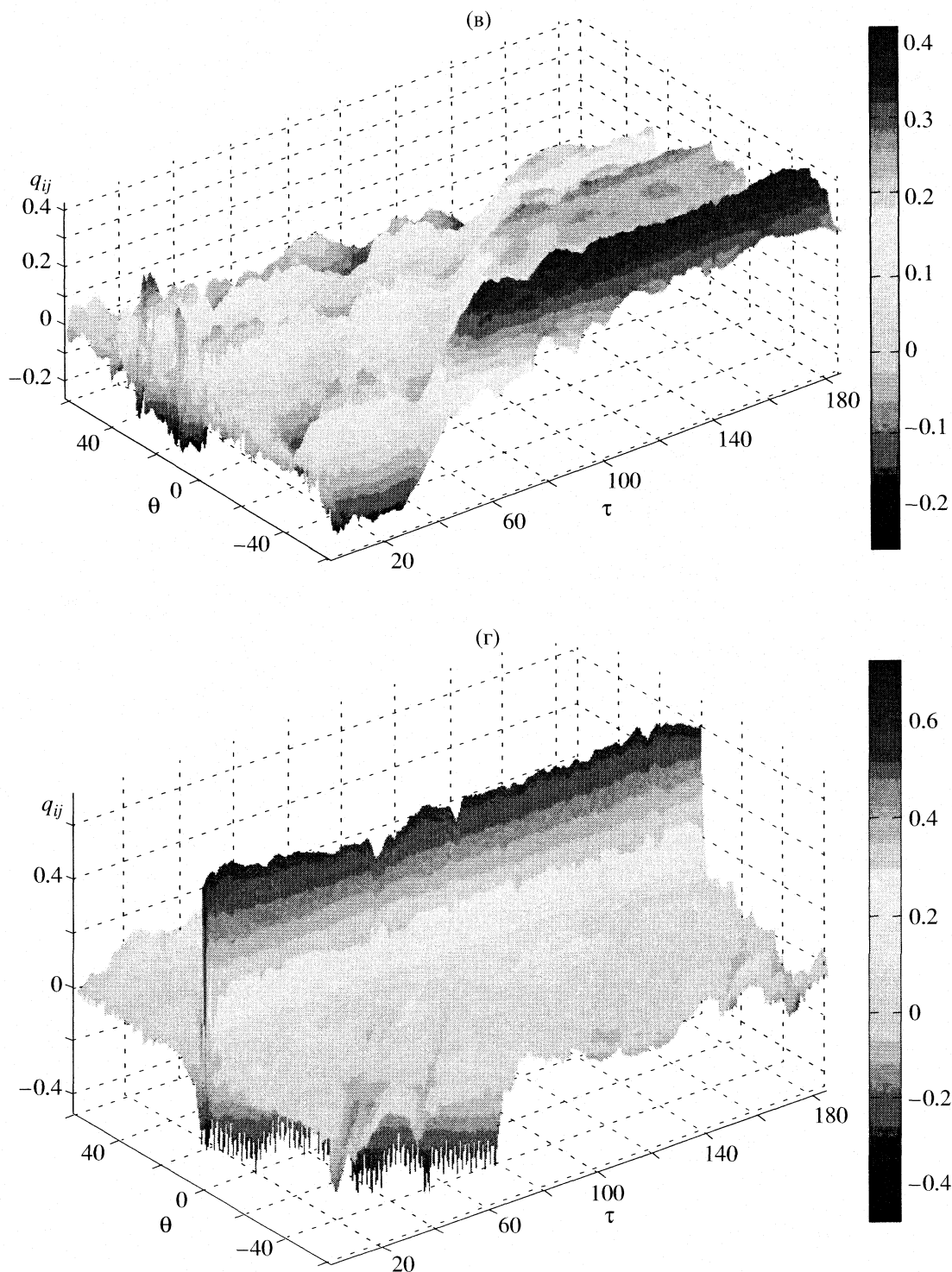


Рис. 6. Окончание.

ционной связи $c_{\text{tot}}(t) - c_s(t)$. Возникающая на последующих (рис. 6 в, г) стадиях исследуемой динамики положительная корреляция $c_{\text{tot}}(t) - c_s(t)$, проявляющаяся при $\theta_{0s} = 0$, может быть связана с внедрением в анализируемую аэрозольную среду “стороннего” (вследствие изменения ветрового режима, например) субмикронного аэрозоля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основное отличие ФШС-подхода от существующих методов анализа временных рядов динамических переменных [8–14] состоит во введении и последующей параметризации составляющих исследуемого сигнала, хаотически изменяющихся

на фоне медленных изменений “резонансных” компонентов. При этом хаотические составляющие дают вклад в специфические для каждого сигнала области “промежуточных” и “высоких” частот и связываются с нерегулярностями-скачками и нерегулярностями-всплесками на всех временных уровнях иерархии эволюционной динамики соответственно. В данной работе возможности ФШС-методологии были продемонстрированы чисто в методических целях применительно к частной проблеме динамики атмосферного аэрозоля на основе совокупности временных рядов, отражающих временные изменения основных характеристик аэрозоля (концентрации частиц разного типа, средний размер частиц) в некоторой фиксированной точке пространства. Очевидно, более полные представления о динамике приземного аэрозоля можно получить на основе совокупных одновременных измерений в пространственно разнесенных по интересующему региону точках не только указанных характеристик аэрозоля, но и данных по газо-паровому составу атмосферы, а также метеорологических параметров. ФШС-метод позволяет получить феноменологическую информацию из такого набора данных, необходимую для построения адекватных моделей динамики атмосферы с целью прогнозирования ее состояния.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 07-05-01040 и № 08-02-00230).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Загайнов В.А., Лушников А.А., Никитин О.Н. и др. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 308. С. 1087.
2. Kulmala M. et al. // J. Aerosol Sci. 2004. V. 35. P. 143.
3. Загайнов В.А., Жуланов Ю.В., Лушников А.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1989. Т. 23. С. 1323.
4. Тимашев С.Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия: информация в хаотических сигналах. М.: Физматлит, 2007. 248 с.
5. Timashev S.F., Polyakov Yu.S. // Fluctuation and Noise Letters. 2007. V. 7. № 2. P. R15.
6. Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 10. С. 1900.
7. Учайкин В.В. // Журн. техн. физики. 2004. Т. 74. № 7. С. 123.
8. Kantz H., Schreiber T. Nonlinear Time Series Analysis. 2-nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. 365 p.
9. Bak P. How Nature works. The Science of Self-Organized Criticality. Oxford: Oxford University Press, 1997. 212 p.
10. Курдюмов С.П., Малинецкий Г.Г., Пономов А.Б. // Новое в синергетике. Загадки мира неравновесных структур: Сб. статей / Отв. ред. И.М. Макаров. М.: Наука, 1996. С. 95–164.
11. Wolfram S. A New Kind of Science. Winnipeg: Wolfram Media, 2002. 1196 p.
12. Paladin G., Vulpiani A. // Phys. Rep. 1987. V. 156. P. 147.
13. Блаттер К. Вейвлет-анализ. Основы теории / Пер. с нем. Т.Э. Кренкеля под ред. А.Г. Кюркчана. М.: Техносфера, 2006. 272 с.
14. Новиков И.Я., Протасов В.Ю., Скопина М.А. Теория всплесков. М.: Физматлит, 2005. 612 с.

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ РАВНОВЕСНЫМИ И РЕЛАКСАЦИОННЫМИ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ 1,2-ЭТАНДИОЛА

© 2008 г. Н. В. Лифанова, Т. М. Усачева, В. И. Журавлев, В. К. Матвеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

E-mail: zhura-061@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.06.2007 г.

Данные о дисперсии диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega)$ 1,2-этандиола в интервале температур от 161 до 453 К в диапазоне частот от 0.1 Гц – 150 ГГц проанализированы с помощью кластерной модели Диссадо–Хилла. Рассчитаны частота релаксации $\omega_p = \tau_{DH}^{-1}$ и параметры внутри- (n_{DH}) и меж-кластерной (m_{DH}) корреляции. Установлено, что энергетический барьер, преодолеваемый при либрации осей молекул внутри кластеров, равен $B_{DH} = 2.96$ кДж/моль. Определена кажущаяся энтальпия активации, которая возрастает от $\Delta H_{DH\text{ exp}}^{\#} = 22.18$ кДж/моль до $\Delta H_{DH\text{ exp}}^{\#} = 129.19$ кДж/моль вблизи температуры стеклования. Вычислены средние дипольные моменты $\bar{\mu}_c$ кластеров 1,2-этандиола, которые убывают от 162 910 до 18.08 D в интервале 161–453 К. Получено, что по приближенной оценке число молекул 1,2-этандиола в кластере $\bar{\mu}_c/\mu_v$ уменьшается от 72 405 (161 К) до 8.04 (453 К) (μ_v – дипольный момент молекулы в вакууме), что подтверждает существование пространственной структуры вблизи температуры кипения.

Ранее в наших работах в широком диапазоне частот и температур были изучены диэлектрические свойства некоторых алифатических диолов [1–12] и 1,2,6-гексантиола [13, 14]. В связи с этим представляет интерес изучить диэлектрические свойства 1,2-этандиола, который является первым членом ряда алифатических диолов и обладает сеточной структурой. В работе [15] нами представлены результаты исследования равновесных и динамических свойств 1,2-этандиола [16–29]. Анализ показал, что в большинстве работ наблюдался либо узкий диапазон частот, либо узкий интервал температур [17–23, 25–28]. Поэтому нашей задачей было получение из разрозненных дискретных спектров спектра, максимально приближенного к непрерывному в интервале от области стеклования до области кипения с последующей обработкой. Мы остановили свой выбор на данных, изученных в диапазоне 9–75 ГГц (293–423 К) [16], 0.01–150 ГГц (243–453 К) [24] и 0.1 Гц–1 МГц (161–186 К) [29].

В работе [29] в интервале 161–186 К представлены параметры A_{VFT1} , B_{VFT1} и T_{0VFT1} уравнения Фогеля–Фулчера–Таммана (ФФТ) [30, 31]:

$$\ln \tau_{VFT} = A_{VFT} + [B_{VFT}/(T - T_{0VFT})] \quad (1)$$

$$\text{или } \tau_{VFT} = \tau_{0VFT} \exp(U_{VFT}^{\#}/kT),$$

где постоянные A_{VFT} и τ_{0VFT} связаны соотношением $A_{VFT} = \ln \tau_{0VFT}$, k – постоянная Больцмана, $T_{\infty VFT}$ –

температура, при которой $\tau_{VFT} \rightarrow \infty$ и $U_{VFT}^{\#} \rightarrow \infty$. К временам релаксации τ_{VFT1} , рассчитанным по параметрам A_{VFT1} , B_{VFT1} и T_{0VFT1} в интервале 161–186 К, добавлены времена релаксации τ_{DC} , найденные по уравнению Дэвидсона–Коула (ДК) [32] в интервале (243–453 К) из работ [16, 24]. Полученная температурная зависимость τ_{VFT2} для этандиола (ЭД) описана уравнением ФФТ (1) в интервале 161–453 К [15]. После совместной обработки времен релаксации из [16, 24, 29] в интервале 243–273 К обнаружены большие расхождения $\delta\tau = \tau_{DC\text{exp}} - \tau_{VFT2}$ (99–32%) [15], превышающие погрешности эксперимента.

Для более точного описания времен релаксации ЭД в интервале температур 186–243 К (рис. 5 из [15]) из данных, измеренных в интервале 140–298 К [33], нами взяты недостающие значения времен релаксации.

Известно, что полиалканола, как правило, являются стеклующимися жидкостями [34, 35]. В связи с этим для анализа диэлектрических свойств 1,2-этандиола использована кластерная модель Диссадо–Хилла [36–41], разработанная для низкомолекулярных и высокомолекулярных стеклующихся жидкостей.

Цель нашей работы – описание температурной зависимости времени релаксации τ_{exp} ЭД в интервале температур 161–453 К одним уравнением и расчет среднего дипольного момента ($\bar{\mu}_c$) кла-

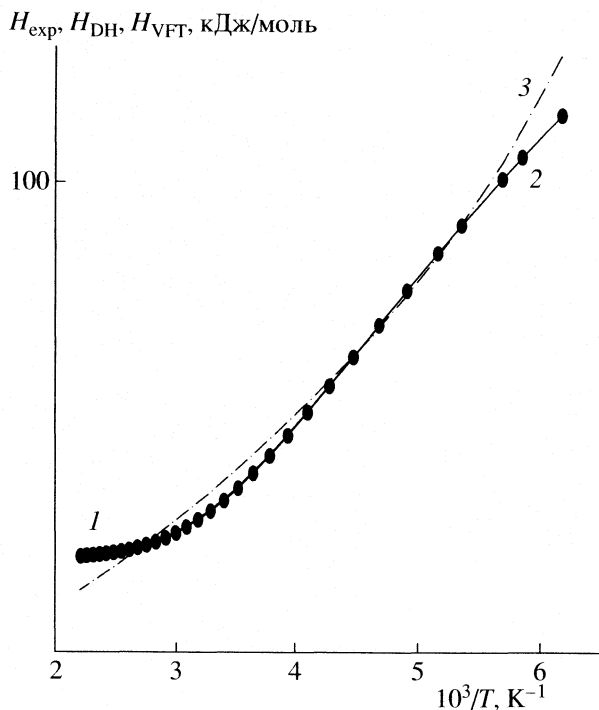


Рис. 1. Зависимости энthalпии активации 1,2-этандиола от $1/T$: $H_{\text{exp}}^{\#}$ (1), $H_{\text{DH}}^{\#}$ (2), $H_{\text{VFT}}^{\#}$ (3).

стеров 1,2-этандиола с помощью кластерной теории Диссадо–Хилла [36–41] в области низких (в окрестности температуры стеклования $T_g = 153$ К) и высоких температур (близких к $T_{\text{кип}}$).

ТЕОРИЯ ДИССАДО–ХИЛЛА

Экспериментальные данные о дисперсии диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ 1,2-этандиола обычно описываются одним из видов эмпирического уравнения Гаврильяка–Нигами [42]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty\text{HN}} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty\text{HN}}}{[1 + (i\omega\tau_{\text{HN}})^{1-\alpha_{\text{HN}}}]^{\beta_{\text{HN}}}}, \quad (2)$$

где ϵ_s – статическая диэлектрическая проницаемость, $\epsilon_{\infty\text{HN}}$ и $\epsilon_s - \epsilon_{\infty\text{HN}}$ – высокочастотный предел и амплитуда области дисперсии $\epsilon^*(\omega)$, частота ω_{HN} и время τ_{HN} релаксации связаны между собой $\omega_{\text{HN}} = 1/\tau_{\text{HN}}$, α_{HN} и β_{HN} – параметры, характеризующие распределение времен релаксации. При $\alpha_{\text{HN}} = 0$, $\beta_{\text{HN}} = 1$ уравнение Гаврильяка–Нигами (2) переходит в уравнение Дебая (Д) с $\omega_{\text{HN}} = \omega_D = 1/\tau_D$, при $\beta_{\text{HN}} = 1$, $0 \leq \alpha_{\text{HN}} = \alpha_{\text{CC}} < 1$ – в уравнение Коула–Коула (КК) с $\omega_{\text{HN}} = \omega_{\text{CC}} = 1/\tau_{\text{CC}}$, при $\alpha_{\text{HN}} = \alpha_{\text{DC}} = 0$ и $0 < \beta_{\text{HN}} = \beta_{\text{DC}} \leq 1$ – в уравнение Дэвидсона–Коула (ДК) с $\omega_{\text{HN}} = \omega_{\text{DC}} = 1/\tau_{\text{DC}}$ [32].

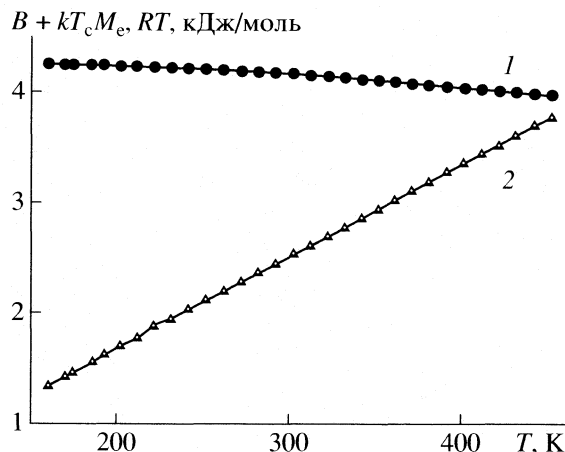


Рис. 2. Температурные зависимости энергетического барьера, преодолеваемого при обмене молекулами 1,2-этандиола между кластерами $B_{\text{DH}} + kT_c M_e$ (1) и энергии теплового движения в 1,2-этандиоле (RT) (2).

Вблизи температуры стеклования T_g в растворах 1,2-этандиола в 1,2-пропандиоле в интервале 161–186 К [29] и воде (140–298 К) [33] зависимость τ ($1/T$) описывается уравнением ФФТ (1) [30, 31]. Поэтому в данной работе дисперсия $\epsilon^*(\omega)$ 1,2-этандиола проанализирована с помощью кластерной модели Диссадо–Хилла (ДХ) [36–41] с расширением интервала температур как в сторону температуры стеклования T_g , так и температуры кипения. Рассмотрены характеристики кооперативных процессов перестройки молекулярной структуры кластеров и их средних дипольных моментов.

Как известно [36–40], за счет внутри- (ВВС) и межмолекулярных (МВС) Н-связей молекулы 1,2-этандиола в жидкой фазе выше T_g образуют трехмерные сетчатые структуры (кластеры). При каждой температуре существует распределение кластеров по форме и размерам [38], которому соответствует среднестатистический квадрат дипольного момента кластера $\langle \bar{\mu}_c^2 \rangle$.

Степень структурной упорядоченности среднего кластера [38] характеризуется параметром корреляции $0 \leq n_{\text{DH}} \leq 1$. В случае, когда n_{DH} приближается к нулю, локальная структура кластера менее упорядочена и, соответственно, уменьшается корреляция между вращениями молекул внутри кластера. При $n_{\text{DH}} = 1$ локальная структура кластера близка к идеальной кристаллической структуре, внутри кластера полная корреляция, и релаксация кластера возможна только как единого целого.

Перестройка молекулярной структуры кластеров обусловлена тремя кооперативными процессами. Первый, самый быстрый процесс связан с термически средней частотой вращения молекул

внутри кластера ζ [39]. Второй, более медленный процесс обусловлен переориентацией дипольных моментов молекул внутри кластера, когда энергия теплового движения молекул достаточна, чтобы преодолеть активационный барьер Δ . Самым медленным является процесс синхронного обмена молекулами между соседними кластерами [36–39], который рассматривается, как флуктуации обмена молекулами, корреляция между которыми характеризуется индексом $0 \leq m_{DH} \leq 1$. Такие флуктуации будут сильно скоррелированы в жидкостях с $m_{DH} = 1$, для которых молекулярное движение является гидродинамическим. В идеальном кристалле эта форма флуктуаций не может происходить и $m_{DH} = 0$. Благодаря таким процессам может происходить изменение распределения кластеров по размерам и форме [43].

