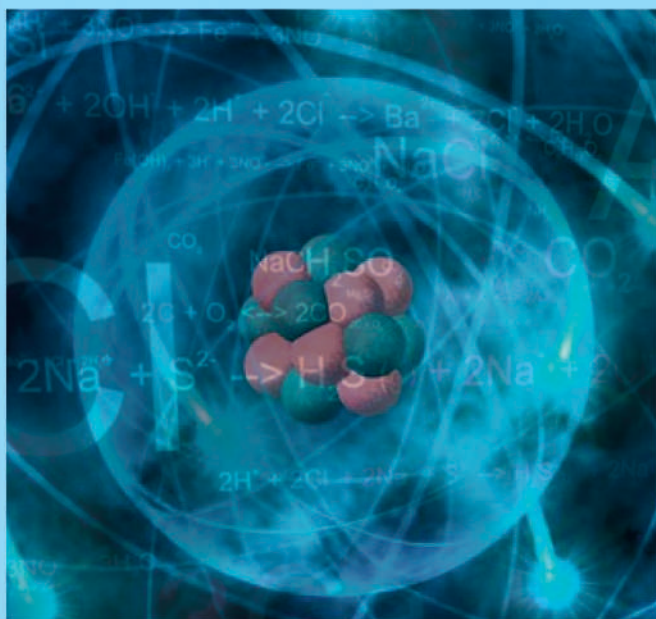


З. А. Мансуров
Е. К. Онгарбаев
К. К. Кудайбергенов

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Учебное пособие



Алматы 2015

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

З. А. Мансуров
Е. К. Онгарбаев
К. К. Кудайбергенов

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Учебное пособие

Алматы
«Қазақ университеті»
2015



УДК 544 (075)

ББК 24.5 я 7

М 23

*Рекомендовано к изданию Ученым советом
факультета химии и химической технологии
и РИСО КазНУ им. аль-Фараби
(протокол №2 от 16.01.2015 г.)*

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор **А.С. Масалимов**
доктор химических наук, профессор **Р.Г. Абдулкаримова**
кандидат физико-математических наук **Е.Т. Алиев**

Мансуров З.А.

М 23 Химическая физика: учебное пособие / З.А. Мансуров,
Е.К. Онгарбаев, К.К. Кудайбергенов. – Алматы: Қазақ уни-
верситеті, 2015. – 418 с.

ISBN 978-601-04-1024-4

В пособии изложены теоретические представления элементарных процессов в химии, методы исследования элементарных реакций, основные понятия о цепных реакциях, рассмотрены природа и свойства электронно-возбужденных состояний, кинетика фотохимических реакций.

Пособие предназначено для студентов, магистрантов и PhD-докторантов химических факультетов университетов, специализирующихся в области химической физики, нанотехнологии, также оно может быть использовано для ознакомления студентами и специалистами смежных областей науки.

УДК 544 (075)

ББК 24.5 я 7

ISBN 978-601-04-1024-4

© Мансуров З.А., Онгарбаев Е.К., Кудайбергенов К.К., 2015

© КазНУ им. аль-Фараби, 2015



ПРЕДИСЛОВИЕ

Изучение механизма сложных реакций, прежде всего цепных, породило интерес к реакциям с участием промежуточных частиц – атомов и радикалов. В середине текущего столетия создан ряд методов и приемов изучения этих, как правило, быстро протекающих реакций. Среди них особо важное значение имеет метод ЭПР (электронный парамагнитный резонанс) – один из методов радиоспектроскопии – резонансное поглощение электромагнитной энергии в сантиметровом или миллиметровом диапазоне длин волн веществами, содержащими парамагнитные частицы. Был накоплен обширный экспериментальный материал о кинетике элементарных реакций атомов и радикалов в газовой и твердой фазах. Появилась новая важная область – область кинетики элементарных реакций лабильных частиц: атомов, свободных радикалов, неустойчивых ионов.

Дальнейшее развитие экспериментальной техники и теоретического анализа элементарного акта привело к изучению перераспределения энергии при столкновении частиц, поведения колебательно- и электронно-возбужденных частиц, кинетики протекания реакций в условиях нарушенного максвелл-больцмановского распределения энергии. В итоге возникла химическая физика.

В настоящее время на основании анализа развития наукоемких технологий и с учетом исследований, проводимых в области химической физики процессов горения, плазмохимии и материаловедения приоритетными являются следующие направления:

- а) создание новых наноуглеродных материалов с заданными свойствами из углеводородного сырья;
- б) получение чистых материалов и сплавов с заданными свойствами и структурой;



в) фундаментальные основы глубокой комплексной переработки минерального сырья в условиях истощения минерально-сырьевых ресурсов, с получением конкурентоспособной продукции повышенной товарности: внепечная металлургия методом СВС.

Для успешного выполнения этих приоритетных направлений необходимо проведение дальнейших фундаментальных исследований для создания высокотехнологичных производств с использованием местного минерального и углеводородного сырья – потенциальных источников экономического роста государства.

Институт проблем горения и кафедры химической физики и материаловедения факультета химии и химической технологии КазНУ им. аль-Фараби являются единственными учреждениями в Республике Казахстан, которые осуществляют и координируют исследовательскую работу и подготовку кадров в области химической физики и материаловедения. На протяжении ряда лет здесь ведутся исследования СВС новых материалов, синтеза наноматериалов в пламенах, а также развития теории горения. Изучение всех этих вопросов связано с необходимостью проведения большого комплекса фундаментальных исследований в области тепломассопереноса, аэродинамики и горения с учетом кинетики химических реакций и образования экологически вредных веществ, что имеет первостепенное значение для нашего государства.

В течение более 20 лет на кафедре химической кинетики и горения, ныне химической физики и материаловедения, читается специальный курс «Химическая физика», на основе которого подготовлено настоящее издание. Ранее дважды на казахском языке были изданы учебные пособия «Химиялық физика».

Настоящее учебное пособие написано с целью дать полное представление о современной химической физике, ее теориях, методологии и фактографии. Пособие написано с учетом современных программ кафедры химической физики и материаловедения.



Учебное пособие содержит разделы, дающие базовые знания о химической физике. Материал изложен в 9 главах общим объемом 386 страниц: 1 глава – «Элементарные процессы в химии», 2 глава – «Методы исследования элементарных реакций», 3 глава – «Химия высоких энергий», 4 глава – «Цепные реакции», 5 глава – «Основы горения и взрыва», 6 глава – «Макрокинетика». 7 глава – «Нанокристаллы» – посвящена малым кристаллам, в которых значительная доля атомов (молекул, ионов) расположена на поверхности или в приповерхностном слое. 8 глава – «Адсорбция и катализ», в которой рассматриваются адсорбционные явления и примеры каталитических превращений с участием поверхности твердого тела. 9 глава – «Механохимия твердых тел», которая охватывает основные положения механохимии и способы механохимической обработки органических и неорганических материалов.

Учебное пособие рекомендуется для студентов, магистрантов и PhD докторантов по специальности «Химия», «Нanomатериалы и нанотехнологии» и «Химическая технология взрывчатых веществ и пиротехнических средств».



ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие «Химическая физика» отражает современное состояние этой науки. Имя Николая Николаевича Семенова, выдающегося ученого XX века, одного из главных создателей химической физики, по праву стоит в одном ряду с великими именами М.В. Ломоносова и Д.И. Менделеева.

Н.Н. Семенов известен, прежде всего, как ученый, открывший вместе с сотрудниками разветвленные цепные реакции и создавший теорию цепного и теплового взрыва. Нобелевская премия, полученная Семеновым в 1956 г., явилась всемирным признанием его вклада в науку. Несомненно, что цепные, в том числе разветвленно-цепные, реакции играют огромную роль, причем не только в химии (вспомним хотя бы ядерные цепные реакции).

Однако наука химическая физика, как ее понимал Н.Н. Семенов, значительно шире, чем теоретическое и экспериментальное описание цепных реакций: она включает применение физического подхода к изучению самых разных явлений химии, ее главная цель – понимание физической сущности, химических процессов – как цепных, так и нецепных.

Эти технологии основаны на использовании таких физических явлений, как плазма, разряд, лазерное излучение, обработка поверхностей потоками различных частиц и т.п. Развитие новых методов анализа с использованием лазерной техники, иницирование и стимулирование химических процессов требуют изучения механизмов химических реакций на уровне элементарных актов как в газовой, так и в конденсированных фазах и на границах раздела фаз.

Специалисты-химики, особенно с техническим уклоном, должны в настоящее время глубоко понимать взаимосвязи ос-



новых физических и химических процессов, проходящих в технологических реакторах; быть готовыми к быстрому внедрению и использованию новейших нетрадиционных технологий. По определению Нобелевского лауреата академика Н.Н. Семенова, теоретическую основу таких технологий предоставляет именно химическая физика, изучающая физические основы химических превращений.

В настоящее время по ряду направлений химической физики имеются монографические исследования ученых России, зарубежных стран и, в том числе, Казахстанских ученых, издается ряд международных журналов. Достижения химической физики широко применяются в учебных процессах в ведущих зарубежных вузах.

Н.Н. Семенов подчеркивает, что *химия* – это наука о химических превращениях и о свойствах индивидуальных химических соединений.

В основе химических превращений лежат физические процессы перемещения атомов и изменения состояний электронных оболочек атомов и молекул. Химия с помощью своих экспериментальных методов открыла много закономерностей этих превращений:

- периодический закон Менделеева;
- основы теории строения (Бутлеров и др.);
- правила валентности;
- закономерности пространственного расположения атомов и связей в молекулах;
- кратные связи и их сопряжение;
- координационные связи;
- правила реакционной способности и многие другие.

Однако до появления квантовой механики эти закономерности оставались чисто эмпирическими и возникшие понятия не были до конца осмыслены. Казалось, что химические закономерности представляют собой специфическую обособленную область, не имеющую отношения к физике.

Первым шагом, открывшим путь проникновения физики в химию, была теория строения атомов Бора. Под ее влиянием



стали развиваться первые теории химической связи. Появились теории гомеоплярной связи Льюиса и ионной связи Косселя.

Уже на этом этапе стало ясно, что в основе строения как атома, так и молекулы лежат общие законы, которые имеют прямое отношение к физике. Однако только после того, как Э. Шредингер открыл квантовую механику, получили объяснение основные химические закономерности и были осмыслены введенные химиками понятия.

Пионерской работой В. Гейтлера и Ф. Лондона был дан мощный толчок развитию теории химической связи. Зародилась квантовая химия, первым шагом которой было решение основной задачи химии – о природе химических сил. Было объяснено, почему, например, два атома водорода притягиваются один к другому, если спины этих электронов антипараллельны, в то время как два атома гелия взаимно отталкиваются. Получили объяснение важнейшие свойства химических связей: их насыщенность, направленность, полярность, кратность.

Одновременно с внедрением в химию квантовой механики, шло интенсивное развитие химических методов исследования строения вещества. В 20-30-х годах XX века главная роль здесь принадлежала атомной и молекулярной спектроскопии и дифракционным методам исследования, которые внесли существенный вклад в развитие химии. Началось изучение электронного строения атомов, молекул и радикалов, изучение геометрической структуры молекул, внутримолекулярных колебаний электрических и магнитных свойств молекул и др.

Новая химическая кинетика, основанная на этих идеях, стала бурно развиваться в начале XX века. Это, вероятно, не случайно по времени совпало с первыми работами Нильса Бора по электронному строению атомов, а в дальнейшем – с появлением квантовой механики. Раньше всего это новое направление химической кинетики появилось при изучении газофазных реакций в результате работ Макса Боденштейна и его школы, Ленинградской группы молодых физиков, а затем Оксфордской и частично Кембриджской групп молодых химиков. Все больше – становилось ясно, что очень многие, даже простейшие, реакции идут сложным путем с участием различных реакционноспособ-



ных частиц. Именно в результате этих работ возникло представление об элементарных стадиях химических реакций.

Таким образом, благодаря проникновению в химии теоретической физики и экспериментальных физических методов зародилась самостоятельная область науки — химическая физика, физика химического превращения и строения вещества.

Постепенно химическая физика проникла во все области химии и фактически стала играть роль ее теоретической основы. Примечательно, что именно в то время в США появился новый журнал «*Journal of Chemical Physics*», в Германии произошло отделение физической части журнала «*Физическая химия*», а в Ленинграде был создан Институт химической физики.

Для прогресса науки особенно важно было то, что химическая физика внесла в химию физический подход к исследованию явлений, физическую методологию и, в некоторой мере, физический образ мышления.

В химическую физику в качестве важнейших составных частей вошли и квантовая химия, и кинетика элементарных процессов.

Журнал «Химическая физика» в 1982 году стал первым представителем группы периодических изданий, выходящих в разных странах мира и посвятивших свои страницы физическим основам химического превращения вещества. Первым из журналов этой группы стал *Journal of Chemical Physics*, основанный в 1933 году Американским институтом физики. Кстати, это произошло вскоре, после того как в 1932 году Н.Н. Семеновым в Ленинграде был организован Институт химической физики. В первом номере *Journal of Chemical Physics* его первый редактор Harold C. Urey отмечал, что назрела необходимость иметь журнал, предназначенный как для физиков, работающих над традиционно химическими проблемами, так и для химиков, интересующихся атомными и молекулярными механизмами химических превращений и использующих для их изучения новые физические методы, основанные на недавних физических открытиях.

В настоящее время стык этих двух наук стал общепризнанной областью исследований. Химическую физику можно охарактеризовать как науку, объясняющую химическое строение и превращение веществ и устанавливающую их закономерности



на основе общих принципов, представлений и методов современной физики микромира и ее теоретического аппарата – квантовой механики. Среди традиционных тем химической физики – исследование любых химических структур и механизмов превращений неорганических и органических веществ, в том числе определяющих микроскопические свойства материалов и даже их биологические функции. Этим проблемам посвящены все традиционные разделы химической физики (квантовая химия, кинетика элементарных процессов, учение о горении и взрыве, современное учение о катализе, химия высоких энергий, ядерная химия, спиновая химия и т.п.), этим проблемам служат ее экспериментальные методы.

Слова «элементарный акт» являются, пожалуй, ключевыми для науки химическая физика.



1. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ХИМИИ

Все химические реакции являются сложными, т.е. состоят из совокупности связанных между собой элементарных реакций, называемых обычно *механизмом химических процессов*. Важнейшую роль играют лабильные короткоживущие промежуточные частицы. Один акт (стадию), продолжительностью $\sim 10^{-13}$ - 10^{-15} с, принято относить к элементарным, и их изучение – одна из важнейших задач дисциплины «химическая физика». Атомы, радикалы, ионы, возбужденные атомы и молекулы обладают избыточной энергией по сравнению со средней энергией реагирующих молекул. Известны две основные теории химической кинетики: переходного состояния и столкновений. Первая требует определения поверхностей потенциальной энергии для взаимодействующих частиц. Ее легче применить для «чисто» мономолекулярных реакций, т.е. для расчета скорости распада «изолированных» частиц, имеющих фиксированную энергию. По экспериментальной методике молекулярных пучков теперь прямо изучают единичные молекулярные столкновения, когда реагенты имеют точно установленную скорость, а иногда и точно установленные квантовые состояния и даже – ориентацию в пространстве.

Столкновения частиц делятся на три типа: упругие, неупругие и сопровождающиеся реакциями.

- | | |
|-------------------------------------|--|
| 1. <i>Упругие</i> – | внутренние квантовые состояния сталкивающихся пар не меняются. |
| 2. <i>Неупругие</i> – | квантовые числа сталкивающихся пар изменяются. |
| 3. <i>Сопровождающиеся реакцией</i> | Происходит химическое изменение реагентов. |



Межмолекулярные расстояния меньше со значительным перекрыванием электронных облаков, что приводит к образованию новой химической связи.

Поэтому в реакции важную роль играют внутренние энергетические состояния реагентов, а также энергия столкновения.

Как известно, при заданной температуре у молекул – равновесное тепловое распределение по поступательной энергии и по внутренним квантовым состояниям. И для реакций в известных макроскопических условиях получают физические характеристики системы, усредненные по тепловому распределению характеристик всех частиц-участников реакции. Это сильно затрудняет получение информации о микроскопических характеристиках, т.к. большая ее часть теряется из-за многократных столкновений.

Газофазные реакции можно изучать экспериментально на микроскопическом уровне за счет корреляции между конкретными начальными условиями и соответствующими им измеряемыми величинами (сечение реакций, угловое рассеяние и прочие).

Это позволяет получить много ценных сведений:

- о динамике реакций;
- о химической реакционной способности;
- о перераспределении энергии по всем степеням свободы всех сталкивающихся частиц.

Поэтому далее будем интерпретировать излагаемый материал именно в рамках теории столкновений (классический вариант, даже без квантово-механических уточнений). Напомним кратко ее суть.

1.1. Теория столкновений

Молекулярность простой реакции определяется числом частиц, участвующих в одном акте – моно-, би- и тримолекулярные. Сама теория – применение кинетической теории газов к га-



зофазным би- и тримолекулярным реакциям. Скорость бимолекулярной реакции А и В определяется произведением частоты столкновений А и В на вероятностный фактор – долю столкновений, приводящих к реакции. Частота, т.е. число столкновений А и В в единице объема за единицу времени Z_{AB} пропорциональна произведению концентраций:

$$Z_{AB} = z_{AB} C_A C_B,$$

где z_{AB} – фактор частоты двойных столкновений, который численно равен частоте столкновений А и В при $C_A = C_B = 1$.