В рамках релаксационной теории ДХ экспериментальные данные о дисперсии диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega)$ связаны с параметрами n_{DH} и m_{DH} уравнением [36, 37, 40]:

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_{\infty DH}}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty DH}} = \left(1 + i \frac{\omega}{\omega_{DHexp}}\right)^{n_{DH}} \times \frac{{}_2F_1[1 - n_{DH}, 1 - m_{DH}; 2 - n_{DH}; (1 + i\omega/\omega_{DHexp})^{-1}]}{{}_2F_1(1 - n_{DH}, 1 - m_{DH}; 2 - n_{DH}; 1)}, \quad (3)$$

где ${}_2F_1[\dots]$ – гауссовские гипергеометрические функции, $\epsilon_{\infty DH}$ и $(\epsilon_s - \epsilon_{\infty DH})$ – высокочастотный предел и амплитуда области дисперсии $\epsilon(\omega)$, $0 \leq n_{DH} \leq 1$, $0 \leq m_{DH} \leq 1$ – параметры внутри- и межкластерной корреляции, $\omega_{DHexp} = 1/\tau_{DHexp}$ – частота релаксации, где τ_{DHexp} – время релаксации.

В [44] показано, что параметры уравнений Гаврильяка–Нигами (2) и ДХ (3) связаны между собой следующими соотношениями $m_{DH} = 1 - \alpha_{HN}$ и $1 - n_{DH} = \beta_{HN}(1 - \alpha_{HN})$. В этом случае уравнение (3) соответствует уравнению Дебая при $n_{DH} = 0$, $m_{DH} = 1$, $\omega_{DHexp} = 1/\tau_D$; уравнению КК – при $m_{DH} = 1 - \alpha_{CC}$, $n_{DH} = \alpha_{CC}$, $\omega_{DHexp} = 1/\tau_{CC}$; уравнению ДК – при $m_{DH} = 1$, $1 - n_{DH} = \beta_{DC}$, $\omega_{DHexp} = 1/\tau_{DCexp}$. Максимум диэлектрических потерь $\epsilon''_m(\omega_m)$ наблюдается при $\omega_{DHexp} = \omega_m$ только при $n_{DH} = m_{DH}$ [44].

С другой стороны, в молекулярной теории ДХ нелинейная температурная зависимость константы скорости суммарного кооперативного процесса ω_{DHth} связана с процессами перестройки молекулярной структуры кластеров уравнением ДХ [37, 40, 41]:

$$\omega_{DHth} = v_{0DH} \exp(-\Delta/kT) \operatorname{ch}\left(\frac{B_{DH} + kT_c M_e}{kT}\right) \times \left\{1 - \frac{T_c}{T}(1 - M_e^2)\right\}, \quad (4)$$

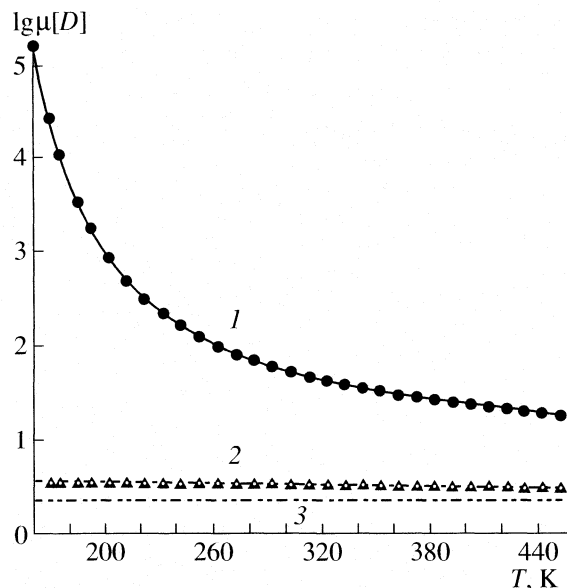


Рис. 3. Температурные зависимости среднего дипольного момента кластера 1,2-этандиола $\mu_c = \langle \bar{\mu}_c^2 \rangle^{1/2}$ (1), среднего дипольного момента молекулы 1,2-этандиола в жидкости $\mu_l = (\langle \mu_l^2 \rangle)^{1/2}$ (2) и вакуумного дипольного момента 1,2-этандиола μ_{v2} (3).

где v_{0DH} – максимальная скорость перехода через минимальный [37] средний [41] активационный барьер $\Delta = E_{DH}^{\#} + B_{DH} + kT_c M_e$ процесса диэлектрической релаксации, где $E_{DH}^{\#}$ – энергия активации процесса диэлектрической релаксации за счет теплового движения. Член $kT_c M_e$ [37, 41] учитывает межмолекулярные взаимодействия через T_c – характеристическую температуру, $2B_{DH}$ определяет среднюю энергию внутреннего поля [37]. Величина $2(B_{DH} + kT_c M_e)$ определяет высоту барьера, который преодолевается при синхронном обмене молекулами между соседними кластерами [36], $M_e = \operatorname{th}[(B_{DH} + kT_c M_e)/kT]$ – продольная компонента единичного вектора среднего дипольного момента кластера $\langle \mu_c \rangle$ [36, 37].

Величина $\langle \bar{\mu}_c^2 \rangle$ рассчитывается из амплитуды области дисперсии $\epsilon^*(\omega)$ [37] с помощью уравнения:

$$\epsilon_s - \epsilon_{\infty DH} = \left(\frac{\omega_{pDH}}{\zeta}\right)^{n_{DH}} \cos\left(\frac{n_{DH}\pi}{2}\right) \frac{N_A}{V_m} \times \langle \bar{\mu}_c^2 \rangle \frac{(1 - M_e^2)}{kT} \left\{1 - \frac{T_c}{T}(1 - M_e^2)\right\}^{-1} \frac{\Gamma(1 - n_{DH})}{m_{DH}}, \quad (5)$$

где $\Gamma(1 - n_{DH})$ – гауссовская функция, N_A – число Авогадро, V_m – молярный объем.

Термически средняя частота либраций молекул внутри кластеров (ζ) равна [36]:

$$\zeta = (kT/I_r)^{1/2}, \quad (6)$$

где I_r – момент инерции молекулы. Согласно [45, 46] величину I_r следует рассчитывать по формуле

$$\mu_v^2 I_r^{-1} = (\mu_b^2 + \mu_c^2) I_a^{-1} + (\mu_c^2 + \mu_a^2) I_b^{-1} + (\mu_a^2 + \mu_b^2) I_c^{-1}, \quad (7)$$

где μ_v , μ_a , μ_b , μ_c – дипольный момент молекулы и его проекции на главные оси инерции, I_a , I_b , I_c – главные моменты инерции молекулы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные о дисперсии $\epsilon^*(\omega)$ 1,2-этандиола в интервалах 293–423 К [16] и 243–453 К [24] описаны с помощью уравнения ДХ (3). Необходимые для расчета значения ϵ_s 1,2-этандиола получены усреднением методом наименьших квадратов данных из [16, 23, 24, 26], описываемых уравнением $\epsilon_s(T) = -23.862986 + 19.063364T^{-1}$, и их последующей экстраполяцией в область низких температур (таблица).

Так как 1,2-этандиол является жидкостью с гидродинамическим движением, то параметр $m_{DH} = 1$, и уравнение ДХ (3) соответствует уравнению Дэвидсона–Коула, которое использовано нами ранее в работе [15].

Найденные с помощью алгоритма минимизации Брента [47] времена релаксации $\tau_{DHexp} = \omega_{DHexp}^{-1}$, высокочастотные пределы $\epsilon_{\infty DH}$ области дисперсии $\epsilon^*(\omega)$ и параметры внутрикластерной корреляции n_{DH} (таблица) позволяют описывать дисперсию $\epsilon^*(\omega)$ 1,2-этандиола с погрешностями $\delta\epsilon'$ и $\delta\epsilon'' \leq 5\%$.

При 298 К найденное нами время релаксации $\tau_{DHexp} = 129$ пс близко к временам релаксации низкочастотной области дисперсии дискретных спектров $\tau_1 = 122$ [48] и 118 пс [49]. Такое совпадение обусловлено тем, что амплитуда низкочастотной области равна $A_1 = 90.7\%$ [49]. В модели ДХ это означает, что основной вклад в дисперсию вносит процесс синхронного обмена молекулами между кластерами [36, 37, 40].

При 298 К времена релаксации второй области дисперсии $\tau_2' = 14.3$ [49] и 21.4 пс [48] близки к времени структурной релаксации $\tau = 16.25$ пс [50], обусловленному изменением пространственных координат частиц. В модели Дюссато–Хилла это время релаксации характеризует процесс переориентации молекул внутри кластера [35–39].

При описании дисперсии $\epsilon^*(\omega)$ 1,2-этандиола уравнением Коула–Коула [51] должны были выполняться условия, связывающие его параметры с параметрами уравнения Дюссато–Хилла: $m_{DH} = 1 - \alpha_{CC}$, $n_{DH} = \alpha_{CC}$, $\omega_{DHexp} = \tau_{CC}^{-1}$. Однако времена релакса-

ции $\tau_{CC} = 92.4$ пс при 298 К были ниже найденных нами величин τ_{DH} в 1.5 раза, но при 328 К значение $\tau_{DH} = 48.9$ пс практически совпало с $\tau_{CC} = 48.3$ пс [51]. В то же время параметр распределения времен релаксации $\alpha_{CC} = 0.09$ – 0.05 был значительно ниже, чем $n_{DH} = 0.225$ – 0.210 . Скорее всего, эти расхождения вызваны более узким диапазоном частот (200 МГц – 20 ГГц) [51] по сравнению с анализируемым нами.

В отличие от работ [16, 24], в которых соответствующие уравнению ДХ (3) величины $n_{DH} = 1 - \beta_{DC} = 0.3$ в [24] и $n_{DH} = 0.2$ в [16] не зависели от температуры, найденные нами значения n_{DH} уменьшались в тех же пределах 0.287–0.191 в интервале 243–453 К [15].

Известно, что чистый этиленгликоль легко кристаллизуется и не может быть изучен вблизи температуры стеклования T_g [29, 33]. Поэтому для расширения интервала в область низких температур мы воспользовались результатами исследования ДР-спектров растворов 1,2-этандиола в 1,2-пропандиоле [29] и в воде [33]. В [29] приведены параметры уравнения ФФТ(1) $A_{VFT1} = 1.3 \times 10^{-15}$, $B_{VFT1} = 1741$ К и $T_{0VFT1} = 109$ К для экстраполированных к чистому 1,2-этандиолу времен релаксации τ_{VFT1} в интервале температур 161–186 К.

В [33] приведены параметры уравнения ФФТ, описывающего температурные зависимости времен релаксации растворов, содержащих $w_{ED} = 0.6$, 0.7 и 0.8 мас. долей 1,2-этандиола в воде, в интервале 140.5–298 К для диапазона частот от 0.1 МГц до 30 ГГц. Времена релаксации τ_{VFT} чистого 1,2-этандиола находятся экстраполяцией концентрационной зависимости к $w_{ED} = 1.0$ для каждой температуры с помощью линейной зависимости $\tau_{lin}(w_{ED}) = a + bw_{ED}$ и полинома $\tau_{pol}(w_{ED}) = b_0 + b_1w_{ED} + b_2w_{ED}^2 + b_3w_{ED}^3$. В результате объединения полученных нами $\tau_{DHexp} = \tau_{DCexp}$ и времен релаксации τ_{VFT} [29] с величинами или $\tau_{lin}(w_{ED} = 1.0)$, или $\tau_{pol}(w_{ED} = 1.0)$ [33] нами получены 42 значения экспериментальных времен релаксации $\tau_e(T)$ для интервала температур от 161 до 453 К. В первом случае они описываются полиномом шестой степени со значениями $\tau_{pol}(w_{ED} = 1.0)$ [33]. Отличие экстраполированных полиномом времен релаксации $\tau_{pol}(w_{ED} = 1.0)$ [33] от рассчитанных $\tau_{pol}(1/T)$ достигало 100%. Поэтому нами выбраны времена релаксации $\tau_{lin}(w_{ED} = 1.0)$, для которых различие между $\tau_{lin}(w_{ED} = 1.0)$ и $\tau_{epol}(1/T)$ не превышало 15%. Отобранные для расчетов величины τ_{DHexp} , τ_{VFT1} и $\tau_{lin}(w_{ED} = 1.0)$ (таблица) описываются новым полиномом:

$$\tau_{DHC}(1/T) = -30.3023 - 0.47492/T + 2.31491/T^2 - 0.81186/T^3 + 0.12598/T^4 - 0.00525/T^5$$

Статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_s , $\epsilon_{\infty\text{DH}}$, $\epsilon_s - \epsilon_{\infty\text{DH}}$, параметр внутрикластерной корреляции n_{DH} , времена релаксации $\tau_{\text{DHexp}} = 1/\omega_p$, τ_{DHmid} , τ_{VFT} , кажущаяся энергия активации $U_{\text{DHexp}}^\#$, $U_{\text{VFT}}^\#$, z_{HB} 1,2-этандиола

T, K	ϵ_s	$\epsilon_{\infty\text{DH}}$	$\epsilon_s - \epsilon_{\infty\text{DH}}$	n_{DH}	$\tau_{\text{DHexp}}, \text{c}$	$\tau_{\text{DHmid}}, \text{c}$	$\tau_{\text{VFT}}, \text{c}$	$U_{\text{DHexp}}^\#, \text{кДж/моль}$	$U_{\text{VFT}}^\#, \text{кДж/моль}$	z_{HB}
161	94.54*	4.20*	89.66*	0.491*	1.736*	1.794	2.958	43.91	41.37	5.77
170	88.27*	4.13*	83.54*	0.459*	1.24×10^{-2} *	1.20×10^{-1}	1.09×10^{-2}	39.15	35.77	4.90
175	85.07*	4.06*	77.45*	0.426*	1.43×10^{-3} *	1.34×10^{-3}	1.08×10^{-3}	37.03	33.45	4.40
186	78.63*	4.03*	74.11*	0.407*	3.04×10^{-5} *	2.94×10^{-5}	2.30×10^{-5}	33.13	29.60	3.72
193	74.83*	3.98*	70.41*	0.387*	4.31×10^{-6} *	4.32×10^{-6}	3.51×10^{-6}	31.10	27.72	3.32
203	69.98*	3.93*	65.66*	0.360*	4.78×10^{-7} *	5.00×10^{-7}	4.37×10^{-7}	28.77	25.63	2.86
213	65.57*	3.88*	61.36*	0.336*	8.48×10^{-8} *	9.10×10^{-8}	8.52×10^{-8}	26.90	24.00	2.48
223	61.56*	3.84*	57.44*	0.315*	2.13×10^{-8} *	2.31×10^{-8}	2.28×10^{-8}	25.40	22.68	2.19
233	57.90*	3.80*	53.87*	0.29*	6.88×10^{-9} *	7.49×10^{-9}	7.73×10^{-8}	24.15	21.60	1.95
243	54.50*	3.70	50.40	0.287	2.77×10^{-9} *	2.94×10^{-9}	3.12×10^{-9}	23.15	20.69	1.76
253	51.40	3.69	47.91	0.263	1.18×10^{-9}	13.4×10^{-9}	1.44×10^{-9}	22.13	19.92	1.60
263	48.50	3.68	44.82	0.243	6.34×10^{-10}	6.82×10^{-10}	7.44×10^{-10}	21.46	19.26	1.48
273	45.90*	3.67	41.74	0.240	3.85×10^{-10}	3.82×10^{-10}	4.18×10^{-10}	20.98	18.68	1.38
283	43.47*	3.66	39.51	0.230	2.45×10^{-10}	2.31×10^{-10}	2.52×10^{-10}	20.52	18.17	1.30
293	41.20	3.65	37.55	0.225	1.65×10^{-10}	1.48×10^{-10}	1.62×10^{-10}	20.12	17.73	1.24
303	39.03*	3.63	35.67	0.220	1.15×10^{-10}	1.00×10^{-10}	1.09×10^{-10}	19.74	17.33	1.19
313	37.10	3.60	33.50	0.213	8.08×10^{-11}	7.09×10^{-11}	7.60×10^{-11}	19.32	16.97	1.15
323	35.28	3.57	31.71	0.210	5.67×10^{-11}	5.19×10^{-11}	5.51×10^{-11}	18.84	16.65	1.11
333	33.50	3.54	29.88	0.206	4.28×10^{-11}	3.92×10^{-11}	4.12×10^{-11}	18.51	16.36	1.09
343	31.80	3.51	28.29	0.204	3.23×10^{-11}	3.05×10^{-11}	3.16×10^{-11}	18.12	16.09	1.07
353	30.20	3.48	26.72	0.202	2.53×10^{-11}	2.42×10^{-11}	2.48×10^{-11}	17.80	15.85	1.05
363	28.63*	3.46	24.94	0.200	2.04×10^{-11}	1.96×10^{-11}	1.99×10^{-11}	17.52	15.63	1.04
373	27.40	3.44	24.03	0.199	1.66×10^{-11}	1.62×10^{-11}	1.62×10^{-11}	17.25	15.42	1.03
383	25.90*	3.42	22.88	0.198	1.38×10^{-11}	1.35×10^{-11}	1.34×10^{-11}	17.01	15.24	1.02
393	24.80	3.41	21.39	0.197	1.18×10^{-11}	1.15×10^{-11}	1.12×10^{-11}	16.81	15.06	1.01
403	23.55	3.40	20.15	0.196	9.84×10^{-12}	9.86×10^{-12}	9.55×10^{-12}	16.53	14.90	1.00
413	22.50*	3.39	19.01	0.195	8.23×10^{-12}	8.56×10^{-12}	8.20×10^{-12}	16.22	14.74	1.00
423	21.50	3.38	18.22	0.194	7.15×10^{-12}	7.50×10^{-12}	7.12×10^{-12}	16.02	14.60	1.00
433	20.30*	3.37	16.96	0.193	5.97×10^{-12}	6.63×10^{-12}	6.23×10^{-12}	15.65	14.47	0.99
443	19.15*	3.36	15.79	0.192	5.21×10^{-12}	5.91×10^{-12}	5.50×10^{-12}	15.41	14.35	0.99
453	18.21*	3.35	14.86	0.191	4.95×10^{-12}	5.30×10^{-12}	4.90×10^{-12}	15.48	14.23	0.99

Примечание. Звездочкой отмечены экстраполированные значения.

с погрешностью, не превышающей 10%. Этот полином использовался далее для выбора характеристической температуры T_c в уравнениях ДХ (4), (5).

Как отмечали Диссато и Хилл [36–39], температура T_c соответствует температуре фазового перехода. Для 1,2-этандиола ее следует выбирать равной температуре перехода $T_{\text{gpol}} = 155.00 \text{ K}$ из жидкого в стеклообразное состояние, при которой время релаксации $\tau_g = \tau_{\text{DHc}}(1/T) = 100 \text{ c}$ [29, 52, 53]. Если описать нелинейную температурную зависи-

мость времени релаксации уравнением ФФТ(1): $\ln \tau_{\text{VFT}}(1/T) = -29.819 + 1256.928/(T - 120.328)$, то величине $\tau_g = \tau_{\text{VFT}}$ будет соответствовать температура $T_{\text{gVFT}} = T_0 + B/(\lg(100) - A) = 156.84 \text{ K}$. Оба значения T_{gpol} и T_{gVFT} выше температур стеклования растворов 1,2-этандиола в 1,2-пропандиоле $T_{\text{gpolA}} = 153 \text{ K}$ [29] и в воде $T_g = 137.8\text{--}144.2 \text{ K}$ [33].

Чтобы проверить, как рассчитанное по уравнению ДХ (4) соотношение $\tau_{\text{DHth}} = 1/\omega_{\text{pDHth}}$ описы-

вает время релаксации τ_{DHexp} , необходимо выбрать параметр B_{DH} .

Как и в работе [36], предположим, что величина B_{DH} не меняется при фазовом переходе, т.е. не зависит от температуры. Для ее определения рассчитаны кажущиеся энтальпии активации, соответствующие экспериментальным данным ($H_{\text{DHexp}}^{\#}$) и модели Диссадо–Хилла ($H_{\text{DHth}}^{\#}$):

$$H_{\text{DHexp}}^{\#} = k[d(\ln \tau_{\text{DHexp}})/d(1/T)], \quad (8)$$

$$H_{\text{DHexp}}^{\#} = H_{\text{DHth}}^{\#} + (1 - M_e) \times \\ \times \left[B_{\text{DH}} + kT_c M_e + k \frac{T_c dM_e}{Td(1/T)} \right] + \\ + k \frac{T_c(1 - M_e^2) - 2M_e T_c dM_e / (Td(1/T))}{1 - T_c(1 - M_e^2)/T}, \quad (9)$$

где $H_{\text{DHth}}^{\#} = E_{\text{DH}}^{\#} + \frac{dE_{\text{DH}}^{\#}}{d(1/T)}$. Значение B_{DH} выбирается таким образом, чтобы во всем интервале температур различия $|H_{\text{DHexp}}^{\#} - H_{\text{DHth}}^{\#}| \leq 0.30$ кДж/моль (рис. 1). В этом случае $B_{\text{DH}} = 2.964$ кДж/моль для $T_{\text{gpol}} = 155.00$ К, $B_{\text{DH}} = 2.869$ кДж/моль для $T_{\text{gVFT}} = 156.84$ К и $B_{\text{DH}} = 2.926$ кДж/моль для $T_{\text{gpolA}} = 153$ К [29], т.е. значение B_{DH} слабо зависит от выбора величины T_g .

Результаты расчетов $H_{\text{DHexp}}^{\#}$ и $H_{\text{DHth}}^{\#}$ для выбранных значений $T_c = T_{\text{gpol}} = 155.0$ К и $B_{\text{DH}} = 2.964$ кДж/моль приведены на рис. 1. В пределах ± 0.3 кДж/моль их значения совпадают во всем интервале температур. В то же время величины $H_{\text{DHexp}}^{\#}$ для 1,2-этандиола в интервалах 293–343 и 343–423 К близки к энтальпиям активации низкочастотной области дисперсии 28 и 20 кДж/моль, соответствующих двум линейным участкам зависимости $\lg \tau_1(1/T)$ [16].

Энтальпия активации, рассчитанная по формуле $H_{\text{VFT}}^{\#} = kBT^2/(T - T_0)^2 = 1256.928kT^2/(T - 120.328)^2$, не описывает температурную зависимость $H_{\text{DHexp}}^{\#}$ (рис. 1). Различие между величинами $H_{\text{DHexp}}^{\#}$ и $H_{\text{DHth}}^{\#}$ с повышением температуры уменьшается от 35 до 2.8 кДж/моль. При температурах выше 393 К энтальпии активации $H_{\text{DHexp}}^{\#}$ и $H_{\text{DHth}}^{\#}$ практически выходят на плато и в пределах погрешности эксперимента остаются постоянными $22.4 \pm \pm 0.3$ кДж/моль, т.е. выполняется уравнение Аррениуса. Это предельное значение близко к эн-

тальпии разрыва Н-связей $H_{\text{HB}} = 23$ кДж/моль в одноатомных спиртах [54].

При низких температурах высота барьера $B_{\text{DH}} + kT_c M_e$ (рис. 2), который преодолевается при флуктуационном процессе синхронного обмена молекулами между кластерами 1,2-этандиола, в три раза выше энергии теплового движения RT . С ростом температуры различие между ними уменьшается. При 443 и 453 К энергии $B_{\text{DH}} + kT_c M_e$ и RT практически совпадают. Это означает, что энергия теплового движения достаточна, чтобы нарушить кооперативность процесса обмена молекулами между кластерами, и поэтому наблюдается аррениусовское поведение энтальпий активации $H_{\text{DHexp}}^{\#}$ и $H_{\text{DHth}}^{\#}$. Однако кооперативность процессов переориентации молекул внутри кластеров еще сохраняется, так как параметр $n_{\text{DH}} = 0.197\text{--}0.191$, т.е. больше 0. Поэтому отмеченная выше близость величин энтальпий $H_{\text{DHexp}}^{\#}$ и H_{HB} указывает, вероятно, на то, что для данного процесса можно считать достаточным разрыв одной Н-связи.

Предположим, что число разорванных Н-связей, необходимых для переориентации молекул внутри кластеров, равно $z_{\text{H}} = H_{\text{DHexp}}^{\#}/22.4$ кДж/моль (таблица), тогда по мере приближения к температуре стеклования T_g оно возрастает практически до шести (5.77).

Для решения поставленной выше задачи: проверить, как теория Диссадо–Хилла описывает температурную зависимость времени релаксации $\tau_{\text{DHth}} = 1/\omega_{\text{DHth}}$ с помощью уравнения ДХ (4), – надо было, кроме параметров B_{DH} и T_c , определить частоту (ν_{0DH}) и энергию ($U_{\text{DHth}}^{\#}$) активации процесса диэлектрической релаксации.

В отличие от уравнения ФФТ (1) для $U_{\text{VFT}}^{\#}$ теория ДХ не задает температурную зависимость энергии активации $\Delta = U_{\text{DHth}}^{\#}$ аналитически. Но если уравнение ДХ (4) переписать в виде

$$\tau_{\text{DHth}} = 1/\omega_{\text{DHth}} = \tau_{\text{0DH}} \exp(U_{\text{DHth}}^{\#}/kT)/f(T), \quad (10)$$

где $\tau_{\text{0DH}} = 1/\omega_{\text{0DH}}$,

$$f(T) = \text{ch}\left(\frac{B_{\text{DH}} + kT_c M_e}{kT}\right) \left\{ 1 - \frac{T_c(1 - M_e^2)}{T} \right\}, \quad (11)$$

$$U_{\text{DHth}}^{\#} = \Delta = E_{\text{DHth}}^{\#} + B_{\text{DH}} + kT_c M_e, \quad (12)$$

то уравнение ФФТ (1) можно использовать как первое приближение.

Полагая $\tau_{\text{0DH}} = \tau_{\text{0VFT}}$ в уравнении ДХ (10), энергию активации $U_{\text{DHexp}}^{\#}$ можно рассчитать в первом

приближении с помощью выражения $U_{\text{DHexp}}^{\#} = kT\{\ln[f(T)\tau_{\text{DHexp}}] - \ln\tau_{0\text{DH}}\}$. Тогда энергия активации $E_{\text{DHexp}}^{\#}$ будет равна, согласно (12), $E_{\text{DHexp}}^{\#} = U_{\text{DHexp}}^{\#} - B_{\text{DH}} - kT_c M_e$. Затем величина $E_{\text{DHexp}}^{\#}$ уточнялась с помощью полинома более высокой четвертой степени, чем $U_{\text{VFT}}^{\#}$ в уравнении ФФТ (1), $E_{\text{Dnth}}^{\#} = ax + bx^2 + cx^3 + dx^4 = 0.6709x + 0.8166x^2 - 0.2084x^3 + 0.0161x^4$, где $x = T/(T - T_0)$ и $T_0 = 120.33$ К. Проведенные расчеты показали, что различие между $E_{\text{DHexp}}^{\#}$ и $E_{\text{Dnth}}^{\#}$ не превышало 4%. Соответственно мало отличались $E_{\text{DHexp}}^{\#}$ и $U_{\text{Dnth}}^{\#} = E_{\text{Dnth}}^{\#} + B_{\text{DH}} + kT_c M_e$, но были выше $U_{\text{VFT}}^{\#}$ (таблица). После усреднения рассчитанных при каждой температуре величин $\ln\tau_{0\text{DHi}} = \ln[f(T_i)\tau_{\text{DHexp}}] - U_{\text{thi}}^{\#}/kT_i$ находили среднее значение $\tau_{0\text{DHmid}} = \exp[\sum_{i=1}^k \ln\tau_{0\text{DHi}}/k]$, где k – общее число температур эксперимента. Найденное значение $\tau_{0\text{DHmid}} = 1.122 \times 10^{-13}$ с практически совпало с $\tau_{0\text{VFT}} = 1.121 \times 10^{-13}$ с. Затем определяли средние τ_{DHmid} из уравнения $\tau_{\text{DHmid}} = \tau_{0\text{DHmid}} \exp[(E_{\text{th}}^{\#} + B_{\text{DH}} + kT_c M_e)/kT]/f(T)$. Сравнение времен релаксации показало, что различие между τ_{DHexp} и τ_{DHmid} не превышало 14%, в то время как отличия между τ_{DHexp} и τ_{VFT} достигали 25% (таблица), т.е. уравнения ДХ (10), (11) точнее описывают температурную зависимость τ_{DHexp} , чем уравнение ФФТ (1).

Как отмечалось выше, теория ДХ позволяет проследить, как изменяется средний квадрат дипольного момента кластера $\langle \mu_c^2 \rangle$, рассчитанный по уравнению (5). В интервале температур 161–453 К ранее были определены с помощью полиномов величины $\tau_{\text{DHexp}}(1/T)$ и $\epsilon_s(1/T)$.

Для расширения интервала 243–453 К в сторону низких температур до 161 К амплитуды области дисперсии $\epsilon_s - \epsilon_{\infty\text{DH}}$ и параметры внутрикластерной корреляции $n_{\text{DH}}(T)$ были определены экстраполяцией полиномов $\epsilon_s - \epsilon_{\infty\text{DH}} = -35.70195 + 27.61115/T - 2.68884/T^2 + 0.26143/T^3$ и $n_{\text{DH}}(T) = 1.6104335 - 0.010771T + 2.75 \times 10^{-5}T^2$ (таблица). Для определения молярного объема V_m использовали данные о плотности в интервале 263–353 К [26, 28], которые описывались уравнением $\rho(T) = 1.2947243 - 0.0005479T + 2 \times 10^{-7}T^2$ и затем экстраполировались до 161 и 453 К.

Необходимая для расчетов $\bar{\mu}_c$ частота либраций осей молекул ζ [37] внутри кластеров 1,2-этандиола оценивалась с помощью уравнения (6). Длины связей и углы между ними для молекулы 1,2-этандиола выбирались с помощью программы Chem. 3D по умолчанию таким образом, что-

бы главные моменты инерции $I_a = 33.32$, $I_b = 91.44$, $I_c = 111.06$ а.е.м. · Å² для *gash*-конформации были близки к данным работы [55].

Дипольные моменты связей $\mu_{\text{CC}} = 0$, $\mu_{\text{CO}} = 0.7$, $\mu_{\text{OH}} = 1.5$, $\mu_{\text{CH}} = 0.4$ D взяты из работы [56]. По ним рассчитаны проекции $\mu_a = 2.20$, $\mu_d = -0.45$, $\mu_c = 0.45$ D и дипольный момент молекулы в вакууме $\mu_v = 2.29$ D, который совпал с величиной $\mu_{v1} = 2.28$ D для дейтерированного 1,2-этандиола [55]. Он также был близок к $\mu_{v2} = 2.25$ D, определенному методом Штарка [57].

Средний момент инерции молекулы $I_r = 40.91$ а.е.м. · Å² рассчитан по формуле (10) с использованием приведенных выше величин μ_a , μ_d , μ_c , μ_v , I_a , I_d , I_c . Расчет средней частоты либраций осей молекул ζ проводился затем по формуле (9). Величина ζ для 1,2-этандиола возрастала от 1.8×10^{12} до 3.03×10^{12} Гц с повышением температуры от 161 до 453 К по мере разрушения структуры кластера. Соответствующие им времена релаксации $\tau_{\zeta} = 1/\zeta$ уменьшались от 0.55 до 0.33 пс. При 298 К величина $\tau_{\zeta} = 0.41$ пс была на порядок ниже времен релаксации третьей области дисперсии $\tau_3 = 1.82$ [49] и 2.88 пс [48], которые, по мнению авторов, обусловлены переориентациями свободных О–Н-групп, не участвующих в образовании Н-связей [49] трехмерной пространственной сетки ЭД. Представление дисперсии в виде трех неперекрывающихся областей позволяет разделить влияние концевых групп, связанное с релаксацией сетки Н-связей, от процессов внутримолекулярной дипольной релаксации, вызванной переориентацией цепочечных сегментов [49].

Рассчитанный средний дипольный момент кластера $\mu_c = \langle \bar{\mu}_c^2 \rangle^{1/2}$ для 1,2-этандиола (8) изменялся от 162 910 до 18.1 D в интервале 161–453 К (рис. 3). К сожалению, теория ДХ не позволяет определить молекулярную структуру кластеров, число молекул и взаимную ориентацию дипольных моментов молекул внутри кластера, а также какие ВМС и МВС образуются. Величина μ_c кластера больше дипольного момента молекулы в вакууме μ_{v2} в 72 405 раза при 161 К и в 8.0 раз при 453 К.

В теории Онзагера–Кирквуда–Фрелиха [58] можно рассчитать среднестатистический квадрат дипольного момента молекулы в жидкости $\langle \mu_1^2 \rangle$ по уравнению

$$\langle \mu_1^2 \rangle = \frac{9V_m kT (\epsilon_s - \epsilon_{\infty d}) (2\epsilon_s + \epsilon_{\infty d})}{4\pi N_A \epsilon_s (\epsilon_{\infty d} + 2)^2}, \quad (13)$$

где N_A – число Авогадро.

Диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{\infty d}$, обусловленная деформационной поляризацией, рассчитывается по уравнению Клаузиуса–Мосотти:

$$\varepsilon_{\infty d} = \frac{V_M + 2P_{\infty}}{V_M - P_{\infty}}, \quad (14)$$

где деформационная поляризация $P_{\infty} = 17.54$ см³/моль [15, 59].

Средний дипольный момент молекулы 1,2-этандиола в жидкости $\mu_1 = (\langle \mu_1^2 \rangle)^{1/2}$ с ростом температуры должен стремиться к μ_{v2} , что соответствует хаотическому взаимному расположению молекул. В действительности он уменьшается от 3.50 при 161 К до 3.0 D при 453 К, т.е. намного выше μ_{v2} (рис. 3). Отношение μ_c/μ_1 равно 46520 при 161 К и 6.05 при 453 К. Таким образом, величины μ_c и μ_1 подтверждают, что упорядоченная ориентация дипольных моментов молекул при 453 К 1,2-этандиола в кластерах не полностью разрушена.

При изменении температуры от 161 до 453 К кажущаяся энтальпия активации уменьшается от $H_{\text{ДНexp}}^{\#} = 129.19$ кДж/моль до $H_{\text{ДНexp}}^{\#} = 22.18$ кДж/моль (рис. 1). При 303 К величина $H_{\text{ДНexp}}^{\#} = 26.6$ кДж/моль 1,2-этандиола близка к энтальпии активации низкочастотной области дисперсии $\varepsilon^*(\omega)$ 1,2-этандиола [16] (28 кДж/моль), рассчитанной по уравнению Эйринга и обусловленной кооперативной релаксацией.

С ростом температуры МВС разрываются, появляются кластеры, включающие небольшое число молекул, а также молекулы, имеющие одну Н-связь и потому способные свободно вращаться. Энтальпия активации $H_{\text{ДНexp}}^{\#}$ для этих кинетических единиц сравнительно низка. Экспериментально наблюдается некий суммарный процесс, включающий как перераспределение связей, так и вращения групп ОН.