Согласно кинетической теории, если А и В – бесструктурные жесткие шары, то

$$z_{AB} = \pi(r_A + r_B)^2 u_{AB}.$$

Согласно кинетической теории

$$\langle u_{AB} \rangle = [8kT/\pi\mu]^{1/2},$$

где $\mu = m_A m_B (m_A + m_B)^{-1}$. Отсюда:

$$z_{AB} = 4,57 \cdot 10^4 (r_A + r_B)^2 [1/M_A + 1/M_B]^{1/2} \sqrt{T} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$$

Обычно $z_{AB} \cong 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ или $10^{11} \text{ л} \cdot \text{моль} \cdot \text{с}^{-1}$. Фактор частоты столкновений А и В с относительной скоростью от u до $u+du$ равен:

$$z_{AB} = \pi(r_A + r_B)^2 [4\pi(\mu/2\pi kT)^{3/2} \exp(-\mu u^2/2kT) u^3 du]$$

Переходя к кинетической энергии столкновения U_K (в расчете на моль) и вводя фактор $P(U_K)$ – вероятность протекания реакции как функция от U_K , найдем:

$$z_{AB} = [8\pi(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B})]^{1/2} (RT)^{-3/2} (r_A + r_B)^2 \int_0^\infty U_K P(U_K) e^{-U_K/RT} dU_K$$



Для сопоставления с экспериментом, особенно в методе молекулярных пучков, удобна другая форма. Учтем, что $k = P_Z \cdot Z_{AB}$ (где P – стерический фактор, см. ниже) и обозначим $\pi(r_A + r_B)^2 P(U_K) = \sigma(E_K)$ – сечение реакции. Тогда:

$$k = \left[8 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \cdot \frac{1}{\pi} \right]^{1/2} (RT)^{3/2} \int_{E_0}^{\infty} U_K \sigma(E_K) e^{-U_K / RT} dU_K$$

Для того, чтобы прошла реакция, столкнувшимся частицам нужно преодолеть пороговую энергию E_0 . Частицы сталкиваются под разными углами, а для преодоления E_0 важна составляющая скорости вдоль линии, соединяющей центры, поэтому для $\sigma(E_K)$ имеем:

$$\sigma(E_K) = \begin{cases} 0 & (E_K < E_0); \\ \pi(r_A + r_B)^2 (1 - E_0/E_K) & (E_K \geq E_0). \end{cases}$$

В общем, для бимолекулярной реакции

$$k = [8 \cdot 10^7 \pi R T (1/M_A + 1/M_B)]^{1/2} \pi(r_A + r_B)^2 \exp(-E_0/RT).$$

Аррениуса энергия

$$E = R \frac{d \ln k}{d(1/T)} = E_0 + \frac{1}{2} RT,$$

а предэкспоненциальный фактор

$$A = [8 \cdot 10^7 \pi R T \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)]^{1/2} (r_A + r_B)^2.$$

Второй множитель в выражении для скорости химической реакции называется *стерическим фактором*. P_Z – вероятность осуществления реакции при столкновении частиц, энергия столкновения которых достаточна для протекания реакции. В P_Z



входит, прежде всего, вероятность должной ориентации друг относительно друга сталкивающихся частиц (для осуществления реакции необходимо перекрывание вполне определенных атомных орбиталей). Кроме того, сталкиваются частицы, находящиеся на разных колебательных и вращательных уровнях. Поэтому вместо $\sigma(U_K)$ надо учитывать $\sigma(U_K, i, j)$, где i и j – разные энергетические состояния частицы. Следовательно, P_Z и σ связаны друг с другом, т.е. P_Z зависит от сечения реакции для разных энергетических состояний частиц.

1.1.1. Обмен энергией при столкновении частиц. Упругие столкновения

Упругие столкновения (процесс Т-Т). Происходит перераспределение кинетической энергии между частицами (суммарная энергия сохраняется). При столкновении частиц 1-го сорта с неподвижными частицами 2-го сорта скорость передачи кинетической энергии U_{K1} равна

$$-\frac{dU_{K1}}{dt} = k_U U_{K1} N ;$$

$$U_{K1} = U_{K10} e^{-k_u N t} ,$$

где N – концентрация частиц 2-го сорта. Для жестких шаров

$$k_U = 2\sigma m_1 m_2 \frac{u_1}{(m_1 + m_2)^2} ;$$

$$\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2$$

Если частицы 2-го сорта тоже движутся, причем $u_1 > u_2$, $m_1 \ll m_2$, то среднее значение квадрата передаваемой энергии



$$\Delta U_{K1}^2 = 8 \frac{m_1}{m_2} U_{K1} U_{K2},$$

а время релаксации поступательной для частиц 1-го сорта

$$\tau_{\text{пост}} = m_2 / (z_0 m_1 N)$$

Таким образом, наиболее эффективная передача энергии будет при $m_1 = m_2$, но очень мало, если $m_1 \ll m_2$ (например, электрон сталкивается с молекулой).

1.1.2. Неупругие столкновения

Неупругие столкновения. Обмен между поступательной и вращательной энергиями (процесс T-R). Вероятность перехода кинетической энергии во внутреннюю (потенциальную) будет мала, если $\Delta U \gg h/2\pi\tau$, где τ – продолжительность столкновения (при неупругом ударе деформация ударяющихся тел увеличивается до тех пор, пока скорости их не сравняются, т.е. $u_1' = u_2' = u$, после чего тела перестают давить друг на друга и двигаются вместе). Численный расчет числа столкновений, необходимого для установления равновесного распределения по вращательным состояниям, дает при 1000 К $z_R(N_2)=10$, $z_R(O_2)=10$, $z_R(H_2)=200-300$, но при 300 К имеем $z_R(N_2)=4,8$; $z_R(O_2)=3,6$; $z_R(CO_2)=1,3-2,0$.

Обмен между поступательной и колебательной энергиями (процесс T-V). Есть две особенности установления равновесного распределения по колебательным степеням: 1) энергетическая емкость колебательных степеней свободы гораздо выше, чем поступательных и вращательных; 2) колебательная релаксация – очень медленный процесс (для колебательного возбуждения O_2 надо около 10^8 столкновений при комнатной температуре), хотя часто она происходит быстро относительно химической реакции. Простейший случай: атом А с двухатомным газом В-С,



причем $N_A \gg N_{BC}$. Пусть релаксация $E_V \rightarrow E_V^0$ описывается уравнением:

$$-\frac{dE_V}{dt} = \frac{E_V - E_V^0}{\tau_{V-T}}$$

(где E_V^0 – равновесное значение колебательной энергии в единице объема). Пусть BC будет гармонический осциллятор:

$$E_{V^0} = h \nu N_{BC} [\exp(h \nu / kT) - 1]^{-1}$$

Согласно квантовым правилам отбора ($\Delta v=1$), вероятности переходов $0 \rightarrow 1$ и $1 \rightarrow 0$ связаны:

$$P_{01} = P_{10} \exp(-h\nu/kT)$$

Время релаксации переходов T-V равно:

$$\tau_{VT}^{-1} = Z_{ABC} P_{10} (1 - \exp[-h\nu/kT])$$

Величина P_{10} зависит от потенциала межмолекулярного взаимодействия, и если его описать как $V = C \exp(-a r_{AB})$, то для комплекса A...B-C получим функции Ландау – Теллера:

$$\ln[\tau_{VT} Z_{ABC} (1 - \exp\{-h\nu/kT\})] \approx T^{-4/3},$$

Что согласуется с опытом по колебательной релаксации двух- и многоатомных газов (N_2 , O_2 , CO , CO_2 и др.), у которых колебательное возбуждение носит адиабатический характер.

1.1.3. Обмен колебательной энергией

Обмен колебательной энергией (процесс V-V). V-T и V-V – обмен происходит одновременно, и так как вероятности их ма-



лы, их можно считать независимыми. Пусть 2 частицы находятся в исходных колебательных состояниях m и s , а после столкновения переходят в состояния n и l . Вероятность такого перехода обозначим Q_{mn}^{sl} . Вероятности V-V-обмена связаны соотношением детального равновесия:

$$Q_{mn}^{sl} \exp\left(-\frac{E_s + E_m}{kT}\right) = Q_{nm}^{ls} \exp\left(-\frac{E_l + E_n}{kT}\right).$$

В системе гармонических осцилляторов сохраняется полная колебательная энергия, т.е. $E_m + E_s = E_n + E_l$. Для ангармонических осцилляторов наибольшая вероятность у одноквантовых переходов, но

$$E_m + E_s = E_{m \pm 1} + E_{s \pm 1} + \Delta E,$$

где ΔE – энергия, которая компенсируется за счет V-T-обмена. Теория показывает, что $Q_{01}^{10} = Q_{10}^{10} > P_{10}$, т.е. V-V-обмен идет гораздо быстрее, чем V-T, и опыт подтверждает это. Обмен между частицами одного сорта (гармоническими осцилляторами) идет так. Сначала за время $\tau_{V-V} \sim 1/ZQ_{10}$ устанавливается квазиравновесное распределение, отвечающее какой-то колебательной температуре T_V . Потом медленнее за время $\tau_{V-T} \sim 1/ZP_{10}$ это распределение переходит в максвелл – больцмановское ($T_V \rightarrow T$). Аналогично происходит V-V'-обмен между частицами разного сорта. Особенно быстро V-V'-обмен идет в условиях резонанса, когда энергии обменивающихся колебательных квантов равны. При низких давлениях быстрее идет гетерогенная релаксация колебательной энергии на стенках. Возможен также обмен энергией с переходом кинетической энергии в энергию электронного возбуждения.

1.2. Неравновесные химические реакции

Закон действующих масс подразумевает, что частица в ходе реакции не меняет квантовые состояния, т.е., строго говоря, от-



носится к заселенностям квантовых уровней, а не просто к концентрациям частиц. Если в ходе реакции не нарушается максвелл – больцмановское распределение реагирующих частиц по степеням свободы, то можно пользоваться кинетическими уравнениями для общих концентраций. Если распределение нарушается, то имеем дело с неравновесной кинетикой.

Могут быть две причины неравновесной кинетики:

1) в реакции расходуются самые богатые энергией частицы (ярче это проявляется, например, в эндотермических реакциях диссоциации); если скорость распада превысит скорость генерации активных молекул, то распределение колебательной энергии будет отличаться от равновесного, и скорость распада – станет ниже равновесной;

2) энергия, выделяющаяся в элементарных экзотермических актах, как правило, распределяется неравновесно по различным степеням свободы реагентов.

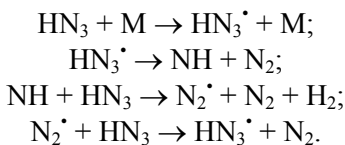
В равновесной кинетике Аррениусовский множитель $\exp(-E/RT)$ в k трактуется как относительная доля молекул, обладающих полной энергией (независимо от распределения по отдельным видам), достаточной для преодоления активационного барьера реакции. Если же реакция протекает неравновесно, то надо пользоваться неравновесной функцией распределения и в явном виде учитывать вклад отдельных степеней свободы в преодоление барьера. Наиболее велики отклонения для быстрых реакций, у которых скорость реакции сопоставима со скоростью релаксации. К сожалению, мы еще не можем решать полную систему кинетических уравнений для заселенностей с использованием сечений элементарных процессов. Применяются макроскопические характеристики – характерное время химической реакции $\tau_{\text{хим}}$ и время релаксации $\tau_{\text{рел}}$. С ростом $\tau_{\text{рел}}/\tau_{\text{хим}}$ растут неравновесные эффекты. Так как скорости химических реакций гораздо сильнее зависят от температуры, чем скорости релаксации, то ясно, что сильные отклонения от равновесия вероятнее в высокотемпературных реакциях.

Детально механизмы активации высоковозбужденных многоатомных частиц при соударениях неизвестны, но понятно, что



при достаточно высоких температурах (большой скорости реакции) равновесное распределение будет нарушаться не только вблизи энергетического порога, но и на нижних колебательных уровнях. Эти рассуждения – для эндотермических реакций, где сама реакция вызывает обеднение заселенности. Но еще выше отклонения, когда в ходе реакций распада образуются продукты со сверхравновесным запасом колебательной энергии. Если они эффективно обмениваются по V-V-каналу с исходными распадающимися молекулами, то это обеспечивает сверхравновесную заселенность колебательных уровней, т.е. дает энергетическую обратную связь с автоускорением реакции.

Пример: распад HN_3 :



Здесь в сильно экзотермической 3-й стадии происходит образование возбужденных молекул N_2^* , а в 4-й – процесс V-V-«накачки» исходных молекул HN_3 .

Для HN_3 находят $\tau_{\text{рел}}/\tau_{\text{хим}} \approx 10^{-3}$.

В случае таких реакций распада с дополнительной активацией продуктами наблюдают:

1) неравновесный режим распада есть в определенной области значений T , p и относительной концентрации распадающихся молекул;

2) в зоне неравновесности $T_V > T$, и скорость распада $v_{\text{набл}} > v_{\text{равн}}$;

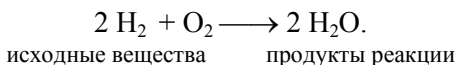
3) наблюдаемые $E_{\text{набл}}$ и порядок по давлению $n_{\text{набл}}$ непостоянны и в зависимости от степени неравновесности очень сильно отличаются от своих равновесных значений не только по абсолютной величине, но и по знаку; т.е. $E_{\text{набл}}$ и $n_{\text{набл}}$ связаны в основном с особенностями перераспределения энергии внутри реагирующей системы.



1.3. Основные понятия химической кинетики

Механизм химической реакции – это совокупность стадий, из которых она складывается.

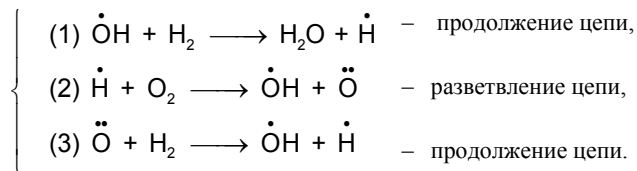
Пример. Реакция окисления водорода кислородом. Стехиометрическое уравнение:



Механизм реакции:



Звено цепи (повторяется много раз):



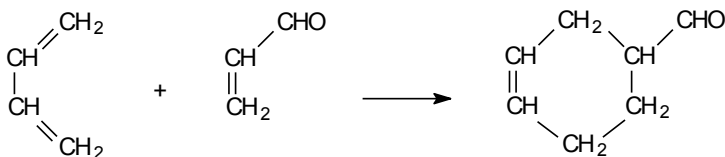
и т. д.

Это – разветвленный цепной механизм. За открытие разветвленных цепных реакций советский ученый академик Н.Н. Семёнов и английский ученый С. Хиншельвуд были удостоены Нобелевской премии. Звено цепи повторяется много раз, пока не погибнут в побочных реакциях промежуточные частицы — атомы H^\bullet , O^\bullet и свободный радикал OH^\bullet , или пока не израсходуется хотя бы одно из исходных веществ.

Простые и сложные реакции. *Простыми* называются реакции, состоящие только из одной стадии. *Сложными* называются реакции, состоящие из двух и более стадий.

Пример простой реакции – реакция Дильса – Альдера:





Пример сложной реакции – окисление H_2 кислородом.

Скорость химической реакции – это число актов превращения в единице объема в единицу времени.

Например, для реакции



где ν_i – стехиометрические коэффициенты, скорость равна:

$$W = -\frac{1}{\nu_A V} \cdot \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_B V} \cdot \frac{dN_B}{dt} = \dots = -\frac{1}{\nu_x V} \cdot \frac{dN_x}{dt} = -\frac{1}{\nu_y V} \cdot \frac{dN_y}{dt} = \dots$$

Здесь N_i – число молекул i -го вещества, находящихся в системе; V – объем системы; t – время. Все N_i являются функциями от t , V также может быть функцией от t . При $V = \text{const}$ V можно внести под знак дифференциала. При этом, учитывая, что $\frac{N_i}{V} = C_i$, где C_i – концентрация вещества i , получаем

$$W = -\frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dC_i}{dt}, \text{ если } i\text{-е вещество исходное,}$$

и

$$W = \frac{1}{\nu_j} \cdot \frac{dC_j}{dt}, \text{ если } j\text{-е вещество – продукт реакции.}$$

Кинетическое уравнение – это уравнение, описывающее зависимость скорости химической реакции от концентраций компонентов реакционной смеси.

Порядок реакции. Если зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ представить в виде



$$W = k \prod_{i=1}^n C_i^{n_i},$$

то величину n_i называют порядком реакции по веществу i . Для сложных реакций часто приходится пользоваться другим, эквивалентным определением, которое не опирается на конкретный вид зависимости скорости реакции от концентрации:

$$n_i = \left(\frac{\partial \ln(W)}{\partial \ln(C_i)} \right)_{C_j \neq i}$$

Сумму порядков по всем веществам называют *порядком реакции*.

$$n = \sum_{i=1}^{n_i} n_i$$

Константа скорости химической реакции и энергия активации. Множитель k в уравнении называют *константой скорости*. Она численно равна скорости реакции при концентрации всех реагирующих веществ, равной единице; k не зависит от концентрации реагирующих веществ, но зависит от температуры.

В большом числе случаев зависимость k от T может быть приближенно описана уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E/RT},$$

где T – абсолютная температура, A и E – параметры, в первом приближении не зависящие от T .

Параметр E называется *энергией активации*, а параметр A – *предэкспоненциальным множителем*. Иногда предэкспоненциальный множитель обозначают не через A , а через k_0 . Тогда уравнение Аррениуса принимает вид:

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$$



Появление энергии активации в выражении для константы скорости обусловлено тем, что профиль потенциальной энергии для химической реакции содержит барьер. Только частицы с достаточно большой энергией способны преодолеть эти барьеры.

Для практических расчетов энергии активации часто оказывается удобной формула:

$$RT^2 \frac{d \ln(k)}{dT} = E ,$$

которую используют для оценки энергии активации сложной реакции.

Элементарные акты химического превращения и элементарные реакции. Понятие элементарного акта возникло при рассмотрении химических превращений на атомно-молекулярном уровне.

Каждое единичное превращение исходной или промежуточной частицы (молекулы, иона, свободного радикала, комплекса и т. п.) называется *элементарным актом*.

Совокупность однотипных элементарных актов называют *элементарной реакцией* или *элементарной стадией*.

В ходе элементарной реакции преодолевается только один потенциальный барьер (рис. 1.1, а) или ни одного (рис. 1.1, б).