Таким образом, впервые описана одним уравнением температурная зависимость времени релаксации 1,2-этандиола в интервале от 161 К до 453 К. Расширены рамки применения релаксационной теории ДХ. Критическая температура T_c выбрана равной T_g стеклования. Определена степень структурной упорядоченности среднего кластера $n_{\text{ДН}}$ 1,2-этандиола, которая уменьшается от 0.491 до 0.191 с повышением температуры от 161 до 453 К. В этом же интервале (161–453 К) средний дипольный момент $\bar{\mu}_c$ кластеров 1,2-этандиола убывает с ростом температуры от 162 910 до 18.08 D. Наименьшее число молекул 1,2-этандиола в кластере оценено как отношение $\bar{\mu}_c/\mu_v$, равное 8.08 при 453 К, что свидетельствует в пользу существования пространственной структуры вблизи температуры кипения. С понижением температуры до 161 К отношения $\bar{\mu}_c/\mu_v$ возросли до 72 405 вблизи температуры стеклования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журавлев В.И. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 1. С. 225.
2. Журавлев В.И., Усачева Т.М., Лифанова Н.В. // Там же. 1997. Т. 71. № 11. С. 1975.
3. Журавлев В.И., Гринёва О.В., Лифанова Н.В., Усачева Т.М. // Там же. 1997. Т. 71. № 12. С. 2268.
4. Журавлев В.И., Усачева Т.М., Лифанова Н.В. // Там же. 1998. Т. 72. № 1. С. 132.
5. Журавлев В.И., Усачева Т.М., Лифанова Н.В. // Там же. 1998. Т. 72. № 4. С. 637.
6. Лифанова Н.В., Усачева Т.М., Бахилина Н.В., Журавлев В.И. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1998. Т. 37. № 1. С. 33.
7. Усачева Т.М., Журавлев В.И., Лифанова Н.В. // Хим. физика. 1998. Т. 17. № 7. С. 115.
8. Лифанова Н.В., Усачева Т.М., Журавлев В.И. и др. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 7. С. 1261.
9. Лифанова Н.В., Усачева Т.М., Журавлев В.И., Матвеев В.К. // Там же. 2003. Т. 77. № 3. С. 541.
10. Журавлев В.И., Лифанова Н.В., Усачева Т.М., Выдрина Е.П. // Там же. 2008. Т. 81. В печати.
11. Журавлев В.И., Лифанова Н.В., Усачева Т.М., Выдрина Е.П. // Там же. 2008. Т. 81. В печати.
12. Журавлев В.И., Лифанова Н.В., Усачева Т.М., Выдрина Е.П. // Там же. 2008. Т. 81. В печати.
13. Журавлев В.И., Усачева Т.М., Лифанова Н.В. // Там же. 1997. Т. 71. № 11. С. 1982.
14. Усачева Т.М., Лифанова Н.В., Журавлев В.И. и др. // Там же. 2001. Т. 75. № 7. С. 1256.
15. Лифанова Н.В., Усачева Т.М., Журавлев В.И. // Там же. 2008. Т. 81. № 5. С. 943.
16. Левин В.В., Подловченко Т.Л. // Физика и физико-химия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1973. Вып. 2.
17. Broit P.C., Magat M., Reinisch L. // Kolloid. Z. 1953. B. 134. S. 101.
18. Boulett M. // Compt. Rend. Acad. Sci. 1958. V. 246. P. 2364.
19. Tourky A.R., Rizk H.A., Elanwar J.M. // Z. phys. Chem. 1962. B. 31. S. 161.
20. Koizumi N. // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. P. 625.
21. Jamamura H., Negita H., Kikuchi N. // J. Science Hiroshima Univ. 1953. A17. P. 263.
22. Rao V.M. // J. Science and Ind. Res. 1962. B 21. P. 523.
23. Koizumi N., Hanai T. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 1496.
24. Vicq G., Bottreau A.M., Fornies-Marquina J.M. // J. Mol. Liquids. 1988. V. 38. P. 233.
25. Akerlof G. // J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 4130.
26. Marchetti A., Preti C., Tagliarucchi M. // J. Chem. Eng. Data. 1991. V. 36. P. 365.
27. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические параметры чистых жидкостей. М.: Изд-во МАИ, 1999. С. 569.
28. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Л.: Химия, 1988.
29. Angell C.A., Smith D.L. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 3845.
30. Vogel H. // Phys. Z. 1921. B. 22. S. 645.

31. *Fulcher G.S.* // J. Am. Ceram. Soc. 1925. V. 77. P. 3701.
32. *Davidson D.V., Cole R.H.* // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. № 12. P. 1484.
33. *Sudo S., Shinyashiki N., Yagihara S.* // J. Mol. Liquids. 2001. V. 90. P. 113.
34. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
35. *Бартенева Г.М., Бартенева А.Г.* Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
36. *Dissado L.A., Hill R.M.* // Nature. 1979. V. 279. P. 685.
37. *Dissado L.A., Hill R.M.* // Philos. Mag. Part B. 1980. V. 41. P. 625.
38. *Dissado L.A.* // Chem. Physics. 1984. V. 91. № 2. P. 183.
39. *Dissado L.A., Hill R.M.* // Ibid. 1982. P. II. V. 78. P. 81.
40. *Forsman H.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1986. P. II. V. 82. P. 857.
41. *Dissado L.A., Hill R.M.* // Proc. R. Soc. Lond. A. 1983. V. 390. P. 131.
42. *Havriliak S., Jr., Negami S.* // Polymer. 1967. V. 8. P. 161.
43. *Tamarit J.L., Perez-Jubindo M.A., Fuente M.R.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 5469.
44. *Hill R.M.* // Phys. status solidi b. 1981. V. 103. P. 319.
45. *Reid C.J., Evans M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. P. II. 1980. V. 76. № 1–3. P. 286.
46. *Reid C.J., Evans M.W.* // Mol. Phys. 1980. V. 40. P. 1357.
47. Справочник по специальным функциям / Под ред. М.А. Абрамовича, И. Стиган. М.: Наука, 1979. С. 370.
48. *Sato T., Buchner R.* // J. Phys. Chem. 2004. V. A 108. P. 5007.
49. *Schrödle S., Buchner R., Kunz W.* // Ibid. 2004. V. B 108. P. 6281.
50. *Каюмова Д.Б., Сырников Ю.П., Пенкина Н.В., Родникова М.Н.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 10. С. 1839.
51. *Sengwa R.J.* // J. Mol. Liq. 2003. V. 108. № 1–3. P. 47.
52. *Stickel F., Fisher E., Richert R.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 15. P. 6251.
53. *Angell C.A.* // J. Res. Natl. Inst. Technol. 1997. V. 102. P. 171.
54. *Шахназаров М.И.* Введение в современную теорию растворов. М.: Высш. школа, 1976.
55. *Caminati L., Corbelli G.* // J. Mol. Spectrosc. 1981. V. 90. P. 572.
56. *Smyth C.P.* Dielectric Behavior and Structure. N.Y.: McGraw-Hill, 1955. P. 92.
57. Справочник по дипольным моментам / Под ред. О.А. Осипова, И. Минкина, А.Д. Гарновского. М.: Высш. школа, 1971.
58. *Фрелих Г.* Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 252 с.
59. *Левин В.В.* // Физика и физикохимия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1972. Вып. 1. С. 176.

ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ – ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 278–323 К ПРИ $p = 0.1$ МПа

© 2008 г. Г. И. Егоров, Д. М. Макаров

Российская академия наук, Институт химии растворов, Иваново

E-mail: gie@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 30.05.2007 г.

Измерены плотности бинарной смеси этиленгликоль – диметилсульфоксид в интервале температур 278–323.15 К при атмосферном давлении с использованием вибрационного плотномера. Рассчитаны избыточные мольные объемы, кажущиеся мольные объемы, парциальные мольные объемы компонентов смеси, коэффициенты объемного термического расширения, парциальные мольные коэффициенты объемного расширения. Избыточные мольные объемы описаны уравнением Редлиха–Кистера, парциальные мольные объемы рассчитаны двумя способами. На зависимости плотность – состав обнаружен слабый максимум, который нивелируется с ростом температуры. Установлено, что величины избыточных мольных объемов отрицательны, и с ростом температуры отклонение от идеальности увеличивается.

Объемные свойства жидких бинарных смесей включают в себя сумму всех взаимодействий в конденсированной фазе между молекулами растворителя – растворитель, растворитель – растворенное вещество, растворенное вещество – растворенное вещество и все различия в упаковке компонентов, участвующих в образовании смеси. Без знания объемных свойств, в частности плотностей, коэффициентов объемного термического расширения, невозможно спроектировать технологические процессы, протекающие в данных системах. Кроме того, знание объемных свойств смешанных растворителей позволяет проверить молекулярные теории, модели межчастичных взаимодействий в растворе, расширить наше представление о процессах в жидкой системе между компонентами разной природы.

Имеющаяся развитая сетка водородных связей у отдельных растворителей определяет особенности физико-химических свойств не только этих индивидуальных жидкостей, но и их смесей. Имеющаяся пространственная сетка приводит к тому, что такие растворители, как и смеси на их основе, имеют относительно большой свободный объем, небольшие по величине коэффициенты изотермической сжимаемости и объемного термического расширения и высокую вязкость, сильно зависящую от температуры. Этиленгликоль (ЭГ) имеет водоподобную разветвленную сетку Н-связей [1–8], но в отличие от воды в ЭГ образуются как межмолекулярные, так и внутримолекулярные водородные связи. Наличие внутримолекулярной Н-связи в молекуле ЭГ приводит к тому, что число водородных связей в жидком состоянии, при-

ходящихся на одну молекулу, меньше четырех [3, 4], т.е. даже возможная тетраэдрическая структура *a priori* “дефектна”.

Диметилсульфоксид (ДМСО), не обладающий трехмерной сеткой [9], но у которого все-таки можно предполагать слабую Н-связь, склонен к самоассоциации [10]. Диметилсульфоксид имеет по сравнению с ЭГ более высокую температуру замерзания ($T_{\text{зам}} = 291.60$ К) [11], которая находится в интервале температур нашего исследования (температура замерзания ЭГ равна 260.55 К [11]). Кроме того, молекула ДМСО, имея в своем составе две гидрофобные CH_3 -группы, способна проявить в данной системе сольвофобные эффекты [12–14], т.е. приводить к усилению взаимодействия между молекулами растворителя в своей сольватной оболочке.

Сведения о термодинамических и физико-химических свойствах бинарной системы ЭГ–ДМСО нами в литературе не обнаружены, хотя индивидуальные растворители и бинарные системы на их основе изучены достаточно хорошо [15–21]. Данная работа продолжает наши исследования объемных свойств бинарных, с различной природой взаимодействия, систем в зависимости от состава, температуры и давления [22–27].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этиленгликоль марки “ч.” и ДМСО марки “х.ч.” очищали по методикам [28, 29] и хранили под вакуумом. Содержание воды в перегнанных растворителях не превышало 0.02 мас. %. Смеси готовили гравиметрическим способом, их приго-

товление и измерение плотностей осуществляли без контакта раствора с атмосферным воздухом.

Измерения плотностей индивидуальных растворов и их смесей проводили с помощью вибрационного плотномера Anton Paar DMA-4500. Перед каждым экспериментом плотномер калибровали бидистиллированной водой и сухим воздухом. Исследования проводили только со свежеприготовленными растворами при атмосферном давлении ($p = 0.101$ МПа) в интервале температур 278–323.15 К (при 278.15, 288.15, 298.15, 308.15, 323.15) и при 26 составах. Погрешность в приготовлении раствора не превышала 2×10^{-5} мол. доли, погрешность измерения температуры – 0.01 К, воспроизводимость измерения плотности оставляла 1×10^{-5} г/см³.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измеренные плотности смеси этиленгликоль – диметилсульфоксид, а также рассчитанные избыточные мольные объемы, коэффициенты объемного термического расширения смеси, кажущиеся мольные объемы и парциальные мольные объемы ЭГ и ДМСО в смеси приведены в табл. 1.

Избыточные мольные объемы V_m^E , определяемые по выражению

$$V_m^E = V_m - x_1 V_1^0 - x_2 V_2^0, \quad (1)$$

где V_m – мольный объем смеси, x_1 и x_2 – мольные доли компонентов, индекс 1 (ЭГ), индекс 2 (ДМСО) и V_1^0 и V_2^0 – мольные объемы индивидуальных компонентов, которые находили непосредственно из экспериментальных данных по уравнению

$$V_m^E = x_1 M_1 (1/\rho - 1/\rho_1) + x_2 M_2 (1/\rho - 1/\rho_2), \quad (2)$$

где M_1 , M_2 и ρ_1 , ρ_2 – мольные массы и плотности ЭГ и ДМСО соответственно, ρ – плотность смеси. Величины избыточных мольных объемов были описаны уравнением Редлиха–Кистера

$$V_m^E = x_1 (1 - x_1) \sum_{i=0}^{i=n} A_i (1 - 2x_1)^i. \quad (3)$$

Коэффициенты A_i находили методом наименьших квадратов, они представлены в табл. 2 вместе с величинами стандартного отклонения, которые находили как

$$\sigma = [\sum (V_{\text{эксп}}^E - V_{\text{расч}}^E) / (N - n)]^{1/2}, \quad (4)$$

где N – число экспериментальных точек, n – степень используемого полинома.

Парциальные мольные объемы компонентов $\bar{V}_1$ и $\bar{V}_2$ находили двумя способами:

1) по уравнениям

$$\bar{V}_1 = V_m + (1 - x_1)(\partial V_m / \partial x_1)_{p,T}, \quad (5)$$

$$\bar{V}_2 = V_m + (1 - x_2)(\partial V_m / \partial x_2)_{p,T}; \quad (6)$$

2) по уравнениям

$$\bar{V}_1 = V_m^E + V_1^0 + (1 - x_1)(\partial V_m^E / \partial x_1)_{p,T}, \quad (7)$$

$$\bar{V}_2 = V_m^E + V_2^0 + (1 - x_2)(\partial V_m^E / \partial x_2)_{p,T}. \quad (8)$$

В уравнениях (5) и (6) величины $(\partial V_m / \partial x_1)_{p,T}$ находили путем описания зависимости $V_m = f(x_1)$ полиномом четвертой степени с последующим дифференцированием, и расчеты проводили при всех температурах исследований. Парциальные мольные объемы компонентов $\bar{V}_1$ и $\bar{V}_2$ по уравнениям (7) и (8) рассчитывали только при температурах исследований (298.15, 308.15 и 323.15 К), охватывающих всю область составов. Величины $(\partial V_m^E / \partial x_1)_{p,T}$ рассчитывали соответствующим дифференцированием уравнения (3).

Парциальные мольные объемы этиленгликоля $\bar{V}_1^\infty$ и диметилсульфоксида $\bar{V}_2^\infty$ при бесконечном разбавлении находили линейной экстраполяцией соответствующих кажущихся мольных объемов в уравнениях:

$$V_{\phi 1} = (V_m - x_2 V_2^0) / x_1, \quad (9)$$

$$V_{\phi 2} = (V_m - x_1 V_1^0) / x_2. \quad (10)$$

Экстраполяция $V_{\phi 1}$ к $x_1 \rightarrow 0$ приводит к искомой величине $\bar{V}_1^\infty$, и соответственно экстраполяция $V_{\phi 2}$ к $x_2 \rightarrow 0$ – к величине $\bar{V}_2^\infty$.

Кажущиеся мольные объемы ДМСО в этиленгликоле и кажущиеся мольные объемы ЭГ в диметилсульфоксиде находили по выражениям (9), (10) с использованием мольного V_m , а также с использованием избыточного мольного объема V_m^E по уравнениям

$$V_{\phi 1} = V_1^0 + V_m^E / x_1, \quad (11)$$

$$V_{\phi 2} = V_2^0 + V_m^E / x_2. \quad (12)$$

Расчеты по обоим способам приводят к одному и тому же результату, так как указанные уравнения взаимосвязаны.

Коэффициент объемного термического расширения α находили по выражению

$$\alpha = 1/V_m (\partial V_m / \partial T)_{p,x} = 1/v (\partial v / \partial T)_{p,x}, \quad (13)$$

где величины $(\partial V_m / \partial T)_{p,x}$ находили описанием зависимости $V_m = f(T)_{p,x}$ полиномом третьей степени

Таблица 1. Плотности (ρ , г/см³), избыточные мольные объемы (V_m^E , см³/моль), кажущиеся мольные объемы ($V_{\phi i}$, см³/моль), парциальные мольные объемы (V_i , см³/моль) и коэффициенты объемного термического расширения (α , К⁻¹) смеси этиленгликоль – диметилсульфоксид при атмосферном давлении и различных температурах (x_2 – мольная доля диметилсульфоксида)

x_2	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$ (5)	$\bar{V}_2$ (6)	$\bar{V}_1$ (7)	$\bar{V}_1$ (8)	$\alpha \times 10^4$
$T = 278.15 \text{ K}$									
0.00000	1.12377	–	–	69.34	55.22	69.15	–	–	6.18
0.00452	1.12378	–	–	69.41	55.22	69.16	–	–	6.17
0.00721	1.12381	–	–	69.25	55.22	69.17	–	–	6.19
0.01811	1.12389	–	–	69.20	55.22	69.19	–	–	6.22
0.03033	1.12398	–	–	69.18	55.22	69.21	–	–	6.30
0.04027	1.12405	–	–	69.18	55.22	69.23	–	–	6.32
0.07007	1.12418	–	–	69.23	55.22	69.29	–	–	6.39
0.10969	1.12431	–	–	69.28	55.21	69.37	–	–	6.54
0.14083	1.12441	–	–	69.29	55.20	69.42	–	–	6.65
0.19339	1.12441	–	–	69.35	55.18	69.50	–	–	6.82
0.23396	1.12434	–	–	69.40	55.17	69.57	–	–	6.92
0.32442	1.12405	–	–	69.48	55.12	69.68	–	–	7.19
0.37635	1.12376	–	–	69.53	55.09	69.74	–	–	7.35
0.44291	1.12328	–	–	69.58	55.05	69.80	–	–	7.54
0.48917	1.12288	–	–	69.62	55.01	69.84	–	–	7.68
0.56538	1.12214	–	–	69.69	54.94	69.90	–	–	7.88
0.62977	1.12126	–	–	69.75	54.89	69.94	–	–	7.99
0.69463	1.12052	–	–	69.80	54.82	69.97	–	–	8.21
$T = 288.15 \text{ K}$									
0.00000	1.11683	–	–	69.82	55.56	69.76	–	–	6.23
0.00452	1.11683	–	–	69.96	55.56	69.78	–	–	6.24
0.00721	1.11684	–	–	69.89	55.56	69.78	–	–	6.26
0.01811	1.11688	–	–	69.82	55.56	69.81	–	–	6.29
0.03033	1.11691	–	–	69.82	55.56	69.83	–	–	6.34
0.04027	1.11694	–	–	69.82	55.56	69.85	–	–	6.37
0.07007	1.11698	–	–	69.85	55.56	69.92	–	–	6.46
0.10969	1.11695	–	–	69.90	55.55	69.99	–	–	6.60
0.14083	1.11693	–	–	69.92	55.54	70.05	–	–	6.71
0.19339	1.11674	–	–	69.98	55.53	70.13	–	–	6.87
0.23396	1.11655	–	–	70.02	55.51	70.19	–	–	6.99
0.32442	1.11595	–	–	70.10	55.47	70.31	–	–	7.27
0.37635	1.11549	–	–	70.15	55.43	70.36	–	–	7.42
0.44291	1.11480	–	–	70.21	55.39	70.43	–	–	7.62
0.48917	1.11425	–	–	70.25	55.36	70.47	–	–	7.75
0.56538	1.11329	–	–	70.31	55.29	70.53	–	–	7.95
0.62977	1.11227	–	–	70.38	55.23	70.57	–	–	8.11
0.69463	1.11132	–	–	70.42	55.15	70.61	–	–	8.28
0.81422	1.10913	–	–	70.53	54.99	70.66	–	–	8.59
$T = 298.15 \text{ K}$									
0.00000	1.10983	0.0000	55.91	70.43	55.91	70.42	55.91	70.43	6.31
0.00452	1.10983	–0.0042	55.91	70.40	55.91	70.43	55.91	70.34	6.33
0.00721	1.10982	–0.0062	55.91	70.47	55.91	70.43	55.91	70.35	6.34