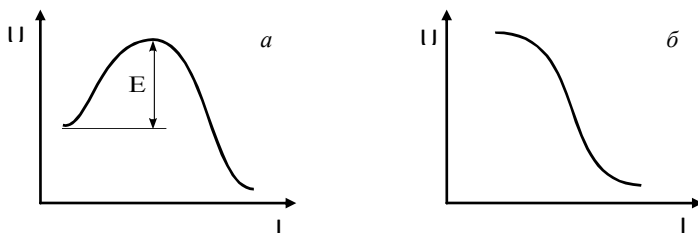
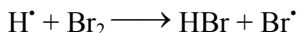


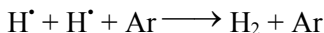
Рис. 1.1. Возможные профили потенциальной энергии для элементарной реакции



Пример реакции типа «а»:



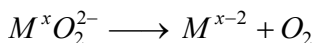
Пример реакции типа «б»:



В последней реакции атом Ar нужен для того, чтобы обеспечить отвод большого количества энергии, выделяющейся при рекомбинации.

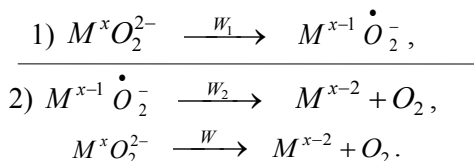
Различие между простой и элементарной реакцией состоит в том, что простая реакция иногда может состоять из нескольких элементарных. Например, реакция окисления пероксид-аниона O_2^{2-} в координационной сфере атома металла M^x со степенью окисления X может протекать по двум механизмам.

I. В одну элементарную стадию двухэлектронного переноса:



В этом случае реакция будет одновременно и простой, и элементарной.

II. В две элементарные стадии одноэлектронного переноса:



Если $W_2 \gg W_1$, то кинетика суммарной реакции при механизме II будет такой же, как при механизме I, и исследователь может не заметить двухстадийности процесса. В этом случае реакция по механизму II будет простой, но не элементарной.



В зависимости от числа молекул, участвующих в элементарной реакции, она может быть мономолекулярной, бимолекулярной или тримолекулярной.

Элементарные реакции более высокой молекулярности не наблюдаются ввиду малой статистической вероятности одновременного столкновения четырех частиц. Поэтому реакции с участием более чем трех частиц всегда не элементарные.

Замкнутые и открытые системы. *Замкнутой* называется система, в которой отсутствует материальный обмен с окружающей средой.

С точки зрения химии, важнейшей особенностью замкнутых систем является то обстоятельство, что изменение количества какого-либо вещества в них происходит только в результате химического превращения.

Открытой называется система, в которой имеет место материальный обмен с окружающей средой.

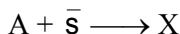
Важнейшим примером открытых систем являются живые организмы, для которых непрерывный материальный обмен с внешней средой является необходимым условием существования.

1.3.1. Закон действующих масс для реакций на поверхности твердого тела

Такие реакции лежат в основе гетерогенного катализа.

А. Взаимодействие молекул газа с однородной поверхностью.

Рассмотрим взаимодействие частиц А с некоторой однородной поверхностью \bar{S} в системе с постоянным объемом V:



Этот процесс можно рассматривать как процесс, состоящий из двух независимых событий:

1) попадание А в объем $V \bullet = S\lambda \bullet$ вблизи поверхности, где $\lambda \bullet$ – эффективная толщина реакционного слоя, S – площадь поверхности (рис. 1.2);

2) реакция А с поверхностью внутри реакционного объема.



Формально данная реакция аналогична рассмотренной выше бимолекулярной реакции, и закон действующих масс для нее можно записать в виде:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot V^* \cdot C_A \cdot C_S = -k_1 \cdot S \cdot \lambda^* \cdot C_A \cdot C_S,$$

где вместо концентрации вещества В стоит концентрация C_S .



Рис. 1.2. Эффективный объем V^* для реакции на поверхности

Мы рассматриваем всю поверхность как одну частицу, поэтому $C_S = 1/V$ и

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot \lambda^* \cdot \frac{S}{V} \cdot C_A,$$

или

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_S \cdot \frac{S}{V} \cdot C_A$$

Константа скорости

$$k_S = k_1 \cdot \lambda^*$$

имеет размерность

$$[k_S] = [t^{-1} \cdot l] = [c^{-1} \cdot \text{см}]$$

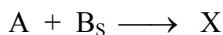
Таким образом, скорость рассматриваемой гетерогенной реакции пропорциональна отношению S/V . Наличие множителя



S/V в выражении для C_A отражает, во-первых, тот факт, что гибель A идет только на поверхности, поэтому ее скорость пропорциональна S . Кроме того, чем больше объем системы V , тем в меньшей мере гибель A на поверхности скажется на концентрации A в объеме. Поэтому скорость обратно пропорциональна V .

Б. Бимолекулярная реакция между молекулами газа и адсорбированными молекулами.

Рассмотрим реакцию



между молекулами A , находящимися в газовой фазе, и молекулами B , адсорбированными на поверхности. Данную реакцию можно рассматривать как реакцию частиц A с однородной поверхностью площадью S_B :

$$S_B = \theta_B \cdot S,$$

где S – полная площадь поверхности, а θ_B – доля поверхности, занятая частицами B_s . Тогда уравнение принимает вид

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_s \cdot \frac{S}{V} \cdot C_A \cdot \theta_B$$

Выведем теперь уравнение для $\frac{d\theta_B}{dt}$.

Для этого обозначим через $V^* = \sigma^* \lambda^*$ реакционный объем вокруг частицы B_s . Здесь σ^* – площадь поверхности, занимаемая одной частицей B_s , а λ^* имеет тот же смысл, что в пункте «А» данного параграфа.

$N_o = \frac{S}{\sigma^*}$ – число центров адсорбции для молекул B_s , а

$N_o \cdot \theta_B = \theta_B \cdot \frac{S}{\sigma^*} = N_{B_s}$ – число частиц B_s .



Очевидно, что

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{dN_{B_S}}{dt}$$

и

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN_{B_S}}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{S}{\sigma^*} \cdot \frac{d\theta_B}{dt},$$

$$\frac{d\theta_B}{dt} = \frac{V}{S} \cdot \sigma^* \cdot \frac{dC_A}{dt} = -\frac{V}{S} \cdot \sigma^* \cdot k_S \cdot \frac{S}{V} \cdot C_A \cdot \theta_B =$$

$$= -k_S \cdot \sigma^* \cdot C_A \cdot \theta_B = -k_1 \cdot \lambda^* \cdot \sigma^* \cdot C_A \cdot \theta_B = -\underbrace{k_1 \cdot V^*}_{k_2} \cdot C_A \cdot \theta_B.$$

Итак, закон действующих масс для рассматриваемой системы имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{d\theta_B}{dt} = -k_2 \cdot C_A \cdot \theta_B, \\ \frac{dC_A}{dt} = -k_S \cdot \frac{S}{V} \cdot C_A \cdot \theta_B. \end{cases}$$

Как и ранее, размерность $[k_2] = [\text{с}^{-1} \cdot \text{см}^3]$.

Величину $\theta_B = \frac{N_{B_S}}{N_o}$ часто называют *покрытием поверхности частицами* B_S .

В. Взаимодействие молекул газа с неоднородной поверхностью.

Пусть поверхность является неоднородной и состоит из n различных участков, каждый из которых однороден.

Пример. Поверхность катализатора Pt/SiO₂ содержит участки четырех типов (рис. 1.3), т. е. $n = 4$:

1) атомы О поверхности SiO₂;

2) группы OH поверхности SiO₂ (результат гидролиза поверхности);



- 3) Pt^0 – платина в состоянии, близком к металлической Pt;
 4) $\text{Pt}^{\delta+}$ – платина в состоянии с дефицитом электронной плотности.

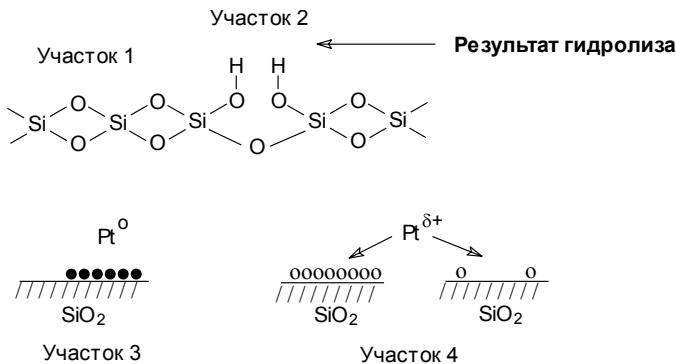


Рис.1.3. Различные участки поверхности катализатора Pt/SiO₂

В этом случае закон действующих масс надо записать порознь для каждого из однородных участков:

$$\left(\frac{dC_A}{dt} \right)_i = -k_{S_i} \cdot \frac{S_i}{V} \cdot C_A$$

Здесь $\left(\frac{dC_A}{dt} \right)_i$ – скорость гибели А на i-м участке.

Учитывая независимость событий гибели на различных участках, для полной скорости гибели А получим:

$$\frac{dC_A}{dt} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{dC_A}{dt} \right)_i = - \underbrace{\left(\frac{1}{V} \cdot \sum_{i=1}^n k_{S_i} \cdot S_i \right)}_{k_{\Sigma \text{TM}}} \cdot C_A$$

Вновь получим закон действующих масс с эффективной константой скорости:



$$k_{\text{э.тм}} = \frac{1}{V} \cdot \sum_{i=1}^n k_{S_i} \cdot S_i$$

Размерность $[k_{\text{эф}}] = [\text{с}^{-1}]$, $[K_{S_i}] = [\text{с}^{-1}\text{см}]$

Г. Бимолекулярная реакция в адсорбированном слое.

Рассмотрим бимолекулярную реакцию $A_s + B_s \rightarrow X$ между двумя частицами А и В, адсорбированными на поверхности твердого тела (рис. 1.4).

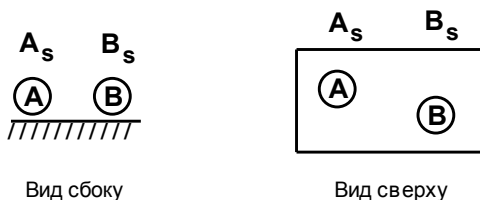


Рис. 1.4. Схематическое изображение адсорбированных молекул A_s и B_s

В этом случае надо повторить вывод закона действующих масс для бимолекулярной реакции в газах с той лишь разницей, что вместо эффективного реакционного объема $V \bullet$ следует ввести эффективную реакционную площадку $\sigma \bullet$, а вместо объемных концентраций реагирующих веществ (т. е. числа частиц, отнесенного к единице объема) — их поверхностные концентрации (т. е. число частиц, отнесенное к единице поверхности).

Получим:

$$\frac{dC_{A_s}}{dt} = \frac{dC_{B_s}}{dt} = -k_1 \cdot \sigma \bullet \cdot C_{A_s} \cdot C_{B_s} = -k_{2S} \cdot C_{A_s} \cdot C_{B_s}$$

Концентрации C_{A_s} и C_{B_s} имеют размерность:

$$[C_{A_s}] = [C_{B_s}] = [\text{см}^{-2}]$$



Константа скорости k_{2S} имеет размерность:

$$[k_{2S}] = [k_1 \cdot \sigma] = [c^{-1} \cdot \text{см}^2]$$

Обозначим через $C_o = \frac{N_o}{S}$ поверхностную концентрацию центров адсорбции для молекул А и В. Размерность $[C_o] = [\text{см}^{-2}]$. Обозначим $\theta_A = \frac{C_{As}}{C_o}$ – покрытие поверхности частицами A_s , $\theta_B = \frac{C_{Bs}}{C_o}$ – покрытие поверхности частицами B_s .

Преобразуем уравнение из уравнения для C_i в уравнение для θ_i . Для этого подставим в него

$$C_{As} = \theta_A \cdot C_o,$$

$$C_{Bs} = \theta_B \cdot C_o.$$

$$C_o \cdot \frac{d\theta_A}{dt} = C_o \cdot \frac{d\theta_B}{dt} = -k_{2S} \cdot C_o^2 \cdot \theta_A \cdot \theta_B$$

$$\boxed{\frac{d\theta_A}{dt} = \frac{d\theta_B}{dt} = -k_{2\theta} \cdot \theta_A \cdot \theta_B}$$

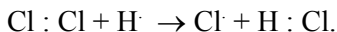
где $k_{2\theta} = k_{2S} \cdot C_o$. Размерность $[k_{2\theta}] = [k_{2S} \cdot C_o] = [c^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{см}^{-2}] = [c^{-1}]$.

1.4. Свободные радикалы и атомы, их образование

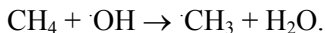
Остановимся более подробно на свободных радикалах, основных участниках химических реакций и на их реакционной способности. При химических реакциях происходит перестройка химических связей в молекулах, замена одних связей другими. В большом числе случаев перестройка идет за счет разрыва



некоторых из существующих и образования новых электронных пар. Такие процессы – гомолитические. Например, в реакции атома водорода с молекулами хлора:

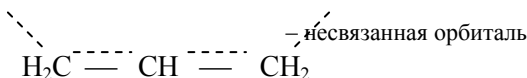


Помимо способности к рекомбинации свободные радикалы легко реагируют с другими молекулами, отрывая атомы или группы атомов, например:



Следует отметить, что среди частиц с неспаренными р-электронами встречаются такие, у которых склонность к рекомбинации выражается слабо или практически отсутствует. Их принято считать *молекулами*. К ним относятся частицы с нечетным числом электронов: NO (15 эл.), NO₂ (23 эл.), ClO₂ (33 эл.) и молекула кислорода, имеющая в основном состоянии два неспаренных р-электрона.

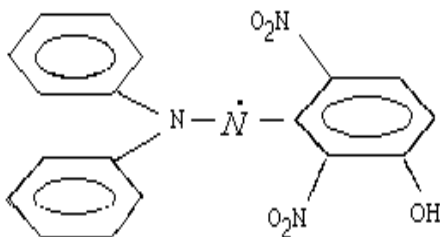
Неспаренные электроны находятся на несвязывающих орбиталях и в равной мере принадлежат обоим крайним атомам С. Структуру свободного радикала аллила можно представить в виде:



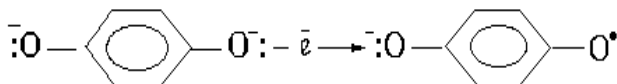
Вследствие делокализации неспаренных электронов свободный аллил оказывается значительно менее реакционноспособным, чем свободный пропил $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ с локализованно связанной валентностью.

Свободные радикалы могут быть и устойчивыми. К ним относятся дифенилпикрилгидразил:

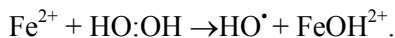
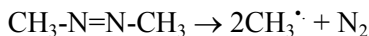




и семихинон, образующийся при окислении дважды заряженного аниона гидрохинона:

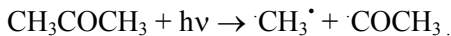


Изометан сравнительно легко распадается с образованием 2-х свободных радикалов CH_3 :



Процесс бурно протекает уже при 0°C в условиях, когда растворы перекиси водорода вполне устойчивы.

Ацетон при действии света с длиной волны 200 нм распадается с образованием



В магнитном поле энергетический уровень неспаренных электронов расщепляется на два подуровня – эффект Зеемана: $h\nu = g\beta H$

$$n_1/n_2 = \exp (-g\beta H_0/kT).$$

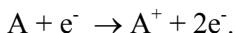


Таблица 1.1

**Энергии гомолитического и гетеролитического разрыва
некоторых связей в газовой фазе**

Молекулы	Продукты гомолитического разрыва	Энергия разрыва связи, эВ	Продукты гетеролитического разрыва	Энергия разрыва связи, эВ
H ₂	H• + H•	4,45	H ⁺ + H ⁻	17,3
F ₂	F• + F•	1,6	F ⁺ + F ⁻	15,4
HF	H• + F•	5,8	H ⁺ + F ⁻	15,8
H ₂ O	H• + OH•	5,0	H ⁺ + OH ⁻	15,95
CH ₄	H• + CH ₃ •	4,35	H ⁺ + CH ₃ ⁻ H ⁻ + CH ₃ ⁺	16,85 13,45
CsCl	Cs• + Cl	4,38	Cs ⁺ + Cl ⁻	4,5

Массы положительно заряженных ионов образуются в результате электронного удара по реакции



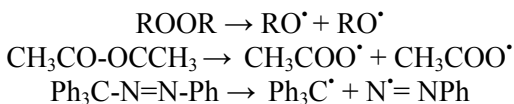
1.4.1. Распад молекул на радикалы

Многие органические молекулы устойчивы в жидком состоянии и распадаются на радикалы только в газовой фазе. Часто их распад протекает цепным путем. В жидкой фазе с заметной скоростью распадается ограниченный круг соединений. К ним относятся соединения с достаточно слабыми O–O, C–N и S–S-связями. Подробно изучен распад таких соединений, как пероксиды и азосоединения, которые широко используются в технологии и исследовательской работе в качестве инициаторов цепных жидкофазных реакций. На примере этих соединений обнаружены и изучены следующие три механизма распада молекул: *распад с разрывом одной связи, согласованный распад с разрывом нескольких связей и распад с химерным взаимодействием.*

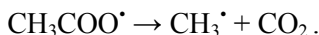


1.4.1.1. Распад молекул с разрывом одной связи

В этом случае избыток колебательной энергии в молекуле концентрируется на одной наиболее слабой связи и происходит её распад на два радикала. Так распадаются углеводороды, диалкилпероксиды, многие диацилпероксиды, перэфиры и некоторые азосоединения:



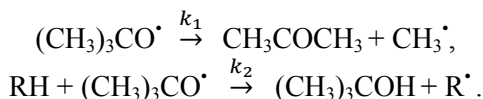
Образовавшиеся радикалы могут подвергаться дальнейшей фрагментации, например:



В этом случае происходит последовательная (ступенчатая) фрагментация молекулы на радикалы или так называемый *несогласованный распад* по нескольким связям.

Для несогласованного распада молекул на несколько фрагментов характерно следующее.