Таблица 1. Продолжение

x_2	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$ (5)	$\bar{V}_2$ (6)	$\bar{V}_1$ (7)	$\bar{V}_1$ (8)	$\alpha \times 10^4$
0.01811	1.10982	-0.0163	55.90	70.43	55.91	70.45	55.91	70.41	6.37
0.03033	1.10981	-0.0272	55.89	70.43	55.91	70.48	55.91	70.46	6.40
0.04027	1.10981	-0.0364	55.88	70.42	55.91	70.50	55.91	70.49	6.44
0.07007	1.10974	-0.0605	55.85	70.46	55.91	70.55	55.91	70.57	6.54
0.10969	1.10955	-0.0875	55.82	70.53	55.90	70.63	55.90	70.64	6.68
0.14083	1.10942	-0.1096	55.79	70.55	55.89	70.68	55.89	70.68	6.78
0.19339	1.10906	-0.1391	55.74	70.61	55.88	70.76	55.88	70.76	6.94
0.23396	1.10872	-0.1582	55.71	70.65	55.86	70.82	55.86	70.82	7.07
0.32442	1.10782	-0.1917	55.63	70.74	55.82	70.94	55.81	70.95	7.36
0.37635	1.10721	-0.2048	55.59	70.78	55.78	71.00	55.78	71.01	7.49
0.44291	1.10629	-0.2124	55.53	70.85	55.74	71.07	55.74	71.07	7.70
0.48917	1.10560	-0.2139	55.49	70.89	55.70	71.11	55.71	71.11	7.83
0.56538	1.10444	-0.2129	55.42	70.95	55.63	71.17	55.64	71.16	8.03
0.62977	1.10324	-0.1972	55.38	71.01	55.57	71.22	55.58	71.21	8.20
0.69463	1.10213	-0.1851	55.31	71.06	55.49	71.25	55.49	71.25	8.35
0.81422	1.09960	-0.1273	55.23	71.17	55.35	71.30	55.32	71.31	8.66
0.86700	1.09837	-0.0919	55.22	71.22	55.28	71.32	55.27	71.32	8.82
0.92660	1.09709	-0.0566	55.14	71.27	55.19	71.32	55.22	71.32	8.94
0.95768	1.09636	-0.0332	55.13	71.29	55.14	71.33	55.18	71.32	9.06
0.98362	1.09574	-0.0126	55.15	71.31	55.10	71.33	55.10	71.33	9.10
0.99199	1.09554	-0.0058	55.19	71.32	55.09	71.33	55.07	71.33	9.13
0.99681	1.09542	-0.0015	55.43	71.33	55.08	71.33	55.05	71.33	9.16
1.00000	1.09536	0.0000	55.28	71.33	55.08	71.33	55.28	71.33	9.11
$T = 308.15 \text{ K}$									
0.00000	1.10281	0.0000	56.27	71.19	56.27	71.06	56.27	71.19	6.41
0.00452	1.10278	-0.0036	56.27	71.18	56.27	71.07	56.27	70.97	6.43
0.00721	1.10276	-0.0057	56.26	71.20	56.27	71.08	56.27	70.99	6.44
0.01811	1.10273	-0.0165	56.25	71.07	56.27	71.10	56.27	71.04	6.47
0.03033	1.10269	-0.0284	56.24	71.05	56.27	71.12	56.27	71.10	6.50
0.04027	1.10263	-0.0366	56.23	71.08	56.27	71.14	56.27	71.13	6.54
0.07007	1.10245	-0.0611	56.20	71.11	56.26	71.20	56.26	71.21	6.64
0.10969	1.10212	-0.0887	56.17	71.18	56.26	71.27	56.26	71.28	6.77
0.14083	1.10188	-0.1112	56.14	71.19	56.25	71.32	56.25	71.33	6.87
0.19339	1.10133	-0.1409	56.09	71.26	56.23	71.41	56.23	71.41	7.04
0.23396	1.10086	-0.1608	56.06	71.30	56.22	71.47	56.22	71.47	7.17
0.32442	1.09965	-0.1942	55.98	71.39	56.17	71.59	56.17	71.60	7.44
0.37635	1.09889	-0.2084	55.94	71.43	56.14	71.65	56.13	71.66	7.59
0.44291	1.09776	-0.2159	55.88	71.50	56.09	71.72	56.09	71.72	7.78
0.48917	1.09694	-0.2179	55.84	71.54	56.05	71.76	56.06	71.76	7.90
0.56538	1.09556	-0.2171	55.77	71.60	55.98	71.82	56.00	71.81	8.10
0.62977	1.09418	-0.2011	55.73	71.66	55.92	71.87	55.93	71.86	8.28
0.69463	1.09291	-0.1898	55.65	71.71	55.84	71.90	55.84	71.90	8.43
0.81422	1.09007	-0.1311	55.56	71.82	55.69	71.96	55.65	71.96	8.75
0.86700	1.08868	-0.0932	55.57	71.88	55.62	71.98	55.60	71.98	8.91

Таблица 1. Окончание

x_2	ρ	V_m^E	$V_{\phi 1}$	$V_{\phi 2}$	$\bar{V}_1$ (5)	$\bar{V}_2$ (6)	$\bar{V}_1$ (7)	$\bar{V}_1$ (8)	$\alpha \times 10^4$
0.92660	1.08725	-0.0568	55.50	71.92	55.52	71.98	55.54	71.98	9.05
0.95768	1.08643	-0.0320	55.51	71.95	55.47	71.99	55.51	71.98	9.14
0.98362	1.08576	-0.0116	55.56	71.97	55.43	71.99	55.46	71.99	9.20
0.99199	1.08553	-0.0040	55.77	71.98	55.41	71.99	55.44	71.99	9.23
0.99681	1.08539	-0.0009	56.55	71.99	55.41	71.99	55.43	71.99	9.24
1.00000	1.08536	0.0000	56.06	71.98	55.40	71.98	56.06	71.98	9.24
$T = 323.15 \text{ K}$									
0.00000	1.09212	0.0000	56.82	72.27	56.82	72.05	56.82	72.27	6.58
0.00452	1.09205	-0.0030	56.82	72.35	56.82	72.06	56.82	71.93	6.62
0.00721	1.09203	-0.0058	56.81	72.19	56.82	72.07	56.82	71.94	6.60
0.01811	1.09195	-0.0175	56.80	72.03	56.82	72.09	56.82	72.01	6.64
0.03033	1.09183	-0.0291	56.79	72.04	56.82	72.11	56.82	72.07	6.70
0.04027	1.09172	-0.0377	56.78	72.06	56.82	72.13	56.82	72.11	6.73
0.07007	1.09139	-0.0636	56.75	72.09	56.81	72.19	56.81	72.20	6.81
0.10969	1.09085	-0.0921	56.72	72.16	56.81	72.26	56.81	72.28	6.93
0.14083	1.09044	-0.1148	56.69	72.18	56.80	72.31	56.80	72.32	7.05
0.19339	1.08961	-0.1449	56.64	72.25	56.78	72.40	56.78	72.40	7.23
0.23396	1.08896	-0.1667	56.60	72.29	56.77	72.46	56.77	72.46	7.33
0.32442	1.08733	-0.2023	56.52	72.38	56.72	72.58	56.72	72.59	7.58
0.37635	1.08633	-0.2170	56.47	72.42	56.69	72.64	56.68	72.65	7.75
0.44291	1.08493	-0.2268	56.41	72.49	56.64	72.71	56.64	72.71	7.89
0.48917	1.08392	-0.2298	56.37	72.53	56.60	72.76	56.61	72.75	8.02
0.56538	1.08223	-0.2300	56.29	72.59	56.52	72.82	56.54	72.80	8.22
0.62977	1.08061	-0.2154	56.24	72.66	56.46	72.87	56.47	72.86	8.36
0.69463	1.07907	-0.2032	56.15	72.71	56.37	72.90	56.36	72.91	8.57
0.81422	1.07574	-0.1409	56.06	72.83	56.20	72.97	56.17	72.97	8.90
0.86700	1.07415	-0.1016	56.06	72.88	56.12	72.99	56.11	72.99	9.00
0.92660	1.07250	-0.0637	55.95	72.93	56.01	72.99	56.05	72.99	9.14
0.95768	1.07155	-0.0367	55.95	72.96	55.95	73.00	56.00	73.00	9.24
0.98362	1.07076	-0.0136	55.99	72.98	55.90	73.00	55.91	73.00	9.33
0.99199	1.07050	-0.0057	56.11	72.99	55.88	73.00	55.86	73.00	9.35
0.99681	1.07035	-0.0011	56.48	73.00	55.87	73.00	55.83	73.00	9.35
1.00000	1.07028	0.0000	56.24	73.00	55.86	73.00	56.24	73.00	9.41

с последующим его дифференцированием. Для составов выше $x_2 = 0.6946$ с целью сохранения той же процедуры математической обработки (степени полинома) дополнительно проводили измерения плотности смеси при 303.15 и 318.15 К. Значения плотности при этих двух температурах в работе не приведены.

Парциальный коэффициент объемного термического расширения этиленгликоля $\bar{\alpha}_1$ и парциальный коэффициент объемного термического

го расширения диметилсульфоксида $\bar{\alpha}_2$ находили соответственно по уравнениям

$$\bar{\alpha}_1 = 1/\bar{V}_1(\partial \bar{V}_1/\partial T)_{p,x}, \quad (14)$$

$$\bar{\alpha}_2 = 1/\bar{V}_2(\partial \bar{V}_2/\partial T)_{p,x}. \quad (15)$$

С целью получения парциальных коэффициентов объемного термического расширения этиленгликоля $\bar{\alpha}_1$ и диметилсульфоксида $\bar{\alpha}_2$ при всех исследуемых температурах, в работе были

использованы только результаты, полученные по уравнениям (5) и (6).

Как видно из табл. 1, плотности системы ЭГ–ДМСО с увеличением температуры ДМСО уменьшаются (как и плотности отдельных компонентов). Однако при двух температурах на зависимости $\rho = f(x)$ наблюдается слабый экстремум: при 278.15 К максимум приходится на состав $x_2 \approx 0.20$, при 288.15 К – на состав $x_2 \approx 0.07$, т.е. при повышении температуры экстремум на зависимости плотности от состава смещается в сторону меньших концентраций ДМСО в этиленгликоле. Как было отмечено выше, этиленгликоль обладает развитой водоподобной пространственной сеткой водородных связей, хотя и намного менее выраженной, чем у воды. При 298 К сетка водородных связей в жидком ЭГ разрушена тепловым движением молекул по сравнению с существующей сеткой Н-связей в твердом ЭГ. Ее “восстановление” возможно либо при снижении температуры до температуры замерзания ЭГ, либо при повышении внешнего давления, либо сетка водородных связей может упрочниться в сольватной оболочке. Данный максимум – это, по-видимому, результат проявления сольвофобных эффектов [12–14], т.е. сольватация молекул ЭГ привела к усилению взаимодействия между этими молекулами в сольватной оболочке ДМСО, что в свою очередь привело к увеличению объема системы.

Величины избыточных мольных объемов отрицательны: образование смеси ЭГ–ДМСО происходит со сжатием раствора вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия между этиленгликолем и диметилсульфоксидом и соответствует более эффективной упаковке смеси. С ростом температуры величины V_m^E уменьшаются (увеличение отклонения от идеальности), что характеризует усиление взаимодействия между молекулами ЭГ и ДМСО. Такое изменение V_m^E в зависимости от температуры, по-видимому, связано с увеличением подвижности молекул в смеси вследствие уменьшения вязкости системы с ростом температуры или снижения какого-то стерического фактора.

Парциальные мольные объемы ЭГ в ДМСО ($\bar{V}_1$) с увеличением концентрации ДМСО и парциальные мольные объемы ДМСО в ЭГ ($\bar{V}_2$) с увеличением концентрации ЭГ уменьшаются. Это означает, что парциальные мольные объемы данных неэлектролитов в растворе занимают меньший объем по сравнению с собственным в индивидуальном растворителе. Парциальные мольные объемы компонентов при бесконечном разбавлении характеризуют объем растворенного вещества в отсутствие взаимодействия растворенное вещество – растворенное вещество. Резкое умень-

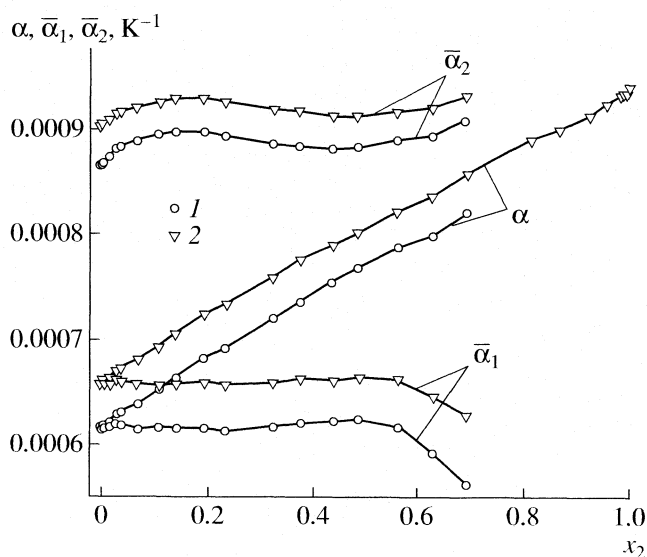
Таблица 2. Коэффициенты A_i (см³/моль) уравнения (3) и стандартное отклонение σ

T, K	$-A_0$	A_1	A_2	σ
298.15	0.8693721	0.0733003	0.0306235	0.01
308.15	0.9061010	0.1011076	0.1332404	0.02
323.15	0.9512936	0.0316933	0.0974732	0.02

шение парциального мольного объема ЭГ и ДМСО при рассмотрении их в качестве растворенного вещества в смеси и при увеличении их концентрации свидетельствует о сильном межмолекулярном взаимодействии растворенное вещество – растворенное вещество как у этиленгликоля, так и у диметилсульфоксида.

Зависимости коэффициента объемного расширения α смеси ЭГ–ДМСО от состава близки к линейным (рисунок): величина α монотонно увеличивается с ростом температуры во всей области состава. Парциальные коэффициенты объемного расширения этиленгликоля $\bar{\alpha}_1$ слабо изменяются до $x_2 = 0.5$ и затем резко уменьшаются. Зависимость парциальных коэффициентов объемного расширения ДМСО от состава $\bar{\alpha}_2 = f(x)$ имеет S-образный характер при всех температурах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 06-03-96322a).



Коэффициенты объемного термического расширения α и парциальные коэффициенты объемного термического расширения этиленгликоля $\bar{\alpha}_1$ и диметилсульфоксида $\bar{\alpha}_2$ в зависимости от состава при 278.15 (1) и 323.15 К (2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Garawi M., Dore J.C., Champeney D.C.* // *Mol. Phys.* 1987. V. 62. P. 475.
2. *Родникова М.Н., Чумаевский Н.А., Троицкий В.М., Каюмова Д.Б.* // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. № 5. С. 826.
3. *Saiz L., Padro J.A., Gardia E.* // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 114. № 7. P. 3187.
4. *Gubskaya A.V., Kusalik P.G.* // *J. Phys. Chem.* 2004. V. 108. P. 7151.
5. *Novikov A.G., Rodnikova M.N., Sobolev O.V.* // *Physica B.* 2004. V. 350. P. 363.
6. *Bako I., Grosz T., Palinkas G., Bellisent-Funel M.C.* // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. P. 3215.
7. *Харитонов Ю.Я., Хошабова Э.Г., Родникова М.Н. и др.* // *Докл. АН СССР.* 1989. Т. 304. № 4. С. 917.
8. *Boese R., Weiss H.-C.* // *Acta Crystallogr.* 1998. С. 54. P. 24.
9. *Martin D., Weis A., Niclas H.J.* // *Angew. Chem. Int.* 1967. B. 79. № 5. S. 34.
10. *Cleverly H.L., Wertum E.E.* // *J. Phys. Chem.* 1970. V. 74. № 6. P. 1309.
11. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник / Под ред. А.А. Потехина, А.И. Ефимова. Л.: Химия, 1991. 432 с.
12. *Kaizmann W.* // *Adv. Protein Chem.* 1959. V. 14. P. 1.
13. *Ben-Naim A.* *Hydrophobic Interactions.* N. Y.: Plenum Press, 1980.
14. *Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л.* Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика. Л.: Химия, 1989. 312 с.
15. *Миронов К.Е., Дерябина Л.Д.* // *Физико-химический анализ.* Новосибирск: Наука, 1968. С. 283.
16. *Rassmussen G.H., McKenzie A.P.* // *Nature.* 1968. V. 220. P. 1315.
17. *Miyai K., Nakamura M., Tamura K., Murakami S.* // *J. Solution Chem.* 1997. V. 26. P. 973.
18. *Markarian S.A., Zatikyan A.L., Bonora S., Fagnano C.* // *J. Mol. Struct.* 2003. V. 665. P. 285.
19. *Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N., Barthel J.* // *J. Mol. Liquids.* 2004. V. 115. P. 63.
20. *Jerie K., Baranowski A., Glinski J., Prybylski J.* // *Acta Physica Polonica A.* 2001. V. 99. P. 385.
21. *Mancera R.L., Chalaris M., Samios J.* // *J. Mol. Liquids.* 2004. V. 110. P. 147.
22. *Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М.* // *Журн. физ. химии.* 1992. Т. 66. № 6. С. 1458.
23. *Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М.* // *Там же.* 1996. Т. 70. № 1. С. 17.
24. *Егоров Г.И., Сырбу А.А., Колкер А.М.* // *Там же.* 1999. Т. 73. № 12. С. 2160.
25. *Егоров Г.И., Сырбу А.А., Колкер А.М.* // *Журн. общ. химии.* 2002. Т. 72. № 5. С. 744.
26. *Егоров Г.И., Сырбу А.А., Колкер А.М.* // *Там же.* 2003. Т. 73. № 7. С. 1074.
27. *Egorov G.I., Kolker A.M.* // *J. Mol. Liq.* 2003. V. 106/2–3. P. 239.
28. *Гордон А., Форд Р.* *Спутник химика.* М.: Мир, 1976. 541 с.
29. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тунс Э.* *Органические растворители* / Под ред. Я.М. Варшавского. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 520 с.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 532.7+537.84

ТЕРМОУПРУГИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2008 г. С. Одинаев, К. Комилов

Таджикский государственный национальный университет, Душанбе

E-mail: k.komilov@mail.ru

Поступила в редакцию 07.06.2007 г.