1. Определенная зависимость состава продуктов от концентрации акцептора свободных радикалов. Например, при распаде пероксида *трет*-бутила образуются в качестве первичных продуктов два *трет*-бутоксирадикала, каждый из которых вступает в одну из двух возможных реакций (RH рассматривается как акцептор радикалов $\text{RO}\cdot$):

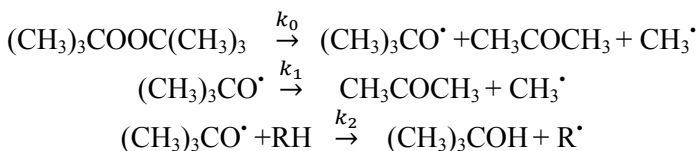


При таком механизме образования спирта и ацетона выполняется линейное кинетическое соотношение:



$$\frac{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{[(\text{CH}_3)_3\text{COH}]} = \frac{k_1}{k_2} [\text{RH}]^{-1}.$$

Если бы этот пероксид распадался по механизму согласованного распада, мы имели бы дело со следующим механизмом образования спирта и ацетона:



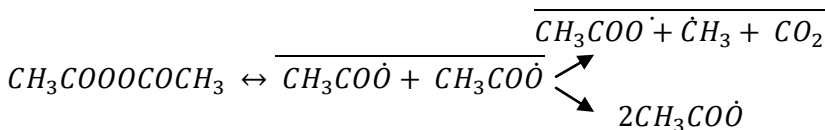
и

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{[(\text{CH}_3)_3\text{COH}]} = 1 + 2\frac{k_1}{k_2} [\text{RH}]^{-1},$$

т. е. эта зависимость носила бы нелинейный характер.

2. При разрыве одной связи объем активированного комплекса больше объема исходной молекулы, поэтому увеличение давления замедляет такой распад (см. ниже). При согласованном разрыве двух связей наблюдается обратная картина.

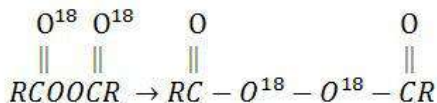
3. Если молекула распадается с разрывом только одной связи, то часть образовавшихся в клетке свободных радикалов рекомбинирует с образованием исходной молекулы, например:



В таких случаях наблюдается, во-первых, зависимость константы скорости распада от вязкости растворителя (чем выше вязкость, тем ниже наблюдаемая константа скорости распада). Во-вторых, при неполном распаде оптически активного соединения происходит его частичная рацемизация. При распаде диацилпероксидов, меченных ^{18}O по карбонильной группе наблю-



дается частичный переход ^{18}O из карбонильной группы в пероксидную:

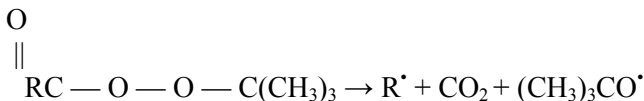


4. Энергия активации распада с разрывом одной связи равна энергии разрыва этой связи, а предэкспонента не ниже 10^{13} с^{-1} . В тех случаях, когда рвется одна О–О-связь, $\Delta H^\bullet \approx \Delta H^\circ$. Иная картина наблюдается в тех случаях, когда распад перэфира идет как согласованный разрыв двух связей.

1.4.1.2. Распад с согласованным разрывом двух связей

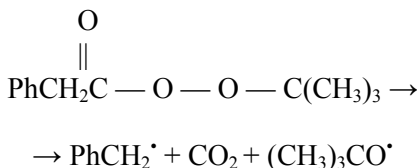
Известны случаи, когда молекула распадается сразу не на два, а на три или более фрагмента. Такой согласованный разрыв двух связей в молекуле с образованием новой молекулы и двух радикалов происходит тогда, когда он энергетически выгоднее, чем просто разрыв одной связи. Распад перэфира с разрывом только одной связи О–О требует затраты энергии, равной энергии этой связи, т. е. 140-160 кДж/моль.

Распад типа:



становится энергетически выгоден тогда, когда связь R–C ослаблена, а это имеет место в том случае, если радикал R• стабилизирован. Такой распад с одновременным разрывом связей C–C и O–O происходит, например, при распаде эфира фенолуксусной кислоты:





Согласованному механизму распада в этом случае способствует сравнительно слабая связь $\text{PhCH}_2\text{—C}$; энтальпия согласованного распада равна всего 34 кДж/моль.

Распад с согласованным разрывом связей характеризуется следующими признаками.

1. Энергия активации распада молекулы при согласованном разрыве связей существенно ниже, чем при разрыве одной связи для данного класса соединений. Например, энергия активации распада перэфиров по связи O—O лежит в интервале 140-160 кДж/моль, а для согласованного разрыва связей O—O и C—C значение E изменяется в интервале 90-125 кДж/моль. Из сравнения ΔH^\bullet с ΔH° для согласованного распада следует, что всегда $\Delta H^\bullet < \Delta H^\circ$, т.е. энергетическое состояние активированного комплекса заметно отличается от такового для продуктов реакции.

2. Разрыв одной связи в молекуле всегда сопровождается увеличением ее размеров. Поэтому ΔV^\bullet всегда больше нуля, а увеличение давления тормозит распад. Для распада пероксидных соединений с разрывом одной связи $\Delta V^\bullet = 10 \pm 3 \text{ см}^3/\text{моль}$. Согласованный распад происходит с образованием более компактного переходного состояния. Поэтому для него ΔV^\bullet меньше, чем для распада с разрывом одной связи, в некоторых случаях $\Delta V^\bullet < 0$. Давление ускоряет или слабо влияет на согласованный распад.

3. По этой же причине энтропия активации при согласованном распаде перэфиров мала ($-20 \div +20$), в то время как для распада с разрывом одной O—O -связи ΔS^\bullet лежит в интервале 40-80 Дж/моль \cdot К. Величинами ΔH^\bullet и ΔS^\bullet можно пользоваться для выбора между двумя механизмами (согласованным и несогласованным). Однако необходима предельная осторожность в использовании ΔH^\bullet и ΔS^\bullet , во-первых, потому что они весьма чувст-



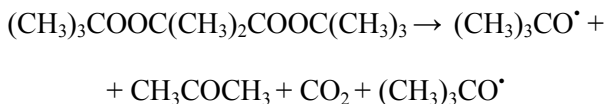
вительны к среде (растворителю) даже при несогласованном распаде; во-вторых, из-за неточности в измерении как E (ΔH^\bullet), так и A (ΔS^\bullet). Более надежной является константа скорости распада при фиксированной температуре.

4. Переходное состояние при согласованном распаде перэфиров и диацилпероксидов имеет полярную структуру типа $R^+ \dots CO_2 \dots OR$. Поэтому согласованный распад пероксидных соединений сильно зависит от полярности растворителя: чем выше полярность, тем быстрее идет распад.

5. Распад на молекулу и два радикала делает невозможным воссоздание в клетке исходной молекулы из первичных продуктов реакции. Поэтому вязкость растворителя на согласованный распад молекул практически не влияет.

6. При распаде азосоединений согласованный распад проявляется в том, что k и E распада симметричных и несимметричных азосоединений сильно различаются, в то время как при разрыве только одной связи различие небольшое.

Очень интересным примером распада с согласованным разрывом трех связей является следующая реакция:

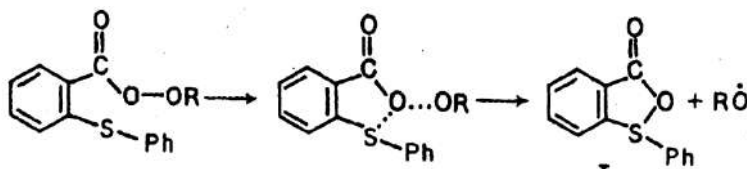


$$\lg k = 10,4 - 78,6/2,3RT$$

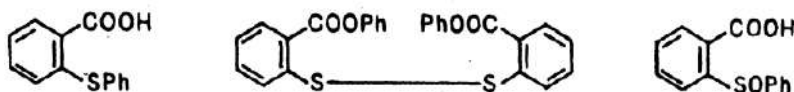
1.4.1.3. Распад с химерным взаимодействием

К согласованному распаду близок химерный распад с разрывом одной и образованием другой связи; *орто*-замещенные эфиры надбензойной кислоты распадаются очень быстро, если заместитель X – атом иода, радикал RS или заместитель с двойной связью. Ускоряющее действие таких *орто*-заместителей объясняется тем, что разрыв $O-O$ -связей в переходном состоянии отчасти компенсируется образованием связи $O-X$, например:

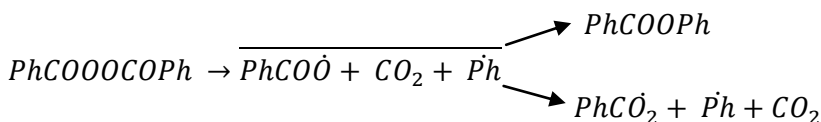




В качестве промежуточного продукта возникает радикал I, из которого образуются продукты:



Вообще говоря, вещество может распадаться параллельно по двум и более путям через разные переходные состояния. Например, пероксид бензоила распадается в основном с разрывом одной O—O-связи. Однако, как показал метод ХПЯ (химической поляризации ядер), частично идет и его согласованный распад:



Соотношение между направлениями распада будет меняться в зависимости от условий: температуры, полярности растворителя, его вязкости, давления. Наличие параллельных путей распада, видимо, является главным источником того, что разные авторы приходят подчас к противоречивым выводам относительно механизма распада того или иного инициатора.

1.4.2. Распад свободных радикалов

К быстрому распаду склонны радикалы такой структуры, которая позволяет энергетически скомпенсировать разрыв одной связи возникновением другой. Это наблюдается для радикалов

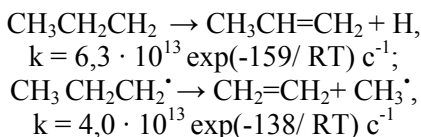


типа $R-CH_2-CH_2\cdot$, где разрыв $R-C$ -связи отчасти компенсируется образованием $\pi-C-C$ -связи, и радикалов типа $R_1R_2R_3C-Y\cdot$, где разрыв R_1-C -связи компенсируется возникновением связи $C-Y$, и в аналогичных структурах.

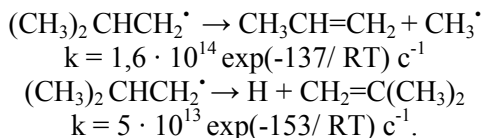
Этильный радикал распадается с разрывом $C-H$ -связи на этилен и атом водорода:



Энергия активации практически равна эндотермическому эффекту реакции, константа скорости распада в газовой фазе $k_d = 3 \cdot 10^{13} \exp(-170/RT) \text{ с}^{-1}$. Пропильный радикал распадается по двум параллельным направлениям, а именно с разрывом связей $C-H$ и $C-C$:



Изобутильный радикал распадается тоже по двум направлениям с разрывом тех же связей:



1.4.3. Рекомбинация и диспропорционирование радикалов

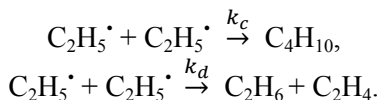
Рекомбинация атомов принципиально различается в газовой и конденсированной фазах. В газе атомы рекомбинируют при столкновении двух атомов с третьей частицей, которой передается часть энергии, выделившейся в акте рекомбинации. В жидкости образовавшаяся в акте рекомбинации возбужденная



молекула тотчас в столкновениях с окружающими ее молекулами растворителя отдает избыточную энергию, т. е. рекомбинация атомов в жидкости и твердом теле протекает бимолекулярно с константой скорости диффузионных встреч.

1.4.3.1. Алкильные радикалы

Рекомбинация алкильных радикалов, как и атомов, протекает без энергии активации. В газовой фазе метильные радикалы при достаточно высоком давлении рекомбинируют бимолекулярно с константой скорости, близкой к $(1/4)z_0$ (где z_0 – фактор частоты бимолекулярных столкновений, множитель $1/4$ отражает вероятность столкновения, частиц с антипараллельной ориентацией спинов). Теоретическая оценка константы при диаметре столкновений $3,5 \cdot 10^{-10}$ м согласуется с экспериментальным значением $2k = 2 \cdot 10^{10}$ л/(моль \cdot с) (300 К). С этим значением k согласуется и оценка по теории абсолютных скоростей реакций при предположении, что в переходном состоянии сохраняется свободное вращение метильных групп. В жидкости метильные радикалы рекомбинируют бимолекулярно с константой скорости диффузионных встреч. Например, в воде $2k = 3,2 \cdot 10^9$ л/(моль \cdot с) (298 К). Этильные радикалы реагируют друг с другом двумя способами – рекомбинируют и диспропорционируют:



Суммарная константа $2(k_c + k_d) = 2,2 \cdot 10^9$ л/(моль \cdot с) в H_2O при 298 К. Отношение $k_d/k_c = 0,13$ в газовой фазе и 0,18 в изооктане. С повышением вязкости растворителя это отношение растет: в этиленгликоле оно равно 0,27. Это объясняют тем, что переходные состояния для рекомбинации и диспропорционирования различны, и диспропорционирование происходит через более компактное переходное состояние. Разница $V_c - V_d =$



2,6 см³/моль (273 К), и отношение k_d/k_c зависит поэтому от внутреннего давления жидкости p_s :

$$(k_d/k_c) = -1,08 + 1,5 \cdot 10^{-5} p_s^{1/2}$$

От температуры k_d/k_c зависит слабо: $k_d/k_c = 0,087 \cdot \exp(1,55/RT)$. Соотношение между рекомбинацией и диспропорционированием, естественно, зависит от строения алкильного радикала, что видно из приведенных данных (декалин, 303 К):

Радикал	$C_2H_5^\bullet$	$CH_3CH_2CH_2^\bullet$	$(CH_3)_2CH^\bullet$	$(CH_3)_3C^\bullet$	$Ph(CH_3)_2C^\bullet$
k_d/k_c	0,12	0,13	1,2	7,2	0,05

Из сравнения трет-бутильного и кумильного радикалов видно, что делокализация неспаренного электрона резко снижает вероятность диспропорционирования. В то же время отношение k_d/k_c нарастает для алкильных радикалов в последовательности 1-я < 2-я < 3-я ступени реакции. Строгой концепции, описывающей количественно эту конкуренцию, нет.

1.4.3.2. Аминильные радикалы

Алифатические аминильные радикалы, как и алкильные, вступают в реакции диспропорционирования и рекомбинации. Направление реакции зависит от строения радикала. Например, метиламинильные радикалы преимущественно рекомбинируют, а диизопропиламинильные вступают в реакцию диспропорционирования:



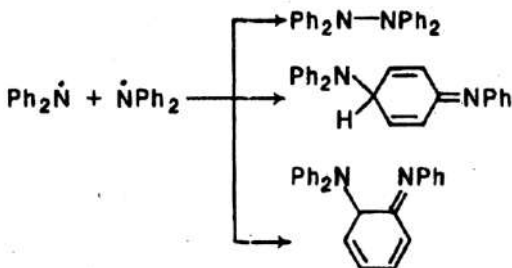
Реакция между двумя аминильными радикалами не всегда лимитируется диффузией, что видно из следующих данных (C_6H_6 , 300 К):

Радикал	$(C_2H_5)_2N^\bullet$	$(CH_3)_3CNH^\bullet$	$[(CH_3)_2CH]_2N^\bullet$
2к, л/(моль · с)	$1 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^6$



Объемный трет-бутильный заместитель при рекомбинации аминильных радикалов утрачивает свободное вращение метильных групп. Это приводит к потере энтропии при образовании переходного состояния и снижению константы скорости. Две изопропильные группы в соответствующем аминильном радикале стерически препятствуют рекомбинации, и поэтому протекает диспропорционирование. Переходное состояние в этом случае достаточно компактное, и его образование также сопровождается энтропийной потерей, что объясняет низкое значение k_d .

Дифениламинильные радикалы рекомбинируют тремя различными способами:



Соотношение между ними следующее: 1,0 (а) : 0,15 (б) : 0,03 (в), т. е. преобладает образование димера с N-N-связью. Суммарная константа $2 k_c = 2,7 \cdot 10^7 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{с})$ (толуол, 298 К). Электроположительные заместители в *пара*-положении замедляют рекомбинацию, электроотрицательные ускоряют ее. Между $\lg k_c$ и σ -константой Гаммета выполняется линейное соотношение:

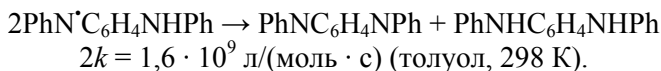
$$\lg k = 7,24 + 1,50\sigma$$

Видно, что рекомбинация ароматических аминильных радикалов не лимитируется диффузией, а определяется их строением. Рекомбинация сопровождается потерей энтропии из-за потери свободного вращения фенильных колец и протекает с энергией активации. Например, для рекомбинации *n*-метоксидифе-



ниламилильного радикала $E = 12 \text{ кДж/моль}$, $\Delta S^\bullet = -97 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$. Нафтиламинильные радикалы рекомбинируют только с образованием связей

N–C и C–C – видимо, из-за стерических препятствий, которые создают образованию N–N-димеров нафтильные кольца, и неустойчивости образующихся гидразинов. С диффузионными константами скорости диспропорционируют аминильные радикалы, образующиеся из *n*-диаминов:

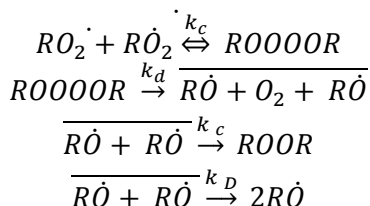


1.4.3.3. Пероксильные радикалы

Диспропорционирование пероксильных радикалов достаточно подробно изучено, так как по этой реакции обрываются цепи в реакциях жидкофазного окисления органических соединений. Измеренные экспериментально константы скорости гибели RO_2^\bullet меняются в широком интервале в зависимости от строения радикала (303 K):

Радикал	$\text{RCH}_2\text{OO}^\bullet$	$\text{R}_2\text{CHOO}^\bullet$	$\text{R}_3\text{COO}^\bullet$	RCOOO^\bullet
$2k, \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$	$(2 \div 4)10^8$	$(1 \div 10)10^6$	$(1 \div 50)10^3$	$(3 \div 20)10^7$

Механизм диспропорционирования пероксильных радикалов довольно сложен и включает в себя ряд стадий. Третичные пероксильные радикалы реагируют в растворе следующим образом:

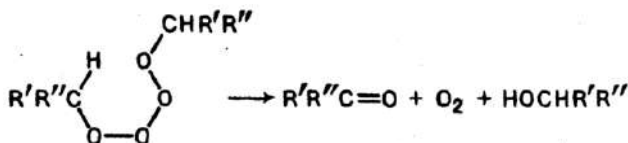


ниже приведены значения K_c (303 K), ΔH и ΔS для первой стадии:

RO_2^\bullet	K_c , л/моль	$-\Delta H$, кДж/моль	ΔS , Дж/(моль K)
$(CH_3)_3COO^\bullet$	12,2	37	142
$C_2H_5(CH_3)_2COO^\bullet$	8,5	31	121
$Ph(CH_3)_2COO^\bullet$	2,2	38	134

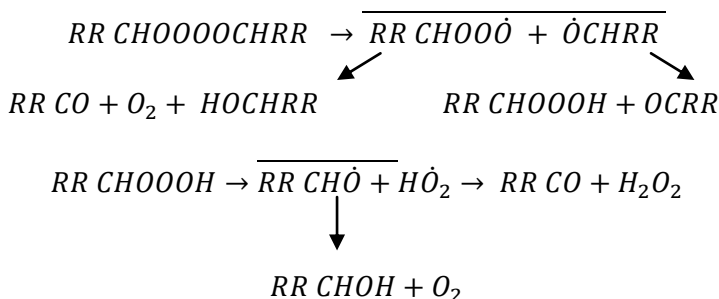
Для трет-бутилпероксильного радикала найдены следующие выражения для констант скорости отдельных стадий при 303 K: $k_c = 3 \cdot 10^9 \exp(-8/RT) = 10^9$ л/(моль \cdot с), $k_c = 4 \cdot 10^{15} \exp(-44/RT) = 9 \cdot 10^7$ с $^{-1}$, $k_d = 10^{17} \exp(-67/RT) = 3 \cdot 10^5$ с $^{-1}$, $k'_c = 1 \cdot 10^{10}$ с $^{-1}$, $k'_D = 6 \cdot 10^{10}$ с $^{-1}$. Поскольку $k_d \ll k_c$, то измеряемая экспериментальным путем $2k_t = 2k_d k_c k'_D (k'_c + k'_D)^{-1}$.

Для первичных и вторичных RO_2^\bullet Рассел предложил согласованный распад тетраоксида:



с образованием кетона и спирта. Однако такой распад не объясняет следующих фактов. При диспропорционировании первичных и вторичных RO_2^\bullet возникает хемилюминесценция, источником которой является кетон (или альдегид) в триплетном состоянии. Согласно закону сохранения спина, при согласованном распаде может образоваться кетон (альдегид) только в основном синглетном состоянии. Среди продуктов диспропорционирования $\text{CH}_3\text{PhCHOO}^\bullet$ обнаружен H_2O_2 , что также не подтверждает согласованный распад тетраоксида. Весьма вероятно, что происходит последовательная фрагментация тетра-оксида с внутриклеточными превращениями радикалов:





Эта схема объясняет как образование триплетного кетона из $RR'CHOOO\bullet$, так и H_2O_2 из лабильного гидротриоксида. Согласно схеме, кетон и спирт могут образоваться при диспропорционировании в неэквивалентном соотношении, что также наблюдается на опыте. Не исключено, что согласованный и несогласованный распад тетраоксида протекают параллельно.

1.5. Карбены

Карбены – соединения двухвалентного углерода. Это нестабильные высокореакционноспособные соединения с шестью валентными электронами и общей формулой $R^1R^2C:$ (два заместителя и электронная пара). Существует два состояния карбенов: синглетное и триплетное. Большинство карбенов существуют очень короткое время, хотя также известны и стабильные карбены. Зафиксировать карбены можно в аргоновой матрице при очень низких температурах.

Наиболее распространенной номенклатурой соединений двухвалентного углерода является карбеновая номенклатура. В этой номенклатуре соединения рассматриваются как производные простейшего из них – метилена, для которого сохраняется его «некарбеновое» название. Названия производных последнего строятся по принципам «заместительной» номенклатуры, например:

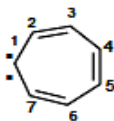


- : CCl_2 – дихлоркарбен;
- : CHCOOEt – этоксикарбонилкарбен;
- : CClMe – метилхлоркарбен;
- : $\text{C}=\text{CH}_2$ – винилиденкарбен;
- : PhCCl – фенилхлоркарбен;
- : CPh_2 – дифенилкарбен.

Для циклических соединений с карбеновым атомом в цикле используют приставку «карбена», например:



– карбенациклопентан;



– 1-карбенациклогептатриен-2,4,6;



– 1-карбенациклопентадиен-2,4.

Существенно реже используется «метиленовая» номенклатура, например:

- : CCl_2 – дихлорметилен, PhMeC – метилфенилметилен.

Ранее предлагалось использовать метиленовую номенклатуру для всех триплетных частиц, а карбеновую сохранить только для синглетных интермедиатов. Однако трудность определения мультиплетности частиц делают это предложение неприемлемым.

В тех случаях, когда надо обозначить мультиплетность, указывают словами «синглетный», «триплетный», либо надстрочным цифровым индексом перед карбеновым атомом углерода, или с помощью двух параллельных или антипараллельных стрелок, например:

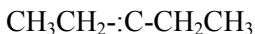


синглет: $^1\text{CH}_2$ или $\uparrow\downarrow\text{CH}_2$; триплет: $^3\text{CHPh}$ или $\uparrow\uparrow\text{CHPh}$.

Не нашло применения изображение синглетного и триплетного состояний карбенов с помощью «спаренных» или «распаренных» точек в соответствии с обычным изображением свободных электронов, например:

$:\text{CH}_2$ – синглетный, $\cdot\text{CH}_2$ – триплетный.

IUPAC разработана так называемая *γ-конвенция* – «универсальная» номенклатура для молекул-интермедиатов, содержащих атом в необычном валентном состоянии (карбокатион, карбанион, радикал, карбен). Согласно этой конвенции атом в необычном валентном состоянии обозначается символом λ^n , где n – максимальное число связей у данного атома (для карбенов $n = 2$, для радикалов $n = 3$). Этому символу предшествует цифра, обозначающая местонахождение данного атома, например:



$3\lambda^2$ -пентан



дихлор- λ^2 -метан

Эта система надумана, достаточно указать, что у карбанионов, карбокатионов и радикалов максимальное число связей одинаково и равно трем.

Более логичной и универсальной является «илиденная» номенклатура, согласно которой карбеновый центр обозначается окончанием *илиден* с соответствующим цифровым обозначением, например:



дихлорметилиден



пропилен-2-илиден-1 и т.п.

Такая номенклатура оптимальна для циклических карбенов, а для простых удобнее карбеновая номенклатура. Термин «карбены» используется в качестве общего (родового) названия для всего класса этих интермедиатов.



Термин «карбеноид», применяемый для карбенов типа SiRR' , GeRR' и отличие его от термина «карбен» такое же, как между понятиями металл и металлоид, лантан и лантаноид.

Впоследствии *карбеноидами* стали называть различные комплексы карбенов и их лабильных предшественников типа α -галогенлитийорганических соединений, легко претерпевающих α -элиминирование молекулы галогенида лития с образованием слабого солевого комплекса карбена. Под *карбеноидами* предполагается понимать «молекулы, которые непосредственно реагируют как карбены или проявляют себя источниками карбенов». Карбены и их слабые комплексы химически идентичны.

1.5.1. Электронное строение карбенов и их аналогов

Карбены и их ближайшие по подгруппе аналоги образуют только две связи с заместителями и имеют две несвязывающие орбитали, заселенные лишь двумя электронами. Распределение двух электронов по двум МО не имеет однозначного решения, и своеобразие строения и реакционной способности карбенов основывается на различных вариантах заселенности.

Симметричную МО относительно плоскости, проходящей через центральный атом и два его заместителя, называют σ -орбиталью, а антисимметричную МО – p -орбиталью; в σ -орбитали участвуют s и p_x -АО центрального атома, а в p -орбитали – только p_z -АО.

В одноэлектронном приближении карбен может иметь одну из трех электронных конфигураций: σ^2 , σp или $1p^2$.

Конфигурация σp может быть синглетной или триплетной ($^1\sigma p$ и $^3\sigma p$). Полносимметричные конфигурации σ^2 и p^2 синглетны. При этом σ и p -орбитали, будучи формально несвязывающими, сравнительно близки по энергии и, в то же время, отделены значительной энергетической щелью от занятых и вакантных скелетных МО. Поэтому при конфигурационном взаимодействии наиболее существенно смешивание конфигураций $1\sigma^2$ и $1p^2$, что дает два новых состояния – низшее 1E - и возбужденное $^1E+$.



С учетом предпочтительности конфигурации $^3\sigma_r$, чем $^1\sigma_r$, энергии четырех низших электронных состояний карбена могут располагаться в трех последовательностях:

1. $E_{-}^{1-} \leq E_{\sigma_r}^{3-} \leq E_{+}^{1+}$ – возбужденное состояние триплетно;
2. $E_{\sigma_r}^{3-} \leq E_{-}^{1-} \leq E_{\sigma_r}^{1-} \leq E_{+}^{1+}$ – возбужденное состояние синглетно;
3. $E_{\sigma_r}^{3-} \leq E_{\sigma_r}^{1-} \leq E_{-}^{1-}$ – возбужденное состояние синглетно.

Последовательность 1 описывает синглетное основное состояние, а первое возбужденное – триплетное. Во второй и третьей последовательностях основное состояние триплетно, все ближайшие возбужденные – синглетны.

Триплетные карбены по свойствам должны быть близки к свободным радикалам, хотя более реакционноспособны (две полузаполненные орбитали).

Реакционная способность синглетных карбенов двойственна: нуклеофильные свойства обусловлены низкой по энергии дважды занятой МО (I). Вакантная МО невысокой энергии придает им электрофильные свойства, катионоподобные (IV).

Низкая свободная МО взаимодействует с занятыми МО второго реагента – электрофильное взаимодействие. Взаимодействие ВЗМО карбена с вакантными МО второго реагента определяет его нуклеофильные свойства.

Предполагается, что стабилизация основного синглетного состояния дигалогенкарбенов связана с делокализацией неподеленных электронных пар галогенов на вакантную p -орбиталь карбена.

1.5.2. Методы фиксирования и улавливания карбенов

Карбены весьма реакционноспособные соединения и поэтому время их жизни крайне мало ($10^{-3} - 10^{-6}$). Они имеют низкую текущую концентрацию в условиях обычных реакций. Поэтому



необходимы высокосканирующие приборы (ИК, УФ, ЭПР, ЯМР) с хорошей чувствительностью, с одной стороны, с другой – применение методов, позволяющих добиваться достаточно высокой концентрации нестабильных частиц, или методов, предотвращающих исчезновения карбенов путем уменьшения числа их активных столкновений (генерирование и анализ частиц в высоком вакууме или разбавленных инертным растворителем).

Этим требованиям удовлетворяют импульсные методы: импульсный фотолиз, метод ударной волны, импульсный электрический разряд, струевые методы, импульсный радиолиз и др.

Метод импульсного фотолиза. Задача метода – создать высокую мгновенную концентрацию нестабильных высокореактивных частиц путем кратковременного мощного энергетического воздействия на соответствующие стабильные предшественники, пригодные для генерирования карбенов (органогалогены, диазосоединения, диазирины и др., трехчленные циклы и др.)

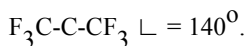
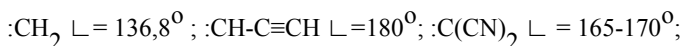
Время образования карбенов существенно меньше времени жизни и значительно. За время импульса наносекундного лазера (4 – 20 нс) удастся идентифицировать карбены со временем жизни больше 50 нс. Однако этим методом удастся исследовать лишь частицы со сравнительно большим временем жизни и интенсивным поглощением ($\epsilon = 1000$). При этом необходимо хотя бы неполное перекрывание полос исходных, карбена и конечных продуктов. Полосы эти обычно близки, например: у нафтил-2-диазометана = 355 нм, у $2\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CH}$: - 362 нм, у $2\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2$ 378 нм.

Метод матричной изоляции. Без импульсных методов удастся создать лишь ничтожную текущую концентрацию и, чтобы избежать исчезновения карбенов во вторичных реакциях можно резко их затормозить, если проводить генерацию карбена в вакууме с применением большого разбавления первичных продуктов реакции избытком инертного газа. В качестве матричного вещества используют чаще всего аргон, образующий при 10–18°K (263–255°С) достаточно жесткую и прозрачную матрицу, а также неон, криптон, ксенон, гексафторид серы и другие инерт-

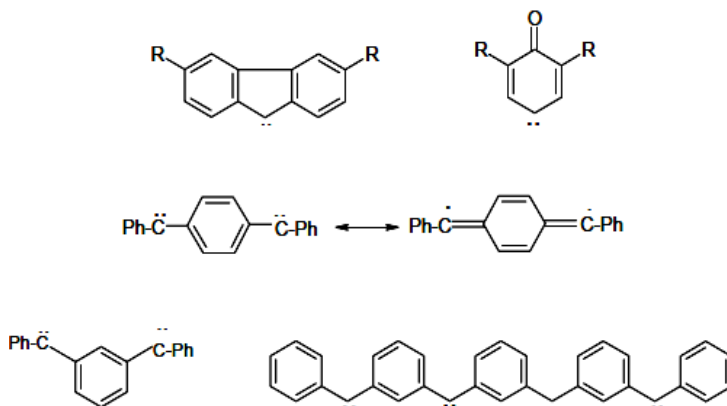


ные вещества. Температура матриц поддерживается в пределах 4,2°K (жидкий гелий) – 20°K (жидкий водород). Чаще всего карбены исследуются комплексно: в видимой, УФ-, ИК-, ЭПР-спектроскопиях, как методом матричной изоляции, так и импульсным методом в газовой фазе, где молекулы находятся в возбужденном состоянии. Сопоставление их электронных спектров вносит ясность в отнесении нижних состояний в наблюдаемых переходах.

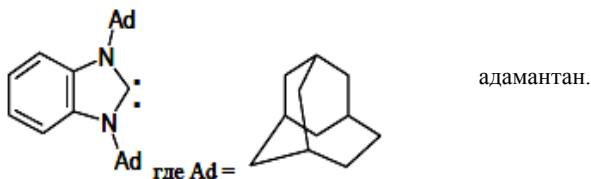
Изучение ЭПР-спектров многих простых карбенов позволило судить о линейности последних и прийти к выводу, что увеличение s-характера σ -орбитали – одной из двух орбиталей карбена, не занятых связывающими парами электронов, – повышает изогнутость карбена:



Если у карбенового центра оба заместителя Н или С, то основное состояние для них будет триплетным. При наличии у карбенового центра хотя бы одного атома галогена, основным является синглетное состояние. Приведем несколько структур сравнительно стабильных карбенов:



Недавно был получен стабильный представитель карбенов 1,3-диадамантил-2,3-дигидробензимидазол:

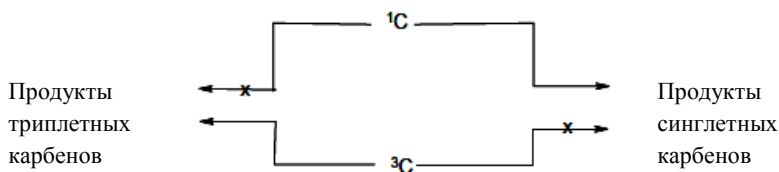


1.5.3. Анализ спиновой мультиплетности основного и возбужденного состояний карбенов

Вопрос о спиновой мультиплетности реагирующего карбена является одним из центральных вопросов химии этих частиц. В настоящее время, помимо физических методов определения спиновой мультиплетности, разработан ряд эмпирических тестов.

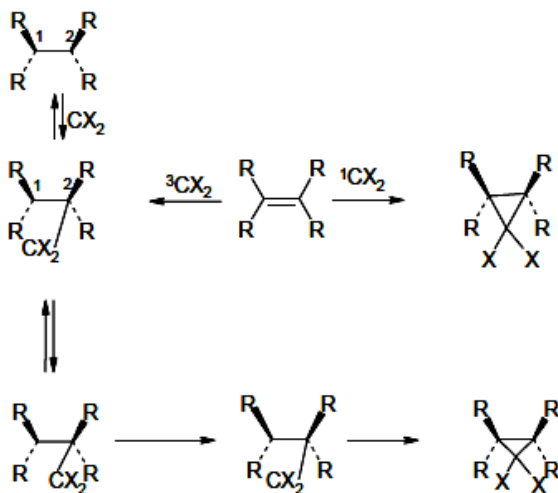
В первую очередь необходимо отметить постулаты Скелла. Согласно им спиновое состояние карбена предопределяет его реакционную способность.

Реакции синглетных частиц с синглетными акцепторами не имеют запретов, обусловленных необходимостью сохранения спина. В этом случае возможен одностадийный процесс, стереоспецифическое присоединение к олефинам или одностадийное внедрение в одинарные связи. В то же время синглетные частицы не должны взаимодействовать с триплетными частицами типа O_2 , которые, однако, должны эффективно реагировать с триплетными карбенами. Триплетные карбены, в свою очередь, не могут одностадийно перехватываться синглетными акцепторами:



Наиболее характерной реакцией, позволяющей определить спиновую мультиплетность карбена, считается взаимодействие со стереохимически мечеными олефинами.