На основе кинетических уравнений для одно- и двухчастичных функций распределения исследованы термоупругие свойства магнитных жидкостей при наличии внешнего неоднородного магнитного поля. Получены динамические выражения для коэффициента теплопроводности $\lambda(\omega)$ и термического модуля упругости $Z(\omega)$ в широком диапазоне приведенной частоты. Исследовано асимптотическое поведение $\lambda(\omega)$ и $Z(\omega)$ как при низких, так и при высоких частотах, которое согласуется с результатами, полученными для классических жидкостей методом молекулярной динамики. Проведен численный расчет $\lambda(\omega)$ и $Z(\omega)$ для магнитной жидкости на основе керосина и магнитных частиц Fe_3O_4 . Отмечено, что результаты численных расчетов коэффициентов переноса и упругих свойств магнитных жидкостей в целом согласуются с общими выводами статистической теории жидкостей.

В технологических устройствах магнитные жидкости (МЖ) применяют в качестве теплоносителя. Закономерности теплообмена в МЖ впервые исследованы в [1]. Из-за зависимости намагниченности от температуры на охлажденные и нагретые объемы жидкости действуют разные силы со стороны магнитного поля. При этом градиенты напряженности магнитного поля играют роль, аналогичную полю тяжести в термогравитационной конвекции [2, 3]. Другая особенность МЖ заключается в ее взаимодействии с полем, выражающемся в изменении температуры жидкости при изменении напряженности магнитного поля. В результате этого в МЖ появляются внутренние источники и стоки тепла. Это дает возможность управлять процессами течения и теплообмена в МЖ при помощи магнитного поля [4].

Термоупругие свойства МЖ определяются коэффициентами теплопроводности и термическими модулями упругости. Исследованию процессов теплопроводности МЖ посвящено большое количество как экспериментальных, так и теоретических работ [2–4]. Следует отметить, что экспериментально можно измерять только статическое значение коэффициента теплопроводности, который не учитывает вклад процесса структурной релаксации, столь значимого для МЖ.

Существующие экспериментальные и теоретические работы не дают полную информацию о динамической картине термоупругих свойств МЖ, и в них не затрагивается вклад процесса структурной релаксации. Кроме того, следует отметить, что в литературе отсутствует явное молекулярное выражение для динамического модуля термоупруго-

сти, который наряду с модулями сдвиговой и объемной упругости в МЖ появляется при наличии градиента температуры. В данной работе исследованы термоупругие свойства МЖ при постоянном давлении с учетом вкладов различных релаксационных процессов под воздействием внешнего неоднородного магнитного поля в широком диапазоне частот.

В случае малого отклонения состояния МЖ от равновесия и радиальной симметрии, а также малой пространственной неоднородности, компоненты вектора потока тепла $S^\alpha(\mathbf{q}_1, t)$, входящие в уравнение обобщенной гидродинамики, согласно [5], микроскопически определяются выражением:

$$S^\alpha(\mathbf{q}_1, t) = S_k^\alpha(\mathbf{q}_1, t) + \frac{\sigma^3}{4} \times \\ \times \int \left[\Phi(r) \delta^{\alpha\beta} - \frac{d\Phi}{dr} \frac{r^\alpha r^\beta}{r} \right] I_2^\beta(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) d\mathbf{r}, \quad (1)$$

где $S_k^\alpha(\mathbf{q}_1, t) = \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{p}_1^2 p_1^\alpha}{m^2} f_1(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1$ – кинетическая

часть вектора потока тепла; $p_1^\alpha, \tilde{p}_1^\alpha = p_1^\alpha - m\vartheta^\alpha(\mathbf{q}_1, t)$ – компоненты импульса и относительного импульса частиц МЖ; $\mathbf{r} = \mathbf{r}_{ij}/\sigma$ – приведенный вектор взаимного расстояния частиц i и j ; $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{q}_j - \mathbf{q}_i$; $\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j$ – координаты магнитных частиц; $\vartheta^\alpha(\mathbf{q}_1, t)$ – средняя

скорость частиц; $I_2^\alpha(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) = \int \frac{\tilde{p}_1^\alpha}{m} f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 -$

неравновесный бинарный поток частиц; $\mathbf{x} = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$; σ – диаметр магнитных частиц.

Для определения компоненты полного вектора потока тепла $S^\alpha(\mathbf{q}_1, t)$ необходимы уравнения для $S_k^\alpha(\mathbf{q}_1, t)$ и $I_2^\alpha(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t)$. Уравнение для $S_k^\alpha(\mathbf{q}_1, t)$ и $I_2^\alpha(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t)$ получены в [6] в линейном приближении на основе обобщенного кинетического уравнения для одночастичной $f_1(\mathbf{x}_1, t)$ и двухчастичной функций распределения (ФР) $f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$. Эти уравнения имеют следующий вид:

$$\frac{\partial S_k^\alpha}{\partial t} + \frac{5nk^2T_0}{2m} \frac{\partial T}{\partial q_1^\alpha} + \frac{5kT_0}{2m} \frac{\partial K^{\alpha\beta}}{\partial q_1^\beta} = -\frac{3\beta}{m} S_k^\alpha, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_2^\alpha}{\partial t} + \omega_1 I_2^\alpha(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) + \omega_0 \hat{L} I_2^\alpha(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) = \\ = Q^\alpha(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (3)$$

где $\tau_1 = 1/\omega_1 = m/3\beta$ – время трансляционной релаксации вязкого тензора напряжений; $\tau_0 = 1/\omega_0 = \beta\sigma^2/2kT$ – феноменологическое время структурной релаксации; $L = -\frac{\partial}{\partial r^\alpha} \left[\frac{\partial}{\partial r^\alpha} - \frac{\partial}{\partial r^\alpha} (\ln n_2^0(r)) \right] -$ оператор Смолуховского;

$$Q^\alpha(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) = \omega_1 \tilde{I}_2^\alpha(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t),$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{I}_2^\alpha(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) = \frac{2kT_0}{\beta} n^2 g^0(r) \frac{r^\alpha r^\beta}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial \ln g^0(r)}{\partial T} \right)_p \times \\ \times \left(\frac{\partial T(1)}{\partial q_1^\beta} \right) - \frac{2kT_0}{\beta} n^2 g^0(r) \left(\frac{\partial \ln g^0(r)}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T(1)}{\partial q_1^\alpha} \right) - \\ - \frac{2}{\beta} \mu_0 M_s |\vec{\nabla} H| \left(\frac{\partial g^0(r)}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T(1)}{\partial q_1^\alpha} \right); \end{aligned}$$

μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, M_s – намагниченность насыщения частиц, k – постоянная Больцмана, n, β – числовая плотность и коэффициент трения частиц, T_0 и $T(1) = T(\mathbf{q}_1, t)$ – равновесная и неравновесная температуры соответственно, $n_2^0(r)$ – равновесная бинарная плотность, $g^0(r)$ – радиальная ФР, описывающая равновесную структуру МЖ. Определение $K^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t)$ и других параметров, входящих в (2) и (3), приведено в [6].

Уравнение (3) является обобщенным уравнением Смолуховского для бинарного потока частиц МЖ в конфигурационном пространстве. Второе слагаемое этого уравнения описывает релаксацию $I_2^\alpha(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t)$ в пространстве импульсов. Последнее

слагаемое левой части (3), которое обусловлено взаимодействием частиц МЖ, есть член “столкновительного” типа Смолуховского для бинарного потока частиц. Он позволяет исследовать процесс перестройки структуры МЖ под действием термической деформации, а также обеспечивает учет вклада структурной релаксации в термоупругие свойства МЖ. Общее решение уравнения (3) имеет вид [5]:

$$I_2^\alpha(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) = \int_0^t dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(r, r_1, t - t_1) Q^\alpha(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) dr_1, \quad (4)$$

где $\Theta(r, r_1, t - t_1)$ – фундаментальное решение (функция Грина) уравнения (3), которое полностью описывает пространственно-временное поведение бинарного потока $I_2^\alpha(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t)$ в конфигурационном пространстве. В сферически-симметричном случае, согласно [5], фундаментальное решение уравнения (3) имеет вид:

$$\begin{aligned} \Theta(r, r_1, t - t_1) = \frac{2(rr_1)^{-1}}{(2\pi)^3} \left(\frac{\pi}{\omega_0(t - t_1)} \right)^{1/2} \times \\ \times \left\{ \exp \left[-\frac{(r - r_1)^2}{4\omega_0(t - t_1)} \right] - \exp \left[-\frac{(r + r_1)^2}{4\omega_0(t - t_1)} \right] \right\} \times \\ \times \exp[-\omega_1(t - t_1)]. \end{aligned} \quad (5)$$

Фундаментальное решение уравнения (3) наряду с диффузионной частью, описывающей процесс структурной релаксации, содержит также экспоненциально затухающий член с частотой ω_1 , обусловленной трансляционной релаксацией.

Необходимо отметить, что компоненты вектора потока тепла $S^\alpha(\mathbf{q}_1, t)$ состоят из двух частей: первая обусловлена переносом кинетической энергии, а вторая взаимодействием частиц МЖ между собой и с внешним магнитным полем. Релаксация $S_k^\alpha(\mathbf{q}_1, t)$ является трансляционной. Согласно (5), вторая часть потока тепла определяется посредством $I_2^\alpha(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t)$ и наряду с вкладом структурной релаксации содержит еще и трансляционную. Экспоненциальность закона затухания показывает, что трансляционная релаксация с частотой ω_1 является более быстрым процессом по сравнению со структурной релаксацией с частотой ω_0 . Для учета в потенциальной части $S^\alpha(\mathbf{q}_1, t)$ вклада только процесса перестройки структуры МЖ необходимо усреднить (5) по времени трансляционной релаксации. В этом случае кинетическая часть потока тепла

описывается трансляционной, а потенциальная часть только структурной релаксацией. Усредняя (5) по времени трансляционной релаксации, получим сглаженное значение $\Theta(r, r_1, t - t_1)$:

$$\Theta(r, r_1, t - t_1) = \frac{2(rr_1)^{-1}}{(2\pi)^3} \left(\frac{\pi}{\omega_0(t - t_1)} \right)^{1/2} \times \left\{ \exp \left[-\frac{(r - r_1)^2}{4\omega_0(t - t_1)} \right] - \exp \left[-\frac{(r + r_1)^2}{4\omega_0(t - t_1)} \right] \right\}. \quad (6)$$

При $t - t_1 \rightarrow \infty$ из (6) получим дальновременную асимптотику фундаментального решения уравнения Смолуховского

$$\tilde{\Theta}_0(r, r_1, t - t_1) = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\sigma^2 \beta}{4\pi k T_0} \right)^{3/2} (t - t_1)^{-3/2}, \quad (7)$$

которая совпадает с дальновременными асимптотиками автокорреляционных функций [5, 7, 8]. Следовательно, выражение (1) с учетом (2)–(7) позволяет исследовать динамический процесс переноса тепла в МЖ.

Подставляем решения уравнений (2) и (3) с учетом выражений (5) в определение (1). Затем, совершая фурье-преобразование по времени, получим следующее комплексное выражение для потока тепла:

$$S^\alpha(\omega, \mathbf{k}) = \omega^{-1} K^\alpha \tilde{Z}(\omega) T(\omega, \mathbf{k}), \quad (8)$$

где

$$\tilde{Z}(\omega) = Z(\omega) - i\omega\lambda(\omega) \quad (9)$$

– комплексный термический модуль упругости. Действительная часть $Z(\omega)$ представляет собой динамический термический модуль упругости МЖ, а мнимая часть $\lambda(\omega)$ есть динамический коэффициент теплопроводности МЖ. Выражения для $Z(\omega)$ и $\lambda(\omega)$ соответственно имеют вид:

$$Z(\omega) = \frac{5}{2} \rho \left(\frac{k}{m} \right)^2 \frac{T_0(\omega\tau_0)^2}{1 + (\omega\tau_0)^2} - \frac{4\pi n^2 \sigma^3 \omega}{3} \times \left[\int_0^\infty \Phi_1(r) r^2 dr \int_0^\infty \Theta_2(r, r_1, \omega) A_1(r_1) r_1^2 dr_1 + \int_0^\infty \Phi_2(r) r^2 dr \int_0^\infty \Theta_2(r, r_1, \omega) A_2(r_1) r_1^3 dr_1 \right] + \frac{4\pi^2 n^2 \sigma^3 \mu_0 \omega}{9\beta} M_s |\nabla H| \int_0^\infty \Phi_1(r) r^2 dr \times$$

$$\times \int_0^\infty \Theta_2(r, r_1, \omega) \left(\frac{\partial g^0(r_1)}{\partial T} \right)_p r_1^2 dr_1,$$

$$\lambda(\omega) = \frac{5}{2} \rho \left(\frac{k}{m} \right)^2 \frac{T_0 \tau_0}{1 + (\omega\tau_0)^2} - \frac{4\pi n^2 \sigma^2}{3} \times \left[\int_0^\infty \Phi_1(r) r^2 dr \int_0^\infty \Theta_1(r, r_1, \omega) A_1(r_1) r_1^2 dr_1 + \int_0^\infty \Phi_2(r) r^2 dr \int_0^\infty \Theta_1(r, r_1, \omega) A_2(r_1) r_1^3 dr_1 \right] + \frac{4\pi^2 n^2 \sigma^3 \mu_0}{9\beta} M_s |\nabla H| \int_0^\infty \Phi_1(r) r^2 dr \times \int_0^\infty \Theta_1(r, r_1, \omega) \left(\frac{\partial g^0(r_1)}{\partial T} \right)_p r_1^2 dr_1, \quad (11)$$

$$\text{где } \Phi_1(r) = 3 \left[\Phi(r) - \frac{1}{3} r \frac{d\Phi(r)}{dr} \right]; \quad \Phi_2(r) = \Phi(r) - r \frac{d\Phi(r)}{dr},$$

$$\Theta_1(r, r_1, \omega) = A(\omega) [(U(\omega) \cos \varphi_1 - V(\omega) \sin \varphi_1) \times e^{-\Psi_1(\omega)} - (U(\omega) \cos \varphi_2 - V(\omega) \sin \varphi_2) e^{-\Psi_2(\omega)}], \quad (12)$$

$$\Theta_2(r, r_1, \omega) = A(\omega) [(U(\omega) \sin \varphi_1 + V(\omega) \cos \varphi_1) \times e^{-\Psi_1(\omega)} - (V(\omega) \cos \varphi_2 - U(\omega) \sin \varphi_2) e^{-\Psi_2(\omega)}],$$

$$A(\omega) = (4\pi r r_1)^{-1} \left[\frac{\omega_0}{2} (\omega^2 - \omega_1^2) \right]^{-1/2};$$

$$U(\omega) = \left[\frac{(\omega^2 - \omega_1^2)^{1/2} + \omega_1}{2} \right]^{1/2};$$

$$V(\omega) = \left[\frac{(\omega^2 - \omega_1^2)^{1/2} - \omega_1}{2} \right]^{1/2}; \quad (13)$$

$$\varphi_{1,2} = \left(\frac{2}{\omega_0} \right)^{1/2} V(\omega) (r \mp r_1);$$

$$\Psi_{1,2} = \left(\frac{2}{\omega_0} \right)^{1/2} U(\omega) (r \mp r_1),$$

$$A_1(r_1) = \frac{k T_0}{\beta} \left(\frac{\partial g^0(r_1)}{\partial T} \right)_p;$$

$$A_2(r_1) = -\frac{2k T_0}{\beta} g^0(r_1) \frac{\partial}{\partial r_1} \left(\frac{\partial \ln g^0(r_1)}{\partial T} \right)_p,$$

где $\Phi(r)$ – общий межмолекулярный потенциал взаимодействия частиц МЖ, ρ – массовая плотность, m – масса частиц.

Выражения (10) и (11) полностью описывают динамическое поведение термоупругих свойств МЖ в широком диапазоне частот. Частотные зависимости динамического коэффициента теплопроводности $\lambda(\omega)$ и динамического термического модуля упругости $Z(\omega)$ описываются функциями $\Theta_1(r, r_1, \omega)$ и $\Theta_2(r, r_1, \omega)$. Эти зависимости имеют очень сложный характер.

Рассмотрим предельные случаи. Допустим, что $\omega < \omega_1$, т.е. ограничиваемся областью частот ниже частоты трансляционной релаксации ω_1 . Тогда во всех выражениях вклад экспоненциального члена в $\Theta_1(r, r_1, \omega)$ и $\Theta_2(r, r_1, \omega)$, обусловленного трансляционной релаксацией по сравнению с членом, описывающим структурную релаксацию, будет мал и им можно пренебречь. Тогда будем иметь:

$$\begin{aligned} U(\omega) &= V(\omega) = (\omega/2)^{1/2}; \\ \Psi_{1,2} &= \Phi_{1,2} = (\omega\tau_0)^{1/2}(r \mp r_1); \\ \tilde{\Theta}_{1,2}(r, r_1, \omega) &= -\frac{\tau_0(\omega\tau_0)^{-1/2}}{4\pi r r_1} \times \end{aligned} \quad (14)$$

$$\times [(\cos\varphi_1 \mp \sin\varphi_1)e^{-\varphi_1} - (\cos\varphi_2 \mp \sin\varphi_2)e^{-\varphi_2}].$$

Выражения (10) и (11) с учетом (14) описывают динамическое поведение термоупругих свойств МЖ, обусловленное только процессом структурной релаксации в широком диапазоне частот, и по виду соответствуют результатам для простых жидкостей [5].

При низких частотах, когда $\omega \rightarrow 0$, из выражений (10) и (11) с учетом (14) получим низкочастотную асимптотику коэффициента теплопроводности и термического модуля упругости

$$\lambda(\omega) - \lambda = \Lambda_1 \omega^{1/2}; \quad Z(\omega) = \Lambda_2 \omega^{3/2}, \quad (15)$$

где

$$\begin{aligned} \Lambda_{1,2} &= \mp \frac{4\pi}{3} n^2 \sigma^3 \tau_0^{3/2} \left[\int_0^\infty \Phi_1(r) r^2 dr \int_0^r A_1(r_1) r_1^2 dr_1 + \right. \\ &\quad \left. + \int_0^\infty \Phi_2(r) r^2 dr \int_0^r A_2(r_1) r_1^3 dr_1 \right] + \\ &\quad + \frac{4\pi n^2 \sigma^3 \mu_0}{9\beta} \tau_0^{3/2} M_s |\nabla H| \times \\ &\quad \times \int_0^\infty \Phi_1(r) r^2 dr \int_0^\infty \left(\frac{\partial g^0(r_1)}{\partial T} \right)_p r_1^2 dr_1; \end{aligned}$$

$$\lambda = \frac{5}{2} \rho \left(\frac{k}{m} \right)^2 T_0 \tau_0 + \frac{2\pi k T_0}{3\beta} n^2 \sigma^3 \times$$

$$\times \left\{ \int_0^\infty \Phi_1(r) \left(\frac{\partial g^0(r_1)}{\partial T} \right) r^2 dr - \int_0^\infty \Phi_2(r) \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{\partial \ln g^0(r)}{\partial T} \right]_p g^0(r) r^3 dr \right\}.$$

Здесь λ – статический коэффициент теплопроводности. Выражения (15) показывают, что при низких частотах термический модуль упругости $Z(\omega)$ асимптотически стремится к нулю по закону $\omega^{3/2}$, а динамический коэффициент теплопроводности $\lambda(\omega)$ стремится к статическому значению λ по закону $\omega^{1/2}$, что совпадает с результатами [9–13].