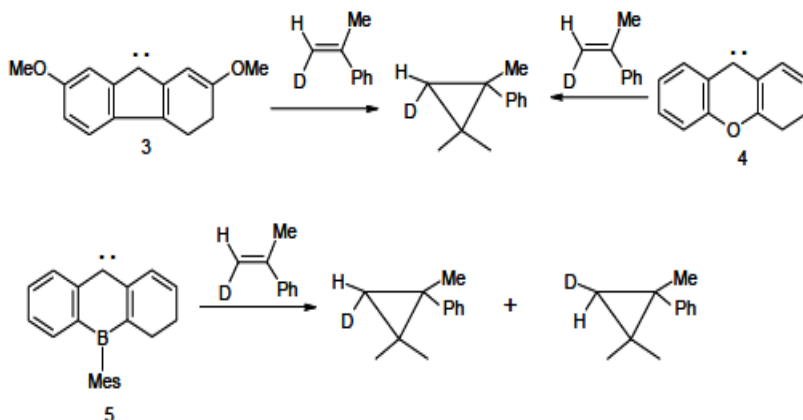
Присоединение синглетных карбенов по связи C=C происходит одностадийно и цисстереоспецифично, а для триплетных карбенов стереоспецифичность отсутствует. Одностадийное присоединение запрещено законом сохранения спина, поэтому на первой стадии происходит образование бирадикала (2), у которого вращение вокруг связи C1–C2 происходит быстрее, чем инверсия спина:



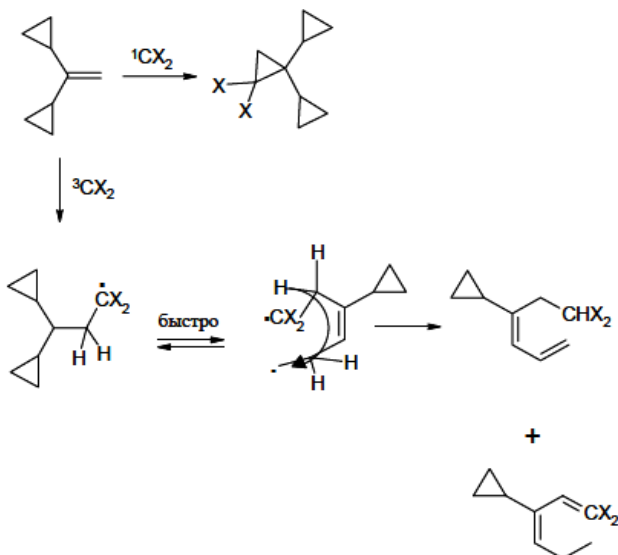
Этот постулат является эмпирическим тестом и часто используется для установления спиновой мультиплетности реагирующих частиц.

В пользу синглетности основного состояния 2,7-диметоксифлуоренилидена (3) и ксантилидена-9 (4) свидетельствует стереоспецифичность их присоединения к β -дейтеро- α -метилстиролу, тогда как 9-мететил-9-борантранилидена (5) – полностью нестереоспецифично.

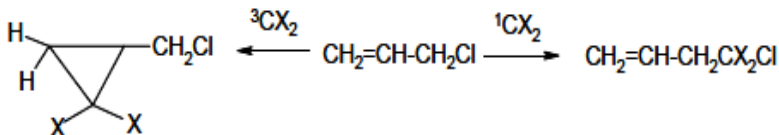




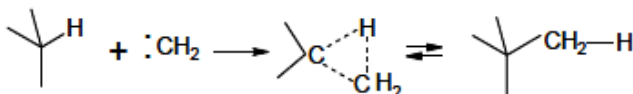
Согласно постулату Шимизу и нишиды в реакциях синглетных карбенов с 1,1-дициклопропилэтиленом происходит согласованное присоединение с образованием замещенных дициклопропилциклопропанов, а в случае триплетных частиц возможно также образование замещенных циклогексенов и ациклических диенов по схеме:



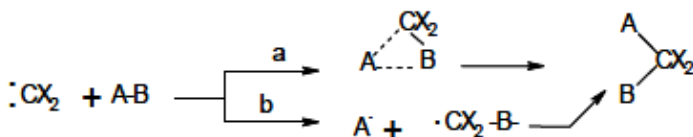
Согласно теста Андо молекула акцептора, содержащая два реакционных центра (аллилхлорид) по-разному реагирует с синглетным и триплетным карбенами: синглетный карбен вступает в реакцию внедрения по связи C–Cl, триплетный карбен легче присоединяется по кратной связи:



Реакции внедрения. Для синглетных карбенов характерно внедрение в связи C–H, O–H, N–H, S–H, M–H (Si). Предполагают, что этот процесс идет по «трехцентровому» механизму без образования промежуточного продукта:



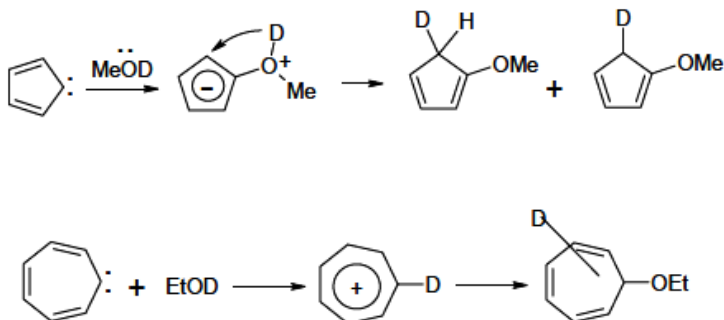
Альтернативный механизм внедрения свободнорадикальный:



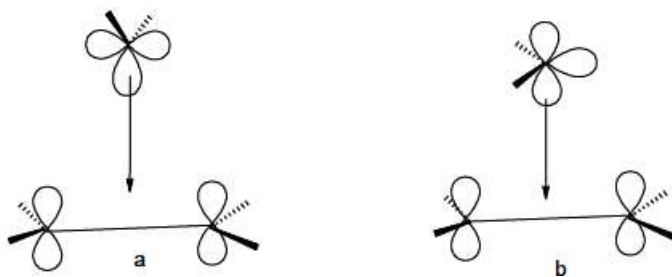
В газовой фазе кроме продуктов реакций внедрения получают еще и продукты радикальных процессов.

Реакции внедрения с участием нуклеофильных реагентов, обладающих неподеленными парами электронов, видимо, связаны с промежуточным образованием илидов или ионных пар:





Присоединение по кратным связям. Присоединение синглетных карбенов по $C=C$ проходит строго цис-стереоспецифично. Для них σ -подход запрещен по симметрии, молекула карбена ориентируется своей вакантной p -орбиталью на один из атомов кратной связи, так называемый π -подход. Электрофильная атака p -орбитали на π -ВЗМО олефина:



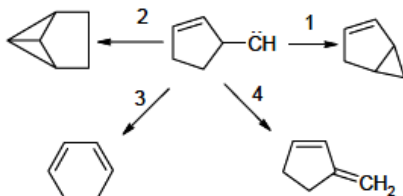
Данные по абсолютной конфигурации продуктов карбениевых реакций показывают, что для синглетных карбенов внедрение в связи с участием гетероатомов предпочтительнее (особенно D-H) присоединения по $C=C$ -связям.

Карбены и их аналоги идеально адаптированы для взаимодействия с любым комплексообразователем: синглет – вакантная p -орбиталь склонна к взаимодействию с нуклеофильными центрами, σ -орбиталь, несущая два электрона, – с электрофильными. Отсюда, как доноры (основания), так и акцепторы (кислоты), а также молекулы, объединяющие обе функции, – соедине-

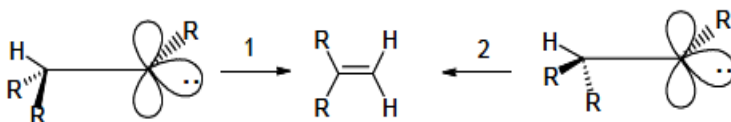


ния переходных металлов. Однако высокореакционные карбены координацией с неподеленными парами O, S, N, P не образуют стабильных комплексов, они пригодны для карбенов Si, Ge, Sn, Pb.

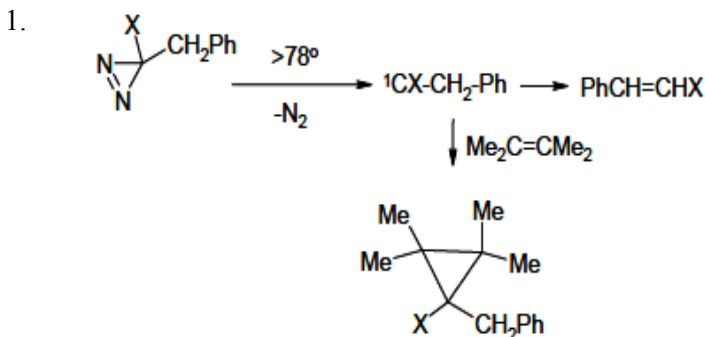
Внутримолекулярные реакции карбенов. Присоединение по кратным связям карбенов и их внедрение в одинарные связи возможны и внутримолекулярно. Примеры:

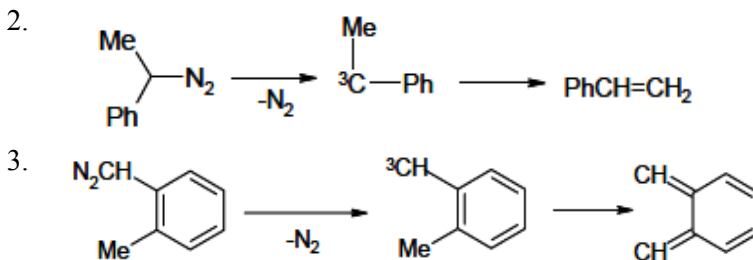


Карбен-олефиновая перегруппировка формально отвечает внедрению в β -связь C–H, при этом к карбениевому центру преимущественно мигрирует атом копланарный с осью вакантной p-орбитали:



Примеры:



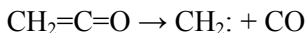


1.5.4. Получение карбенов

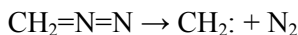
Исторически первым методом генерации карбенов является элиминирование галогеноводорода из тригалогенометанов под действием сильных оснований. С помощью этого метода в качестве интермедиата был получен первый из карбенов – дихлор-карбен (Дж. Хайн 1950 г.):



Помимо этого существуют другие методы получения карбенов. Простейший карбен может быть получен в результате разложения кетена:



Наиболее употребительным способом генерации карбенов является фотолитическое, термическое или катализируемое переходными металлами разложение алифатических диазосоединений. Так, в результате разложения диазометана образуется простейший карбен:



Термическое или фотохимическое разложение тозилгидразонов, производных карбоновых кислот, является сходным методом генерирования моно- и диалкилкарбенов. В качестве интермедиатов в этом случае выступают диазосоединения.

Контрольные вопросы

1. Какие типы столкновений Вы знаете?
2. Как происходит обмен колебательной энергией?
3. За что были удостоены Нобелевской премии советский ученый академик Н.Н. Семенов и английский ученый С. Хиншельвуд?
4. Объясните механизм химической реакции?
5. Как происходит рекомбинация алкильных радикалов?
6. Какими способами рекомбинируются дифениламинильные радикалы?
7. Укажите формулу дихлоркарбена?
8. Чему равна константа скорости распада в газовой фазе?

Литература

1. Linke A.N. Chemical Physics: New Research. – Nova Science Publishers, 2006.
2. Кондратьев В. Н., Семёнов Н. Н., Харитон Ю. Б. Электронная химия. – М.-Л., 1927.
3. Пурмаль А.П., Слободецкая Е.М., Травин С.О. Как превращаются вещества. – М.: Наука, 1984. – 176 с.
4. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. – М.: Высшая школа, 1988.
5. Parsons F. An Introduction to Free Radical Chemistry. – Wiley, 2000. – p. 238.
6. Прайер У. Свободные радикалы. – М.: Атомиздат, 1970. – 336 с.
7. Мансұров З.А., Колесников Б.Я. Химиядағы физикалық зерттеу әдістері. – Алматы: Қазақ университеті, 2012. – 258 б.
8. Инграм Д. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах / пер. с англ. – М.: Изд. иностранной литературы, 1961.
9. Чуб Н.К. Механизмы реакций, протекающие с участием карбенов. – Р.-на-Дону, 2003.
10. Денисов Е.Т. и др. Химическая кинетика. – М.: Химия, 2000. – 568 с.



2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ

При исследовании элементарных процессов наибольшие трудности возникают, если реагентами являются атомы, радикалы, вращательно-, колебательно- или электронно-возбужденные молекулы. Такие частицы очень быстро взаимодействуют с другими, и поэтому время их жизни мало. Короткоживущие частицы принято называть *активными частицами*.

Любая элементарная аппаратура для исследования элементарных процессов с участием активных частиц включает методы их создания и детектирования. Однако способы детектирования и создания активных частиц определяются условиями, в которых проводят исследование элементарных процессов.

Выбор этих условий зависит от того, в какой области давлений и температур изучается элементарный процесс, каков тип изучаемого элементарного процесса, на каком уровне микроскопичности нужно получить информацию. В зависимости от этих факторов условия проведения экспериментов оказались столь специфичными, что потребовались создать определенные подходы, основанные на особой технике.

Так, элементарный процесс можно изучать в ударных трубах, скрещенных молекулярных пучках, в струевых условиях, в статистическом реакторе с времяразрешенной спектроскопией. Эти подходы стандартизировались и получили название *методов исследования элементарных процессов*.

2.1. Скрещенные молекулярные пучки

Метод позволяет получить наименее усредненную информацию об элементарных процессах. Главным преимуществом метода скрещенных молекулярных пучков по сравнению с други-



ми является то, что с его помощью можно изучать отдельные столкновения двух частиц, которые имеют не только заданные квантовые состояния, но и определенные поступательные скорости. Этот метод используют для исследования динамики элементарного процесса с участием стабильных молекул в возбужденных и невозбужденных состояниях, атомов и радикалов, ван-дер-ваальсовых димеров, ионов.

На рис. 2.1 дана принципиальная схема эксперимента с молекулярными пучками. Частицы А и В, имеющие скорости v_A и v_B , могут сталкиваться в зоне взаимодействия (заштрихованная область в рисунке). Продукты взаимодействия разлетаются под различными углами и регистрируются детектором, которые можно перемещать вокруг зоны взаимодействия.

Рассмотрим столкновения частиц А и В в системе отчета, в которой частицы В покоятся (новая лабораторная система отчета). В такой системе частицы А будут иметь скорость $v = v_A - v_B$, которую будем называть *относительной скоростью*, или *скоростью столкновения*. Примем направление вектора v за направление оси x . Нулевую точку отсчета $x = 0$ поместим на границе области пересечения молекулярного пучка с частицами В. Таким образом, мы имеем падающий пучок частиц А, движущийся в направлении оси x .

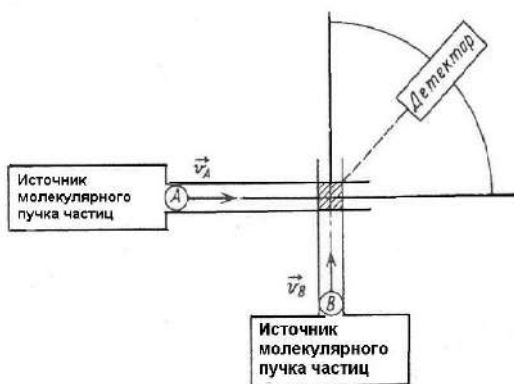


Рис. 2.1. Принципиальная схема скрещенных молекулярных пучков



Как видно необходимы два молекулярных пучка, которые пересекаются в большой камере. Чтобы изучать отдельные столкновения двух частиц, фоновое давление в основной камере должно быть не меньше 10^{-6} торр. Элементарный процесс может происходить только в области пересечения молекулярных пучков. Источники молекулярных пучков должны содержать селектор скоростей, обеспечивающий варьирование скоростей в большом интервале и минимальный разброс по скоростям в пучке.

В последнее время молекулярные пучки формируют, пропуская газ через сопло со сверхзвуковой скоростью. Из сопла пучок попадает в первую предварительную камеру, давление в которой составляет 10^{-3} торр. После коллимирования пучок попадает в другую камеру. В каждой камере есть автономная откачка лишнего газа.

В качестве детектора используют современные времяпролетные масс-спектрометры, которые можно вращать вокруг области пересечения молекулярных пучков. Регистрацию частиц в определенных квантовых состояниях осуществляют с помощью лазерных методов. Наиболее часто используют метод лазерно-индуцированной флуоресценции.

В некоторых экспериментах пучок одной частицы проходит через столкновительную ячейку, содержащую разреженный газ. Такая техника называется *техникой «пучок – газ»*. Она не позволяет определять распределение рассеянных частиц по углам и скоростям, но с помощью методов хемилюминесценции или лазерно-индуцированной флуоресценции дает картину распределения энергии в продуктах реакции.

2.2. Статистические и струевые методы

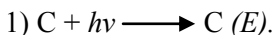
Можно выделить два типа реакторов: статический и струевой.

В *статический реактор* набирают реагенты С (или С и В) и буферный газ М. Смесь подвергают импульсному фотолизу, в результате которого образуются активные частицы. Через различные времена после фотоимпульса регистрируют активные

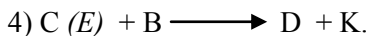
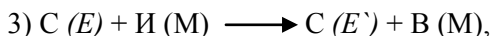
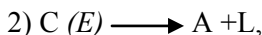


частицы или продукты реакции. Такой подход исследования элементарных реакций был предложен Норришем и Портером, и эта методика в 1967 году была отмечена Нобелевской премией.

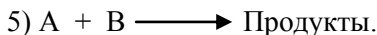
В результате короткого импульса света происходит процесс поглощения света с образованием возбужденной частицы $C(E)$:



Возбужденная частица $C(E)$ либо диссоциирует, либо участвует в бимолекулярном процессе передачи энергии или химической реакции:



Таким образом, в статическом реакторе можно изучать процессы 2-4, т.е. процессы с участием возбужденных частиц. Однако довольно часто процесс фотодиссоциации 2 происходит очень быстро с образованием активной частицы A , которой может быть радикал или другая возбужденная частица. В этом случае изучается элементарный процесс.