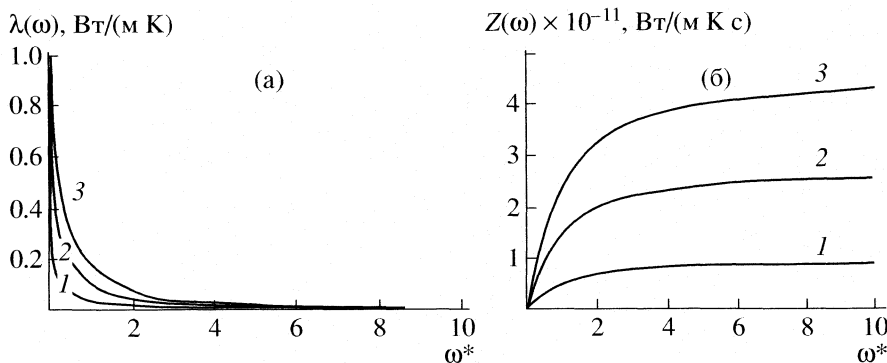
В пределе высоких частот ($\omega \rightarrow \infty$) выражения (10) и (11) с учетом (14) дают следующие асимптотики для $Z(\omega)$ и $\lambda(\omega)$:

$$\begin{aligned} Z_\infty &= \frac{5}{2} \rho \left(\frac{k}{m} \right)^2 T_0 + \frac{4\pi n^2 \sigma^3}{3} \times \\ &\times \left\{ \int_0^\infty \Phi_1(r) A_1(r) r^2 dr + \int_0^\infty \Phi_2(r) A_2(r) r^3 dr \right\} + \\ &+ \frac{4\pi n^2 \sigma^3 \mu_0}{9\beta} M_s |\nabla H| \int_0^\infty \Phi_1(r) r^2 dr \left(\frac{\partial g^0(r)}{\partial T} \right)_p, \end{aligned} \quad (16)$$

$$\lambda(\omega \rightarrow \infty) = \omega^{-1} \left[Z_\infty - \frac{5}{2} \rho \left(\frac{k}{m} \right)^2 T_0 \right].$$

Как видно из (16), при ($\omega \rightarrow \infty$) термический модуль упругости МЖ имеет конечное предельное значение, не зависящее от частоты ω , а коэффициент теплопроводности уменьшается по более медленному закону ω^{-1} , чем при высоких частотах согласно общей релаксационной теории ω^{-2} . Первое выражение (16) показывает, что МЖ при предельно высоких частотах, наряду с высокочастотными модулями объемной и сдвиговой упругости, имеет еще и высокочастотный термический модуль упругости.

Выражения (15) и (16) определяют лишь приближенное поведение $\lambda(\omega)$ и $Z(\omega)$ при низких и высоких частотах. Однако для количественного частотного исследования зависимости $\lambda(\omega)$ и $Z(\omega)$ необходимо проведение численных расчетов. Проведение численных расчетов требует знания явного вида потенциальной энергии взаимодействия частиц МЖ при наличии внешнего неоднородного магнитно-



Зависимости $\lambda(\omega)$ – а и $Z(\omega)$ – б от приведенной частоты при $|\nabla H| \sim 10^2$ (1), 3×10^2 (2), 5×10^2 А/м² (3).

го поля $\Phi(r)$, а также радиальной функции распределения $g(r)$, которые связаны с выбором конкретной модели МЖ.

Представим МЖ как коллоид мельчайших частиц твердого магнетита, покрытый поверхностно-активным слоем, находящийся во взвешенном состоянии в жидкости-носителе. Диаметры магнитных частиц $\sigma \sim 10^{-6}$ см, а их концентрация $\sim 10^{18}$ частиц в 1 см³. Основным механизмом, препятствующим прилипанию частиц, является броуновское движение магнитных частиц. Жидкость, в которой взвешено большое число мелких твердых частиц, можно рассматривать как однородную среду, если исследуются явления, характеризующиеся расстояниями, большими по сравнению с размерами частиц. Тогда согласно [14] потенциальную энергию взаимодействия частиц при наличии внешнего магнитного поля можно представить в виде:

$$\Phi(r_{ij}) = \Phi_j^H + \Phi^S(r_{ij}), \quad (17)$$

где $\Phi_j^H = -kTh(\mathbf{uH})/H$ – энергия взаимодействия частицы j с магнитным полем напряженности $\mathbf{H}$, направленным параллельно единичному вектору ориентации $\mathbf{u}$; $h = \mu_0 mH/kT$ – параметр Ланжевена; m – магнитный момент частицы; $\Phi^S(r_{ij}) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$ – потенциал Леннард-Джонса. Ввиду слабой концентрации магнитных частиц диполь-дипольным взаимодействием частиц пренебрегаем. Также пренебрегаем толщиной поверхностно-активного слоя, так как объемная доля его мала.

Следуя [15], радиальную ФР магнитных частиц выбираем в виде:

$$g(r, n, T) = y(r, \rho^*) \exp(-\Phi(r)/kT), \quad (18)$$

где для функции $y(r, \rho^*)$ в первом приближении ограничимся ее контактным значением, полученным Карнаханом–Старлингом:

$$y(r, \rho^*) = (2 - \rho^*)/(2(1 - \rho^*)^3). \quad (19)$$

Здесь $\rho^* = \frac{\pi}{6} n \sigma^3 = \frac{\pi \rho \sigma^3 N_0}{6M}$ – приведенная плотность, ρ – плотность МЖ, N_0 – число Авогадро, M – молярная масса.

Для МЖ на основе керосина и твердых частиц Fe_3O_4 , основываясь на выражениях (10) и (11), в широком диапазоне приведенной частоты проведены численные расчеты. При этом значения для концентрации (c), намагниченности насыщения (M_s), плотности МЖ (ρ) использовались при $t = 25^\circ\text{C}$ [4]. Значения градиента напряженности магнитного поля варьировались в пределах 10^2 – 5×10^2 А/м². Зависимости динамического коэффициента теплопроводности $\lambda(\omega)$ и термического модуля упругости $Z(\omega)$ от приведенной частоты $\omega^* = \omega \tau_1 = 10^{-7}$ – 10 ($\tau_1 \sim 10^{-12}$ с, тогда $\omega \sim 10^5$ – 10^{13} Гц) при $t = 25^\circ\text{C}$, $c = 12.8\%$, $M_s = 34.2 \times 10^3$ А/м, $\rho = 1340$ кг/м³ и трех значениях градиента напряженности магнитного поля приведены на рисунке.

Необходимо отметить, что ход всех кривых зависимостей $\lambda(\omega)$ и $Z(\omega)$, а также их порядок согласуется с общими выводами статистической теории коэффициентов переноса и упругих свойств жидкостей. Ввиду отсутствия экспериментальных данных по частотной зависимости $\lambda(\omega)$ и $Z(\omega)$ возможность проведения количественного сравнения нет.

В заключение отметим, что в отсутствие внешнего магнитного поля (10) и (11) переходят в известные выражения для классических жидкостей [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Berkovsky B.M., Fertman V.E., Nogotov E.F. et al. // Progr. Heat. Mass Transfer. 1971. V. 4. P. 191.
2. Фертман В.Е. // ТВТ. 1979. Т. 17. № 1. С. 196.
3. Фертман В.Е. // Инженерно-физический журнал. 1987. Т. 53. № 3. С. 502.
4. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости. М.: Химия, 1989. 239 с.

5. *Одинаев С., Адхамов А.А.* Молекулярная теория структурной релаксации и явления переноса в жидкостях. Душанбе: Дониш, 1998. 230 с.
6. *Одинаев С., Комилов К., Зарифов А.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 5. С. 864.
7. *Фишер И.З.* // ЖЭТФ. 1971. Т. 61. Вып. 4(10). С. 1647.
8. *Ernst M.H., Hauge E.H., van Leeuwen M.J.* // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 25. № 18. P. 1254.
9. *Pomeau Y.* // Phys. Rev. A: Gen. Phys. 1972. V. 5. № 6. P. 2569.
10. *Pomeau Y.* // Ibid. 1973. V. 7. № 3. P. 1134.
11. *Аджемян Л.Ц., Гринин А.П., Куни Ф.М.* // ТМФ. 1975. Т. 24. № 2. С. 255.
12. *Лагарьков А.Н., Сергеев Б.М.* // Успехи физ. наук. 1978. Т. 125. Вып. 3. С. 409.
13. *Эванс Д.Дж., Хенли Г.Дж., Гес З.* // Физика за рубежом. Серия А. Исследования. М.: Мир, 1988. С. 7.
14. *Ilg P., Kroger M., Hess S.* // Phys. Rev. 2005. E71. P. 051201.
15. *Юхновский И.Р., Головкин М.Ф.* Статистическая теория классических равновесных систем. Киев: Наукова думка, 1980. 372 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 541.183

АДСОРБЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПЛЕКСА РУТИН–БИОПОЛИМЕР С НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

© 2008 г. Т. В. Федянина, В. Н. Барвинченко, Н. А. Липковская, В. К. Погорелый

Национальная академия наук Украины, Институт химии поверхности, Киев

E-mail: l.tanya@ecotime.org.ua

Поступила в редакцию 14.06.2007 г.

Исследовано влияние комплексообразования с биополимерами на оптические и кислотные свойства природного флавоноида рутина. Установлена зависимость адсорбционного взаимодействия биологически-активных флавоноидов лекарственных растений с поверхностью наноразмерных частиц диоксида кремния от химической природы биополимера, адсорбата и свойств раствора.

В Институте химии поверхности НАН Украины разработан и внедрен в медицинскую практику энтеросорбент силикс – пирогенный высокодисперсный аморфный диоксид кремния (ВДК) [1–3]. С целью расширения спектра фармакологических свойств силикса были начаты работы по созданию нового поколения наноматериалов – лекарственных препаратов под общим названием “Фитосиликс”, содержащих наряду с силиксом нанодиспергированные лекарственные растения различного терапевтического действия [4, 5]. Одними из наиболее биологически активных природных соединений являются флавоноиды, типичный представитель которых рутин – 5,7,3',4'-тетрагидрооксифлавонол – обладает антиоксидантными, противовоспалительными, спазмолитическими, диуретическими и антисклеротическими свойствами [6, 7].

Нами установлено, что при взаимодействии с биополимерами (БПМ) разного строения – циклическим низкомолекулярным β -циклодекстрином [8], синтетическим водорастворимым поливинилпирролидоном (ПВП), сывороточным альбумином человека [9, 10] представитель полифенольных соединений кверцетин образует комплексы типа “гость–хозяин”. Вследствие этого изменяются его электрохимические, спектральные свойства, реакционная способность, повышается растворимость.

В данной работе исследовано влияние комплексообразования рутина (3-рутинозида кверцетина) в растворах сывороточного альбумина человека (САЧ) и ПВП на сорбционные свойства с наноразмерными частицами диоксида кремния и изучены супрамолекулярные образования на основе системы “биополимерный хозяин”–“органический гость” для получения препаратов с заданными свойствами путем адсорбции из раствора и для прогнозирования поведения в биологических средах. Рутин представляет собой кверцетин, протон С3–ОН-группы которого замещен рутиновой, что даст нам возможность изучить влияние

химического строения флавоноида на его способность связываться с БПМ и поверхностью диоксида кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали пирогенный высокодисперсный диоксид кремния (Калушский ОЭЗ) рутин (Sichuan Xieli Pharmaceutical Co. Ltd., Корея), САЧ с молекулярной массой 67 000 (Биофарма, Украина) и ПВП с молекулярной массой 8000 (BASF, ФРГ). Исходные растворы рутина с концентрацией 2×10^{-4} моль/л готовили путем растворения точных навесок препаратов в 40% растворе этилового спирта; 1.5% растворы САЧ и ПВП получали путем растворения точных навесок в дистиллированной воде. Для создания постоянной ионной силы использовали 1 моль/л раствор NaCl, полученный растворением соответствующей навески препарата квалификации “х.ч.” в дистиллированной воде. Кислотность растворов в диапазоне pH 2–8 устанавливали добавлением универсальной буферной смеси и контролировали с помощью стеклянного электрода универсального иономера ЕВ-7. Для регистрации электронных спектров рутина, САЧ и ПВП в растворах использовали спектрофотометр Specord M-40.

Рабочие растворы рутина (РУ) при разных значениях pH готовили следующим образом: в колбу на 5 мл сначала вносили 2 мл буферной смеси с pH в диапазоне 2–8, потом прибавляли 0.2 мл 1 моль/л NaCl и 0.5 мл 2×10^{-4} моль/л исходного раствора рутина в 40% этаноле, доводили водой до метки и перемешивали. Для приготовления рабочего раствора, который содержит комплекс рутина с БПМ, в колбу на 5 мл добавляли 2 мл буферной смеси с pH в диапазоне 2–8; 0.2 мл 1 моль/л NaCl; 1.5 мл 1.5% раствора БПМ и 0.5 мл 2×10^{-4} моль/л раствора рутина в 40% этаноле, доводили водой до метки и перемешивали. В конечном объеме 5 мл получали

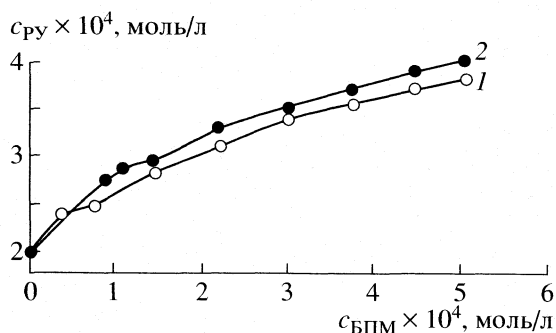


Рис. 1. Зависимости растворимости рутина от концентрации ПВП (1) и САЧ (2) в водных растворах при pH 7.4, $t = 25^\circ\text{C}$.

$c_{\text{ру}} = 2 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{БПМ}} = 6.72 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{этнола}} = 4\%$, $\mu = 0.2$.

В качестве сорбента использовали ВДК А-300 (удельная поверхность $300 \text{ м}^2/\text{г}$). Адсорбцию РУ и БПМ из водных растворов на поверхности ВДК изучали в статических условиях путем перемешивания их растворов при соответствующем значении pH с сорбентом до установления равновесия (120 мин) при 298 К. Во всех экспериментах общий объем раствора составлял $V = 20$ мл, масса сорбента $m = 0.1$ г. После установления равновесия растворы отделяли от твердой фазы центрифугированием. Величину адсорбции РУ и БПМ рассчитывали по разности концентраций исходного и равновесного растворов.

При определении равновесной концентрации комплекса РУ · БПМ использовали условный молярный коэффициент поглощения ϵ^R , для расчета которого соответствующую величину оптической плотности R определяли по методу базисной линии [11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования показали, что введение в раствор БПМ существенно изменяет свойства рутина. На рис. 1 приведены зависимости растворимости

Влияние образования супрамолекулярных комплексов (1 : 1) на свойства кверцетина и рутина

БПМ	$M_{\text{БПМ}}$	$\lg K_p$	$\Delta\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$ pH 7.4	ΔpK_a
Кверцетин [8, 9]				
β -CD	1135	3.57 ± 0.05	15	—
ПВП	8000	3.89 ± 0.04	5	0.12
САЧ	67000	5.04 ± 0.01	17	0.23
Рутин				
ПВП	8000	2.92 ± 0.03	4	0.10
САЧ	67000	3.45 ± 0.02	10	0.19

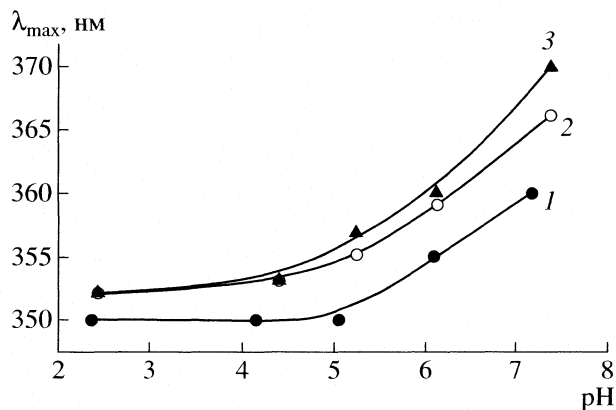


Рис. 2. Зависимости λ_{max} растворов рутина (1), рутина в присутствии ПВП (2) и САЧ (3) от pH; $c_{\text{ру}} = 2 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{БПМ}} = 6.72 \times 10^{-5}$ моль/л, $l = 1$ см.

сти рутина от концентрации БПМ, в исследуемых системах наблюдалось существенное увеличение растворимости флавоноида.

Графическим методом определяли состав комплекса РУ · БПМ по тангенсу угла наклона прямой, построенной в логарифмических координатах $-\lg [\text{РУ} \cdot \text{БПМ}] - -\lg [\text{БПМ}]$. Концентрацию рутина, связанного в комплекс $[\text{РУ} \cdot \text{БПМ}]$ находили, как разность между его общей $c_{\text{ру}}$ и равновесной $[\text{РУ}]$ концентрациями. Величину $[\text{РУ}]$ определяли как растворимость РУ в водном растворе той же кислотности, но не содержащем БПМ. Равновесную концентрацию $[\text{БПМ}]$ принимали равной его общей концентрации $c_{\text{БПМ}}$. Полученные зависимости линейны ($R_{\text{ПВП}} = 0.999$, $R_{\text{САЧ}} = 0.998$) и имеют угол наклона, тангенс которого = 1. Это свидетельствует об образовании комплексов с соотношением компонентов РУ : БПМ = 1 : 1. Исходя из найденного состава и величин растворимости рутина в растворах БПМ рассчитали условные константы равновесия (K_p) образования комплексов РУ · ПВП и РУ · САЧ (таблица) по формуле:

$$K_p = [\text{РУ} \cdot \text{БПМ}] / [\text{РУ}][\text{БПМ}].$$

С рутином БПМ образуют менее прочные комплексы, чем с кверцетином, о чем свидетельствует уменьшение величины $\lg K_p$ (таблица).

Супрамолекулярное взаимодействие рутина с БПМ, как и в случае кверцетина, проявляется также в изменении его спектральных характеристик, в частности батохромном сдвиге спектров поглощения (рис. 2), который может быть вызван увеличением поляризации его молекулы в комплексах с БПМ.