Следовательно, вещество C служит для создания активных частиц. Концентрации активных частиц A и $C(E)$, или продукты их реакций регистрируют с помощью абсорбционной или флуоресцентной спектроскопии. Наиболее часто в настоящее время регистрацию активных частиц осуществляют с помощью импульсивной методики. Для исследования кинетики короткоживущих частиц меняют время задержки между фотолизирующим и пробным импульсом.



В настоящее время исследования элементарных процессов в статическом реакторе получили широкое распространение в связи с развитием импульсной техники по созданию и регистрации активных частиц. По мере развития чувствительности и временного разрешения методов лазерной спектроскопии увеличивались возможности исследований в статическом реакторе. Эти возможности условно проиллюстрированы в таблице 2.1.

Отметим, что иногда используют модификацию метода статического реактора, когда осуществляются медленное протекание газа через реактор и повторяемость фотолизирующих импульсов. В этом модифицированном методе продолжительность протекания газа через реактор значительно больше продолжительности изучения реакции, поэтому реактор все равно можно считать статическим. Роль медленной струи соответствует созданию газовой смеси без продуктов ко времени последующего фотолизирующего импульса.

Таблица 2.1

**Типы исследуемых элементарных процессов с использованием
времяразрешенной лазерной спектроскопии**

Временное разрешение	Типы исследуемых элементарных процессов
Милли- и микросекундная спектроскопия, 10^{-3} - 10^{-7} с	Реакции радикалов
Наносекундная спектроскопия, 10^{-8} - 10^{-10} с	Неупругие процессы передачи энергии. Химические процессы на микроскопическом уровне: процессы фотодиссоциации, распределение энергии в продуктах элементарных реакций, реакции возбужденных частиц.
Пикосекундная спектроскопия, 10^{-11} - 10^{-13} с	Процессы фотодиссоциации, внутримолекулярные процессы.
Фемтосекундная спектроскопия, 10^{-13} - 10^{-15} с	Динамика внутримолекулярных процессов и переходного состояния.

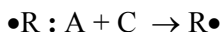
Отметим еще одну важную деталь, появившуюся с развитием метода статического реактора. В классическом варианте



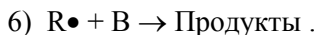
метода импульсному фотолизу подвергалась вся газовая смесь в реакторе и требовалась большая энергия фотолизирующего импульса. Однако лазерные методы обладают пространственным разрешением, т.е. с их помощью можно фотолизировать и регистрировать частицы в локальном малом объеме. Это приводит к возможности использования фотоимпульсов меньшей энергии, т.е. к созданию активных центров в более «мягких» условиях. При использовании спектроскопии с пространственным разрешением необходимо создавать условия, при которых можно было бы пренебречь процессами диффузии.

В *струевом реакторе* реакцию изучают в непрерывной струе газов, состоящих из реагентов, разбавленных инертным газом (гелий, аргон, азот и др.). Струевой метод используется для изучения равновесных реакций атомов радикалов, хотя в последнее время его иногда применяют и для изучения процессов с участием возбужденных частиц.

В качестве источника атомов А обычно используют СВЧ-разряд. Получение многоатомных радикалов обычно осуществляется с помощью быстрых реакций атомов со стабильными молекулами С. Для этого реагент С подбирают таким, чтобы в его избытке все атомы А очень быстро прореагировали с образованием нужного радикала



Тогда можно считать, что движется поток радикалов $R\bullet$, к которому подмешивается второй реагент В. При изучении реакции



можно использовать два метода. Если реакцию изучить в зоне перемешивания реагентов, метод называется *диффузионным*. Другим предельным случаем является изучение реакции в условиях, когда произошло полное перемешивание реагентов.

Диффузионный метод был предложен М. Поляни. Упрощенно метод заключается в следующем. Активные частицы из узко-



го сопла в диффузионном режиме поступают в реактор с реагентом В и буферным газом М. Если можно не учитывать столкновения со стенками реактора, реакция 6 будет происходить в сферической зоне, и распределение концентраций R^\bullet по радиусу сферы будет подчиняться уравнению:

$$D \left\{ \frac{d^2 \left[\dot{R} \right]}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d \left[\dot{R} \right]}{dr} \right\} = k_{эфф} \left[\dot{R} \right],$$

где D – коэффициент диффузии активных частиц \dot{R} в смеси газов В и М; $k_{эфф} = k_6[B]$. С учетом граничного условия $[\dot{R}] = 0$ при $r \rightarrow \infty$ решение имеет вид:

$$\left[\dot{R}(r) \right] = \frac{k_{эфф} \int_0^\infty \left[\dot{R}(r) \right] r^2 dr}{Dr} \exp \left(-r \sqrt{\frac{k_{эфф}}{D}} \right).$$

Измерив каким-либо способом концентрацию $[R]$ в различных точках диффузионного облака, можно найти $k_{эфф}$, а следовательно, константу k_6 .

В струевом методе для перемешанных реагентов концентрация активных частиц $[\dot{R}]$ из-за реакции 6 уменьшается вдоль струи. Это уменьшение, которое регистрируется экспериментально спектрометрическими методами, позволяет определить k_6 . Возникающие в этом методе трудности связаны с гибелью активных центров при столкновениях с поверхностью реактора, необходимостью учета продольной и поперечной диффузии, неравномерностью распределения скорости потока по сечению трубы. Обычно эксперименты проводят в условиях, когда распределением концентрации активных частиц, а также



неравномерностью, связанной с пуазейлевским потоком, можно пренебречь.

Тогда изменение концентрации активных центров описывается уравнением

$$D \frac{d^2 \left[\dot{R} \right]}{dx^2} - \bar{U} \frac{d \left[\dot{R} \right]}{dx} + (k_{\text{эфф}} + k_{\Gamma}) \left[\dot{R} \right] = 0,$$

где \bar{U} – средняя скорость потока; x – ось, направленная вдоль струи; k_{Γ} – константа скорости гетерогенной гибели радикалов в кинетической области, отнесенная к единице объема ($k_{\Gamma} = \varepsilon v d$, где d – диаметр реактора; v – тепловая скорость молекул; ε – вероятность гибели активной частицы за одно столкновение с поверхностью реактора):

$$\left[\dot{R} \right] = \left[\dot{R} \right]_0 \exp(-\beta x),$$

где

$$\beta = \frac{\bar{U}}{2D} \left[\sqrt{1 + \frac{(4k_{\text{эфф}} + k_{\Gamma})D}{\bar{U}^2}} - 1 \right].$$

Искомая константа скорости k_6 может быть рассчитана из выражения:

$$k_6[B] = \bar{U}\beta + D(\beta)^2 - k_{\Gamma}.$$

Экспериментально определяют величину β и в отдельных экспериментах ($[B]=0$) величину k_{Γ} .

В ряде случаев при изучении элементарных процессов удается создать условия, когда можно не учитывать продольную диффузию. Условием этого является соблюдение неравенства

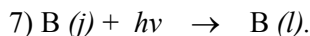


$$4(k_{\text{эфф}} + k_{\Gamma})D/\bar{U}^2 \ll 1.$$

Тогда в выражении диффузионным членом пренебрегают.

2.3. Спектроскопия лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ)

В этом методе поглощенную световую энергию измеряют по флуоресценции регистрируемых частиц, которые поглотили свет. Физика метода ЛИФ включает в себя два вида процессов возбуждения регистрируемой частицы и процессы с участием возбужденной частицы. Первый вид процесса реализуется при облучении монохроматическим светом газовой смеси, наиболее часто видимой или УФ-областях спектра. При этом частоту света ν подбирают такой, чтобы регистрируемая частица В (j) переводилась в электронно-возбужденное состояние В (l) за счет процесса

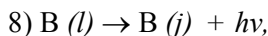


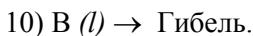
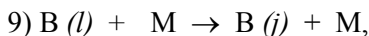
Пусть длительность возбуждающего импульса света коротка и никакие процессы с участием В (j) и В (l) за время действия импульса не успевают происходить. Тогда некоторая доля β начальной концентрации частиц В (j) перейдет в электронно-возбужденное состояние:

$$[\text{В } (j)] = \beta [\text{В } (l)],$$

где β пропорциональна сечению поглощения фотона σ и интенсивности света I_0 .

Возбужденные частицы В (j) могут участвовать в других процессах:





Процесс 9 есть дезактивизация $B(j)$ за счет столкновений с другими молекулами газа M . Процесс 10 включает в себя различные безизлучательные процессы, в которых $B(l)$ переходит либо в другие частицы, либо в $B(j)$. Регистрируют интенсивность флуоресценции $I_{\text{фл}}$, которая определяется выражением:

$$I_{\text{фл}}(t) = Ck_8 \beta [B(j)] \exp \{ -(k_8 + k_9 [M] + k_{10})t \},$$

где C – коэффициент, характеризующий долю флуоресценции, регистрируемую аппаратурой.

Этот коэффициент зависит от прибора. На практике часто удобно измерять интегральную по времени величину флуоресценции $I_{\text{фл}}^0$:

$$I_{\text{фл}}^0 = \int_0^{\infty} I_{\text{фл}}(t) dt = CI_0 \sigma \varphi [B(j)],$$

где $\varphi = k_8 / (k_8 + k_9 + k_{10})$ – квантовый выход флуоресценции.

Существуют два варианта ЛИФ: с использованием непрерывных и импульсных лазеров. Использование ЛИФ с импульсными лазерами представляется более перспективным, поскольку, во-первых, в ряде задач необходимо высокое временное разрешение, которое легче достигается с использованием импульсных лазеров; во-вторых, спектральный диапазон перекрываемый непрерывными лазерами, заметно уже, чем перекрываемый импульсными. Это сильно ограничивает набор частиц, поддающихся регистрации.

Наиболее часто ЛИФ используют в сочетании с методом скрещенных молекулярных пучков или с импульсным фотолизом в статическом реакторе. Последнее сочетание применяют все чаще, что связано с относительной простотой таких устано-



вок. Принципиальная схема одного из вариантов сочетания лазерного фотолиза с методом ЛИФ показана на рис. 2.2. Если не вдаваться в детали, установка состоит из следующих основных частей: лазера для фотолиза 1, системы лазеров, возбуждающих флуоресценцию 2, измерительной ячейки 3 и системы регистрации 4.

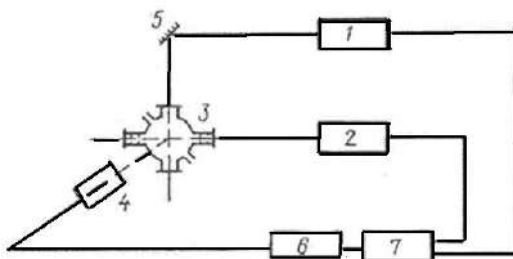


Рис. 2.2. Схема комбинированной установки:

лазерный фотолиз/лазерно-индуцированная флуоресценция.

1 – лазер для фотолиза; 2 – лазер для возбуждения флуоресценции;

3 – измерительная ячейка; 4 – система регистрации флуоресценции;

5 – зеркало; 6 – блок управления;

7 – блок временной задержки между импульсами лазеров 1 и 2.

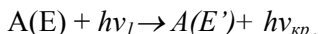
Лазеры для ЛИФ должны отвечать следующим основным требованиям: иметь возможность перестройки линии излучения, обладать узкой спектральной шириной линии генерации, короткой длительностью импульса и высокой спектральной яркостью. Частота повторения импульсов должна быть достаточно высокой, чтобы можно было осуществлять методику накопления сигналов флуоресценции.

Наиболее часто в методе ЛИФ используют перестраиваемые лазеры на красителях. В качестве лазеров накачки применяют Nd:ИАГ-лазеры, эксимерные и азотные лазеры. Спектральный диапазон генерации лазеров на красителе в настоящее время составляет 300 – 1200 нм. Для расширения этого диапазона на УФ-область используют различные методы нелинейной оптики: генерацию гармоник и сложение частот в нелинейных кристаллах.



2.4. Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС)

Метод комбинационного рассеяния света использовали и в классической спектроскопии. Суть его заключается в неупругом столкновении фотона $h\nu_i$ с частицей А с заданной внутренней энергией E :



В этом процессе меняется не только направление фотона, но и его энергия. Это означает, что меняется энергетическое состояние молекулы А. На рис. 2.3 показаны две схемы, иллюстрирующие комбинационное рассеяние. Состояния с энергией E и E' могут относиться к колебательным, вращательным и электронным состояниям. Как видно, появляется излучение на частоте $\nu_{кр} = [h\nu - (E' - E)] / h$. Если $E' > E$, то излучение происходит на частоте $\nu_{ст} < \nu_i$ и называется *стоксовым*. Если $E' < E$, то излучение происходит на частоте $\nu_a > \nu_i$ и называется *антистоксовым*.

В приведенной схеме промежуточное состояние $E + h\nu$ в процессе рассеяния рассматривают как *виртуальный уровень*. Реальный уровень может находиться выше или ниже виртуального уровня. В случае, если виртуальный уровень совпадает с реальным, говорят о *резонансном комбинационном рассеянии*. В последнем случае интенсивность излучения резко возрастает.

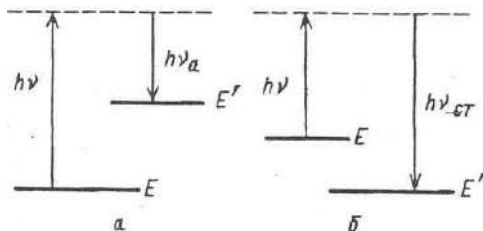


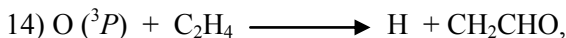
Рис. 2.3. Энергетическая схема, иллюстрирующая комбинационное рассеяние
 а – излучение на антистоксовой частоте ν_a ;
 б – излучение на стоксовой частоте $\nu_{ст}$.



2.5. Электронно-неадиабатические реакции

В последнее время появились данные о том, что реакции $O(^3P)$ с ненасыщенными углеводородами могут протекать по электронно-неадиабатическому механизму. Наиболее детально изучены реакции атома кислорода с этиленом. Рассмотрим эту реакцию, чтобы продемонстрировать причины, по которым она не может быть описана в рамках одной поверхности потенциальной энергии.

Реакция $O(^3P)$ с этиленом исследовали как в молекулярных пучках, так и в обычных реакторах. Методами масс-спектрометрии и различными спектроскопическими методами были зарегистрированы первичные промежуточные продукты: H , CH_2CHO , HCO . Это позволило предположить два основных канала данной реакции:



Выяснено, что полная константа скорости этой реакции $k_{\text{общ}} = k_{14} + k_{15}$ не зависит от давления буферного газа в интервале давлений $0,5 \div 760$ Торр, а отношение каналов k_{14}/k_{15} уменьшается с ростом давления. Возникает вопрос: каким должен быть механизм этой реакции, чтобы объяснить им экспериментальные факты?

На энергию электронного состояния оказывает влияние суммарный спин электронов, и состояние характеризуется *мультиплетностью*. Результирующий электронный спин представляет векторную сумму собственных моментов количества движения электронов:

$$S = \sum_i s_i,$$

а спиновое квантовое число S может быть или равным 0, или принимать полуцелочисленные и целочисленные значения.



Спин-орбитальное взаимодействие, т.е. связь спина с орбитальным моментом количества движения электронов может приводить к расщеплению электронного состояния на $2S + 1$ компонентов. Эта величина и есть мультиплетность состояния. При $S = 0$ мультиплетность равна 1 и состояние называют *синглетным*, при $S = 1$ (мультиплетность равна 3) и состояние называется *триплетным* и т.д.

Квантово-механические расчеты для системы $O(^3P) + C_2H_4$ позволяют построить энергетическую диаграмму, которая в упрощенном варианте представлена на рис. 2.4.

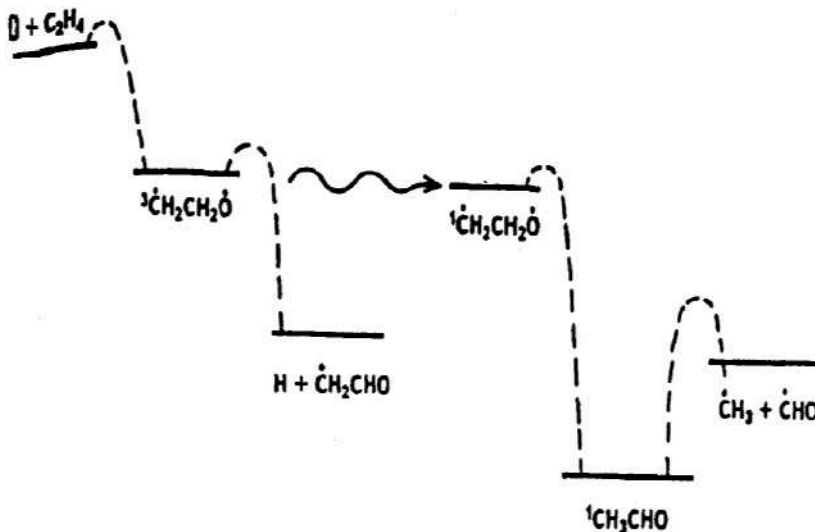
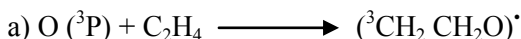
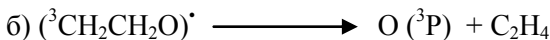


Рис. 2.4. Энергетическая диаграмма для реакции $O(^3P)$ с этиленом

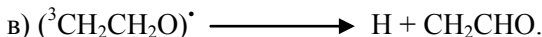
В первом акте происходит присоединение атома $O(^3P)$ к этилену с образованием *долгоживущего комплекса* – колебательно-возбужденного триплетного несимметричного бирадикала 3CH_2CH_2O :



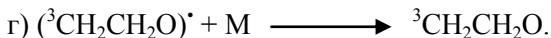
Он может распадаться обратно на реагенты:



или на атом водорода и CH_2CHO :



Кроме того, при столкновениях с молекулами колебательно-возбужденная молекула может стабилизироваться:

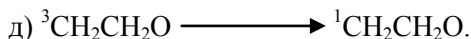


В рамках одной триплетной поверхности потенциальной энергии возможны и другие каналы, например реакция изомеризации:



Однако эти каналы не указаны на рис. 2.4, поскольку согласно квантово-механическим расчетам их реализация требует преодоления значительных потенциальных барьеров. Поэтому с учетом лишь одной потенциальной поверхности может осуществляться только реакция 14. Эту реакцию можно рассматривать как реакцию, протекающую через долгоживущий комплекс.