Однако при взаимодействии КВ с БПМ величина $\Delta\lambda_{\text{max}}$ больше, чем в системе РУ–БПМ (таблица). Изучение спектров поглощения рутина в отсутствие и в присутствии БПМ в широком ин-

тервале pH позволило рассчитать по стандартной методике [11] константы диссоциации (pK_a) флавоноида в этих системах. Уменьшение значений величин pK_a (рутина в соединениях РУ · ПВП и РУ · САЧ по сравнению с чистым рутином (ΔpK_a , таблица) свидетельствует об усилении кислотных свойств рутина и согласуется с предположением об увеличении поляризации его молекулы при комплексообразовании с БПМ.

Вопреки множественности реакционных донорно-акцепторных центров в ряду изученных биополимеров, они образуют с флавоноидом комплексы только состава 1 : 1. Можно было бы предположить, что рутин взаимодействует преимущественно с концевыми группами $RCOO^-$ или RNH_3^+ , поскольку связывание флавоноида с полипептидными участками вдоль цепи (спирали) ограничено пространственными препятствиями для проникновения молекулы рутина внутрь спирали и занятостью донорно-акцепторных центров полимера в образовании внутримолекулярных водородных связей.

Однако из химии биорегуляторных процессов [12] известно, что проникающие в организм химические соединения циклического или гетероциклического строения с асимметрично расположенными полярными и гидрофобными заместителями, к которым относится и рутин, распознаются особыми рецепторами молекулы альбумина, локализованными, по-видимому, в наиболее подвижных участках полипептидной цепи у открытых сторон каждого из трех доменов белка. В работе [10] при изучении структуры комплекса кверцетина, гликозидом которого является рутин, с САЧ флуоресцентным методом сделан вывод, что внутри комплекса кверцетин · САЧ происходит перенос энергии от триптофанового остатка (Trp214) белка в возбужденном состоянии на хромофор флавоноида. Единственный в данном белке Trp214 является частью так называемого домена ПА, который может связывать в своей гидрофобной полости различные лиганды, включая варфарин, принадлежащий к классу кумаринов, структурно родственных флавоноидам. Данные рентгеноструктурного анализа, полученные при изучении комплексообразования САЧ, также подтвердили, что лиганды связываются с группировкой Trp214, находящейся в домене ПА [10, 13].

Полученные нами экспериментальные данные по растворимости рутина также согласуются с предположением о вхождении рутина в гидрофобную полость САЧ и, возможно, предполагают аналогичный механизм в случае ПВП, который в водных разбавленных растворах имеет форму статистического клубка [14], в котором могут существовать гидрофобные полости.

Для выяснения закономерностей сорбционных взаимодействий отдельных компонентов в системе РУ–БПМ–ВДК и влияния на них комплексообразования

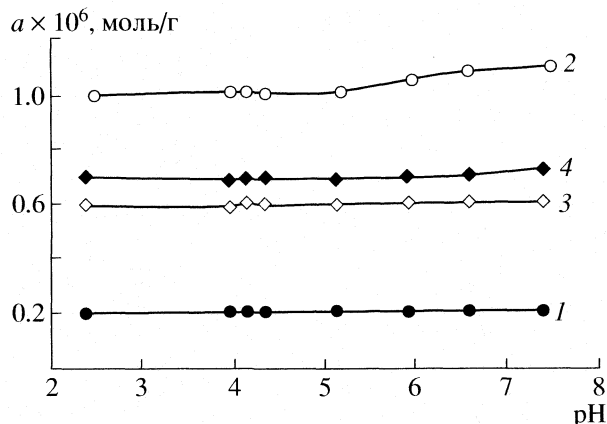
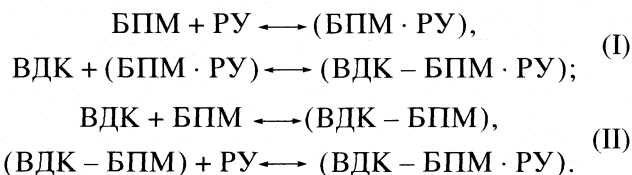


Рис. 3. Зависимости сорбции рутина (1), ПВП (2) и рутина в присутствии ПВП (3, 4) от pH; $c_{\text{РУ}} = 2 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{ПВП}} = 6.72 \times 10^{-5}$ моль/л, $l = 1$ см, $m_{\text{SiO}_2} = 0.1$ г.

зависимости были изучены свойства тройных поверхностных комплексов в зависимости от условий их образования. Исходя из поставленной задачи сорбционные исследования проводили по схемам:



Согласно схеме (I) супрамолекулярный комплекс РУ · БПМ образуется в растворе и затем сорбируется на поверхности ВДК, а по схеме (II) на кремнеземе предварительно сорбируется БПМ, и такой модифицированный сорбент после высушивания используется для адсорбции рутина.

При анализе взаимодействия РУ, КВ и БПМ и с поверхностью ВДК нами прежде всего исследована pH-зависимость адсорбции. Сорбция рутина существенно меньше, чем кверцетина. Сорбция ПВП, согласно литературным [15] и экспериментальным (рис. 3, кривая 2) данным, в изученном интервале pH практически не зависит от кислотности раствора. Рутин в форме комплекса с ПВП сорбируется значительно эффективнее, чем индивидуально, а соответствующие pH-зависимости описываются кривыми, подобными сорбции самого рутина (рис. 3, кривые 3, 4). Сопоставление кривых 3 и 4 показывает, что взаимодействие рутина с ВДК, модифицированным ПВП (II), несколько предпочтительнее, чем адсорбция его в виде супрамолекулярного комплекса (I).

Иной вид pH-зависимости адсорбции наблюдается в случае САЧ. Известно, что соответствующая зависимость для белковых молекул имеет колоколообразную форму с максимумом в области pH изоэлектрической точки белка [1].

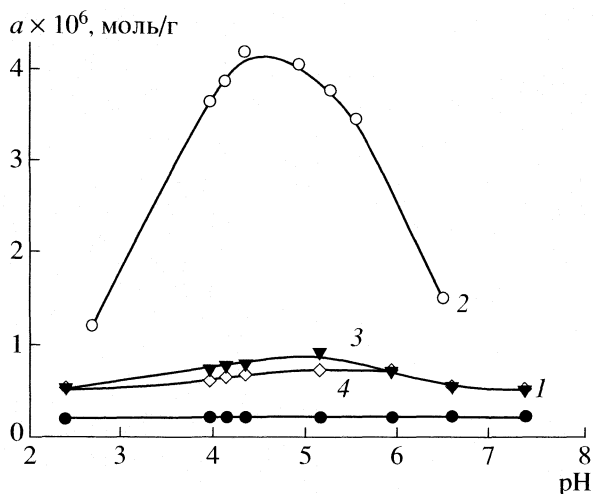


Рис. 4. Зависимости сорбции рутина (1), САЧ (2) и рутина в присутствии САЧ (3, 4) от рН; $c_{ру} = 2 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_{САЧ} = 6.72 \times 10^{-5}$ моль/л, $l = 1$ см, $m_{SiO_2} = 0.1$ г.

Действительно, максимум адсорбции САЧ находится при рН 4.9, что типично для систем, в которых взаимодействие белка с поверхностью кремнезема происходит за счет электростатических сил и водородных связей [1] (рис. 4, кривая 2), а введение рутина абсолютно не влияет на сорбцию этого белка. В то же время, сорбция рутина на поверхности в виде комплекса с САЧ, описывается характерной для белков колоколообразной формой зависимости от рН, максимум которой также находится в области изоэлектрической точки. Кроме того, вхождение рутина в состав супрамолекулярного комплекса приводит к увеличению величины его адсорбции. При сравнении сорбируемости кверцетина и рутина нами установлено, что адсорбционная способность кверцетина в комплексе с БПМ в 2–4 раза выше, чем адсорбция в системе РУ–БПМ. Это свидетельствует о том, что ОН-группы флавоноидов играют определяющую роль в донорно-акцепторных взаимодействиях с протонами активными БПМ и определяют энергетическую составляющую суммарного эффекта комплексообразования (ΔH), тогда как гидрофобные взаимодействия выполняют функцию структурообразующего фактора (ΔS).

Таким образом, нами установлено, что взаимодействие биополимеров – поливинилпирролидона и глобулярного белка сывороточного альбумина человека – с природным антиоксидантом рутином в водной среде приводит к образованию супрамолекулярных комплексов биополимер–флавоноид с

соотношением компонентов 1 : 1. В результате комплексообразования изменяются оптические свойства рутина, увеличивается поляризация его молекулы и кислотные свойства, существенным образом возрастает растворимость. Подобные изменения свойств наблюдались и в случае кверцетина. Показано существенное влияние химической природы адсорбата на величину адсорбционного взаимодействия биологически-активных флавоноидов лекарственных растений с поверхностью наноразмерных частиц диоксида кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. Киев: Наукова думка, 2003. 415 с.
2. Чуйко А.А., Погорельский В.К. Химия, физика и технология поверхности / Под ред. П.П. Горбика. Киев: Наукова думка, 2006. С. 346.
3. Chuiko O.O., Pentiyuk O.O., Pogorely V.K. // Colloid Silica Fundamentals and Application. 2005. V. 13. P. 177.
4. Pogorelyi V.K., Barvinchenko V.N., Lipkovska N.A. et al. // Chemistry, Physics and Technology of Surfaces. 2001. Iss. 4/6. P. 301.
5. Чуйко О.О., Барвинченко В.М., Погорельский В.К. Спосіб одержання твердої лікарської форми з регулюванням вивільненням активної речовини: Пат. 50289 А України // Бюл. 2002 № 10.
6. Машиковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2005. 1200 с.
7. Rice-Evans C., Packer L. Flavonoids in Health and Disease. N.Y.: Marcel Dekker, 1998. 632 p.
8. Липковська Н.О., Барвинченко В.М., Погорельский В.К. // Фарм. журн. 2000. № 6. С. 66.
9. Липковская Н.А., Барвинченко В.Н., Погорельский В.К. и др. // Физикохимия наноматериалов и супрамолекулярных структур / Под ред. А.П. Шпака, П.П. Горбика. Киев: Наукова думка, 2007. С. 318.
10. Dangles O., Dufour C., Bret S. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1999. № 4. P. 737.
11. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. 199 с.
12. Химия биорегуляторных процессов / Под ред В.П. Кухаря и А.И. Луйка. Киев: Наукова думка, 1991. 368 с.
13. Kragh-Hansen U., Brennan O., Galliano M. et al. // Mol. Pharmacol. 1990. V. 37. P. 238.
14. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Кацаева В.Н. Введение в химию полимеров. М.: Высш. школа, 1998. 151 с.
15. Митина Н.С., Баран А.А. // Укр. хим. журн. 1990. Т. 56. № 6. С. 578.

УДК 532.614

ОБ ИНДИКАТОРНОМ МЕТОДЕ ИЗУЧЕНИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ЧАСТИЦ СУСПЕНЗИЙ

© 2008 г. М. А. Рязанов

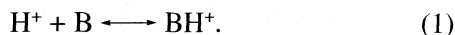
Российская академия наук, Уральское отделение, Коми Научный Центр, Институт химии, Сыктывкар

E-mail: ryazanov@online.ru

Поступила в редакцию 23.10.2007 г.

Показано, что определение концентрации кислотно-основных центров на поверхности суспензий по адсорбции индикаторов требует очень точного измерения изменения pH растворов до и после адсорбции соответствующего индикатора, чем обычно пренебрегают.

Кислотно-основные свойства растворов макромолекул, коллоидных частиц и поверхностных групп сорбентов играют важную роль при описании и предсказании их поведения в изучаемых системах [1–3]. Широкое распространение в последнее время, благодаря своей простоте, получил так называемый индикаторный метод, в котором частицы суспензий рассматриваются как твердые кислоты и основания различного типа (по Бренстеду или Льюису) [2]. Данный метод основан на способности их поверхности переводить присутствующие в равновесном растворе молекулы основания В (индикатора) из нейтральной в сопряженную кислотную форму BH^+ :



Показатель константы диссоциации индикатора определяется соотношением

$$pK_a = -\lg K_a = -\lg \frac{a_{H^+} a_B}{a_{BH^+}} \quad (2)$$

и может использоваться в качестве характеристики кислотно-основных свойств активной группы поверхности, вызывающей смещение равновесия (1).

Выбирая индикаторы с различными значениями pK_a , можно построить относительную шкалу кислотности изучаемой поверхности. Одним из методов определения концентрации кислотно-основных центров поверхности (в ммоль на 1 г суспензии) является метод аминного титрования [2], когда суспензированная твердая кислота титруется раствором бутиламина (в соответствующем растворителе) до изменения окраски индикатора. Используя индикаторы с различными значениями pK_a , можно определить концентрацию кислотно-основных центров различной силы.

В [4–8] для определения концентрации активных центров предлагается использовать величину адсорбции индикатора.

Эксперимент поставлен следующим образом. Две примерно одинаковые навески (0.02 г) образца помещали в мерные пробирки емкостью 10 см³ и заливали первую пробирку определенным объемом V_1 стандартного раствора индикатора, а вторую пробирку 2–3 см³ дистиллированной воды. Обе пробирки перемешивали встряхиванием в течение 2 ч. По окончании сорбции раствор из первой пробирки после центрифугования фотометрировали относительно воды, получая значение оптической плотности A_1 , и измеряли его pH₁. Раствор из второй пробирки также центрифуговали, добавляли к нему соответствующий объем индикатора, после чего измеряли его оптическую плотность A_2 и кислотность pH₂. Эксперимент со второй пробиркой (холостой опыт) позволял учесть процессы взаимодействия растворителя с поверхностью изучаемого сорбента.

Если в эксперименте использовался, например, одноцветный индикатор, то на основании выполненного эксперимента можно составить следующую систему трех уравнений:

$$\begin{aligned} pH_0 &= pK_a + \lg \frac{\varepsilon c_0 - A_0}{A_0}, \\ pH_1 &= pK_a + \lg \frac{\varepsilon c_1 - A_1}{A_1}, \\ pH_2 &= pK_a + \lg \frac{\varepsilon c_0 - A_2}{A_2}, \end{aligned} \quad (3)$$

где ε – коэффициент экстинкции кислот (окрашенной) формы индикатора, индекс 0 относится к исходному раствору индикатора, индекс 1 соответствует основному опыту, а индекс 2 – холостому опыту. Данная система уравнений может быть решена относительно величин ε

и c_1 . Разность величин c_0 и c_1 непосредственно связана с количеством активных центров q , со-

ответствующих величине pK_a используемого индикатора:

$$q = \frac{V_1}{m}(c_0 - c_1) = \frac{V_1 c_0}{m} \left[1 + \frac{A_1[(A_0 - A_2)\exp(2.303\Delta pH_1) + A_2\exp(2.303\Delta pH_2) - A_0]}{A_0 A_2[1 - \exp(2.303\Delta pH_2)]} \right], \quad (4)$$

где m – масса навески исследуемого вещества, величины ΔpH_1 и ΔpH_2 равны $\Delta pH_1 = pH_1 - pH_0$ и $\Delta pH_2 = pH_2 - pH_0$. При используемой методике эксперимента величины ΔpH_1 и ΔpH_2 , очевидно, невелики. Уравнение (4) может быть упрощено разложением экспонент в ряд с точностью до величин первого порядка малости. В результате имеем:

$$q = \frac{V_1 c_0}{m} \left[1 - \frac{A_1 \Delta pH_1}{A_2 \Delta pH_2} + \frac{A_1}{A_0} \left(\frac{\Delta pH_1}{\Delta pH_2} - 1 \right) \right]. \quad (5)$$

Рассматриваемая методика позволяет охарактеризовать кислотность поверхности величиной pK_a используемого индикатора и определить соответствующее количество активных центров на его поверхности, но требует достаточно точного измерения изменения pH растворов в процессе описанного эксперимента, что сомнительно в случае рекомендуемых авторами небольших навесок (от 20 до 100 мг).

Даже если сами величины ΔpH_1 и ΔpH_2 окажутся достаточно малыми, их отношение может довольно сильно отличаться от 1, что значительно исказит рассчитываемую по уравнению (5) величину. Пренебрежение изменением pH растворов в процессе адсорбции индикатора [5–8], очевидно, вносит неучитываемую погрешность в результаты эксперимента.

В связи с этим можно прийти к выводу, что наиболее адекватным методом изучения кислотно-основных свойств твердых поверхностей является метод, основанный на результатах потенциометрического титрования изучаемой суспензии [1–3, 9], в котором определяется не изменение pH раствора в присутствии и в отсутствие изучаемого образца, а его абсолютное значение в растворе, находящемся с ним в равновесии. В процессе титрования происходит смещение этого равновесия, в результате чего оказывается возможным из кривой титрования определение серии значений pK , характеризующих кислотную диссоциацию соответствующих центров поверхности. В этом случае величины pK_i , соответствующие кислотной диссоциации кислотно-основных центров поверхности изучаемого образца, могут быть рассчитаны по уравнениям вида (2), если под a_{B, H^+} и

a_{B, H^+} понимать концентрации депротонированной и протонированной форм соответствующего центра поверхности. Сумма этих величин равна концентрации соответствующего центра на поверхности изучаемого образца.

График относительной доли данных величин от общей концентрации кислотно-основных центров в зависимости от характеризующих их величин pK может быть назван pK -спектром, являющимся общей характеристикой кислотно-основных свойств изучаемого образца. Методика расчета pK -спектров на основании кривой потенциометрического титрования суспензии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ подробно рассмотрена в работе [9]. В [10] данная методика использовалась при изучении кислотно-основных свойств золей гидратированного оксида алюминия.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 05-05-65112).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. James R.O., Parks G.A. // Surface and Colloid Science / Ed. by E. Mattijevic. V. 12. N.Y., London: Plenum Press, 1982. P. 119.
2. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 183 с.
3. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ равновесий на поверхности комплексообразующих кремнеземов. Харьков: "Око", 1997. 136 с.
4. Нечипоренко А.П., Буренина Т.А., Кольцов С.И. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. Вып. 9. С. 1907.
5. Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Нечипоренко А.П. // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. № 8. С. 1708.
6. Васильева И.В., Мякин С.В., Рылова Е.В., Корсаков В.Г. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 1. С. 84.
7. Черемисина О.А., Сычев М.М., Мякин С.В. и др. // Там же. 2002. Т. 76. № 9. С. 1629.
8. Алексеев С.А., Корсаков В.Г., Сычев М.М. и др. // Там же. 2006. Т. 80. № 4. С. 700.
9. Рязанов М.А., Дудкин Б.Н. // Коллоидн. журн. 2003. Т. 65. № 6. С. 831.
10. Рязанов М.А., Дудкин Б.Н. // Там же. 2004. Т. 66. № 6. С. 807.