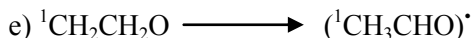
Для объяснения наличия реакции 15 и экспериментально наблюдаемой зависимости отношения k_{14}/k_{15} от давления буферного газа требуется привлечение синглетной ППЭ. Предполагают, что может осуществиться триплет-синглетный переход (возможно, в результате столкновения с молекулами буферного газа M):



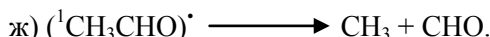
Дальнейшие превращения будут происходить на синглетной поверхности потенциальной энергии. Образованный бирадикал ${}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ может изомеризоваться с преодолением незначи-



тельного потенциального барьера с образованием колебательно-возбужденной молекулы ${}^1\text{CH}_3\text{CHO}^*$:



Возбужденная молекула ацетальдегида будет распадаться образованием HCO и CH_3 :



Таким образом, реакция 14 протекает через триплетное состояние, а реакция 15 – через синглетное. Вклад каждой из этих реакций в общую скорость реакции зависит от синглет-триплетного перехода δ , а следовательно, от общего давления. Выдвинутый в работе В.И. Веденеева механизм реакции позволяет объяснить экспериментальные данные.

2.6. Фемтохимия

В последние годы бурно развивается новая область исследований, которая получила название фемтохимии.

По образному определению Ахмеда Зевайла, фемтохимия – «новая земля» в химии.

Во-первых, времена $10 - 100$ фс настолько малы по отношению к периоду колебаний ядер, что за это время ядра почти неподвижны и сохраняют свои положения. Фемтосекундный импульс «схватывает» ансамбли молекул с определённым межатомным расстоянием и фазой движений и «переносит» их в новый потенциал почти мгновенно. В этом новом потенциале атомы начинают новое, теперь уже когерентное, синхронное движение. Фемтохимия привела в химию новые частицы и новое состояние молекул – волновые пакеты, а вместе с ними – когерентную химию.

Во-вторых, разрешение по времени $10^{-15} - 10^{-13}$ с ($1 - 100$ фс) соответствует разрешению по координате $0,1 - 0,01$ Е; это озна-



чает, что именно с таким координатным разрешением осуществляется спектроскопический мониторинг движения ядер на потенциальной поверхности, в том числе на вершине барьера и в его окрестности. Фемтохимия вводит в химию экспериментальную химическую динамику в реальном времени – в отличие от классической, «виртуальной» динамики, которая не наблюдает реакцию как химическое событие, а требует воображения, домысливания или расчёта картины движения атомов в переходном состоянии.

В-третьих, фемтохимия открыла возможность не только спектроскопического мониторинга переходного состояния, но и его геометрического, пространственного мониторинга. Дифракция электронов на переходном состоянии фактически даёт полную картину пространственного и временного движения атомов в момент реакции. Это высшее интеллектуальное достижение химии, поражающее воображение своей кажущейся невозможностью.

В-четвёртых, осуществляя мониторинг движения ядер по потенциальной поверхности, можно вмешиваться в динамику переходного состояния, производя его энергетическую или фазовую накачку, изменяя направления реакции уже самого переходного состояния; можно сказать, что фемтохимия есть химия переходного состояния.

Ярким примером управления переходным состоянием является распад молекулы диоксида хлора OClO : при энергиях накачки до $\sim 0,3 \cdot 10^{12} \text{ Вт/см}^2$ распад идёт преимущественно по каналу $\text{O} + \text{ClO}$, при энергии $> 0,8 \text{ Вт/см}^2$ второй канал – $\text{O}_2 + \text{Cl}$ – начинает преобладать и при $1,4 \cdot 10^{12} \text{ Вт/см}^2$ он превосходит первый канал в 12 раз. Самое замечательное в том, что переключить полностью реакцию с первого канала на второй можно химическим способом, присоединив к диоксиду хлора молекулу воды или поместив его в водный кластер $(\text{H}_2\text{O})_n$. Хотя в этом случае результат такой же, как и в фемтохимии, но он не имеет ничего общего с управлением переходным состоянием; здесь изменилось стартовое состояние реагентов, и реакция двинулась по но-



вой потенциальной поверхности – классический случай изменения реакционной способности путём комплексообразования или сольватации.

И, наконец, в-пятых, фемтохимия предоставляет огромные возможности и широкие кинетические применения для исследования сверхбыстрых реакций: перенос протона (электрона) в парах кислота–основание (донор–акцептор); таутомеризация; цис-транс-изомеризация с детектированием твист-конформации; фотогенерация и релаксация пары электрон–дырка в полупроводниках; элементарные стадии фотосинтеза; распад молекул (например, иода в кластерах, в областях фазового перехода газ-жидкость и в сверхкритических условиях) и т.д.

Фемтохимия сообщает важные новости о гетерогенных процессах, в частности, о десорбции молекул и её механизме. Фемтосекундный импульс, нагревая электронный газ до температуры несколько тысяч градусов, оставляет фононы в металле почти холодными (температура лишь несколько сот градусов). Низкая фоновая температура не может быть причиной ни высоких скоростей десорбции двухатомных молекул, ни их высокой колебательной температуры (около 2000 К). Ясно, что быструю десорбцию молекул (не более 10 колебаний на поверхности после фемтосекундного импульса) стимулирует горячий электронный газ (по-видимому, через рождение пары электрон–дырка и её быстрой аннигиляции в месте адсорбции). Независимые эксперименты с генерацией поверхностной электромагнитной волны, зондирующей поверхность и её адсорбционное заполнение, подтвердили, что адсорбированная молекула после запуска фемтосекундного импульса живёт на поверхности лишь 3-5 колебаний.

Возможности фемтохимии приближаются к детектированию таких быстрых электронных событий как обмен электрона между протонами в молекуле H_2^+ (около 2 фс), миграция π -электронов в структурах Кекуле бензола, обращение электрона вокруг атома, перенос электрона при возбуждении на верхние орбитали и т.д.



И конечно, огромная востребованность фемтохимии имеется в молекулярной биологии; уже сейчас начинается бурное вторжение фемтохимии в химию живого. Вслед за этим следует ожидать новых прорывов и в той, и в другой науке.

Экспериментальные методы фемтохимии основываются на достижениях фемтосекундной спектроскопии. Можно выделить три основных направления этой новой области исследований: динамика внутримолекулярных процессов и переходного состояния при химическом превращении; кинетика сверхбыстрых химических реакций; управление внутримолекулярной динамикой и элементарным химическим актом.

2.6.1. Методы фемтосекундной спектроскопии

В последние годы в лазерной технике появился новый инструментарий – световые импульсы длительностью 10-100 фемтосекунд. Особенности, световых импульсов столь малой длительности определили новые экспериментальные возможности, основные из которых следующие.

а) Малая временная длительность импульсов позволяет исследовать временную эволюцию процессов с временным разрешением даже лучше, чем длительность светового импульса (10^{-14} с). Если принять скорость атома 10^5 см/с, а $\tau = 10^{-14}$ с, то могут детектироваться изменения межъядерных расстояний 0,1 Å. Это означает, что с хорошей точностью можно в реальном времени детектировать не только образование продуктов, но и временную эволюцию изменения конфигурации ядер на шкале времен колебательного движения.

б) Спектральная ширина импульсов определяется соотношением неопределенности

$$\tau \Delta\nu = \text{const.}$$



Величина const зависит от формы огибающего импульса. Для гауссова импульса $\text{const} = 0,44$. Импульс длительностью 10^{14} с имеет спектральную ширину 1100 см^{-1} . Это означает, что фемтосекундный импульс света может одновременно возбуждать несколько колебательных состояний.

в) Когерентность светового импульса. Этот пункт в совокупности с предыдущим пунктом означает возможность когерентного возбуждения нескольких колебательных или вращательных состояний. Этот новый тип возбужденных состояний называется *нестационарным квантовым состоянием, когерентным ядерным волновым пакетом*. Смысл этих состояний заключается в том, что в молекуле возбуждены сразу несколько стационарных энергетических состояний с коррелированными относительными фазами.

г) Высокая интенсивность (пиковая мощность) фемтосекундных импульсов при незначительной энергии импульса. Этот пункт означает, что легко осуществлять многофотонные процессы поглощения, т.е. образовывать высоковозбужденные молекулярные системы видимым светом и использовать многочисленные нелинейные методы спектроскопии без нагрева образца. При воздействии таких импульсов света на мишень (твердое тело, жидкость) можно генерировать импульсы света в широком спектральном диапазоне (суперконтинуум), импульсы электронов и рентгеновского излучения. Отметим также, что относительно легко получить напряженности светового поля [10^{10} В/см), даже превышающие внутримолекулярные поля. Это может быть использовано для направленного искажения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в определенные моменты времени.

Таким образом, фемтосекундные импульсы света позволяют: обеспечивать высокое временное разрешение, создавать нестационарные квантовые состояния, образовывать высоковозбужденные молекулы, воздействовать на ППЭ, генерировать ультракороткие импульсы света, электронов и рентгеновского излучения:



Особенности нового инструментария, изложенные выше, определили новую область исследований, которая получила название «фемтохимия». *Задачи фемтохимии – это исследование динамики внутримолекулярных процессов и переходного состояния при химическом превращении, изучение кинетики сверхбыстрых процессов и управление химическим превращением с помощью фемтосекундных импульсов.* Особенно выделим возможность исследования динамики переходного состояния в реальном времени. Отметим, что под *переходным состоянием* понимается вся совокупность конфигураций, через которые проходит реагирующая молекулярная система по пути от реагентов к продуктам. Чтобы отличать переходное состояние от активированного комплекса ВС будем обозначать переходное состояние как $[B...C]^{\ddagger}$. В случае, если переходное состояние находится на электронно-возбужденной ППЭ, будем обозначать его как $[B...C]^{\ddagger*}$. Тогда процесс диссоциации можно представить в виде:



Основные экспериментальные методы в фемтохимии основаны на методах «возбуждение – зондирование». Возбуждающий импульс на частоте ν_1 создает волновой пакет в возбужденном электронном состоянии и определяет нулевой момент времени, при котором межъядерное расстояние в переходном состоянии $R_0 = R(t=0)$. Динамика волнового пакета, которую можно рассматривать как его движение по ППЭ, представляет собой динамику переходного состояния, т.е. временную эволюцию межъядерного расстояния в $[B...C]^{\ddagger*}$. Через некоторое время задержки τ подается второй фемтосекундный импульс на частоте ν_2 . Этот импульс называется *зондирующим (пробным) импульсом*, так как он определяет место нахождения волнового пакета на ППЭ, т.е. межъядерные расстояния $R(\tau)$ в момент времени $t = \tau$.

Переходное состояние будет поглощать фотоны от второго импульса, если конфигурация переходного состояния отвечает



такому значению R , при котором свет с частотой ν_2 будет переводить $[B...C]^e$ в более высокое электронно-возбужденное состояние U_2 согласно равенству

$$h\nu_2 = U_2(R) - U_1(R).$$

Заселенность в электронном состоянии U_2 будет существенно зависеть от временной задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами. Из верхнего электронного состояния молекула может флуоресцировать (тогда измеряется интенсивность флуоресценции), либо распасться (детектируется продукт распада изложенными в этой главе методами), или ионизоваться (детектируется ток или ионы масс-спектроскопическими методами). Во всех случаях регистрируется зависимость измеряемой величины (интенсивность флуоресценции, концентрация продукта или ионного фрагмента) от временной задержки между возбуждающим и зондирующим импульсами. В некоторых методиках зондирующий импульс осуществляет переход в нижнее электронное состояние в результате вынужденного излучения на комбинационных переходах. Отметим, что высокая интенсивность фемтосекундных пульсов позволяет эффективно использовать все развитые к настоящему времени методы нелинейной спектроскопии.

Общая схема установки для фемтосекундных экспериментов приведена на рис. 2.5. Генератор фемтосекундных импульсов подает импульсы света длительностью 10^{-13} – 10^{-14} с. Если энергии импульса недостаточно для проведения эксперимента, то импульс усиливают. Далее часть усиленных импульсов идет на образование возбуждающих импульсов, другая часть – на образование пробных импульсов. Временную задержку между возбуждающим и пробным импульсами можно варьировать, изменяя длину оптического пути. Варьируя оптический путь пробного импульса, можно изменять временную задержку между импульсами. Преобразователи длин волн служат для выбора длин волн возбуждающего и пробного импульсов.



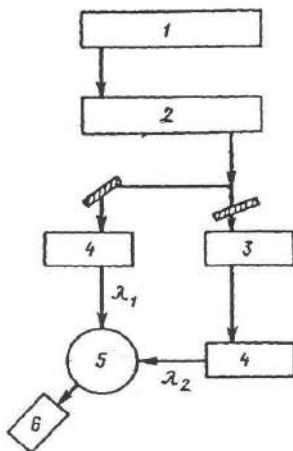


Рис. 2.5. Общая схема установки для исследования динамики переходного состояния

1 – генератор фемтосекундных импульсов; 2 – оптический усилитель света;

3 – оптическая линия временной задержки между возбуждающим и пробным импульсами; 4 – устройство для изменения волны световых импульсов; 5 – редактор; 6 – система регистрации флуоресценции или ионного тока, вызванных пробными импульсами.

Возбуждающий и пробный импульсы с заданным временем задержки направляют на исследуемый объект. Обычно это молекулярный пучок или газ, помещенный в ячейку. Для измерений при очень низких температурах используют сверхзвуковые струи.

2.6.2. Динамика переходного состояния при химическом превращении

Под **переходным состоянием**, согласно определению, данному М. Поляни и А. Зевайла, *понимается вся совокупность конфигураций молекулярной системы при переходе от реагентов к продуктам.*

Как уже отмечалось, когерентный световой фемтосекундный импульс света из-за большой спектральной ширины возбуждает



нестационарное квантовое состояние – когерентный ядерный волновой пакет (вращательный, колебательный, электронный). На рис. 2.6 показано образование двухатомной молекулы в стационарном и нестационарном квантовых состояниях при поглощении света. нижняя черта обозначает квантовое состояние молекулы, поглощающей свет. Выше представлена потенциальная кривая более высокого электронного терма. Горизонтальные линии внутри параболы – колебательные квантовые состояния. После поглощения света молекула переходит в возбужденное состояние. Жирные линии указывают колебательные состояния. Молекула в нестационарном квантовом состоянии образуется при облучении ее фемтосекундным импульсом света, длительность которого меньше периода возбуждаемых колебаний (рис. 2.6. а), а в стационарном квантовом состоянии – монохроматическим светом (рис. 2.6. б).

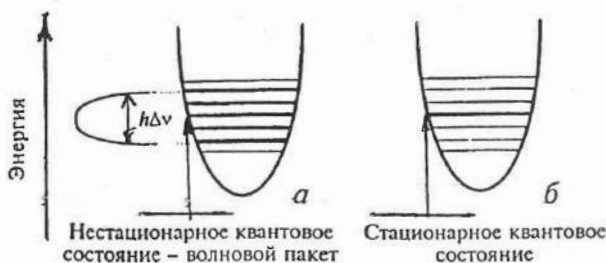


Рис. 2.6. Нестационарное (а) и стационарное (б) квантовое состояние молекулы после поглощения света

Из рис. 2.6 видно, что ядерный колебательный волновой пакет является суперпозицией стационарных колебательных состояний. Число возбуждаемых колебательных состояний определяется спектральной шириной фемтосекундного импульса света $\Delta\nu$.

Волновая функция волнового пакета находится из решения нестационарного уравнения Шредингера и может быть представлено в виде:



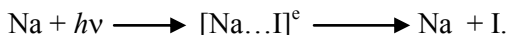
$$\psi(t, r) = \sum a_k \varphi_k(r) \exp(-i\omega_k t),$$

где $\varphi_k(r)$ – волновые функции k -х стационарных состояний; ω_k – круговая частота, k -го квантового состояния; r – набор ядерных координат; a_k – амплитуда вероятности нахождения молекулы в k -м квантовом состоянии.

Суммирование ведется по всем стационарным состояниям (компоненты Фурье), из которых состоит волновой пакет. Существенной особенностью волнового пакета является то, что квадрат волновой функции, характеризующий вероятность нахождения ядер на определенных расстояниях, в отличие от стационарных состояний зависит от времени. Это значит, что динамика движения ядер проявляется во временной эволюции волнового пакета, которую формально можно рассматривать как «движение» волнового пакета по ППЭ. Высокое временное разрешение позволяет детектировать динамику движения ядер в реальном времени.

Понятие волнового пакета было введено в 1926 году Э. Шредингером, однако в химии практически не использовалось. Для химии особое значение имеет колебательный волновой пакет, когда в молекулярной системе когерентно возбуждены сразу несколько колебательных состояний. В этом случае внутримолекулярная динамика ядер описывается временной эволюцией колебательно-вращательных волновых пакетов. Существенной чертой такого описания является учет фазовых характеристик движения ядер.

Рассмотрим динамику переходного состояния на примере фотодиссоциации двухатомной молекулы NaI:



Эта реакция является неадиабатическим процессом. На рис. 2.7 показаны потенциальные кривые для молекулы NaI. Видно, что имеется квазипересечение между кривыми ковалентного возбужденного состояния и ионного основного электронного состояния. Фемтосекундный импульс света образует когерент-



ный ядерный волновой поток в возбужденном электронном состоянии. Выше говорилось, что внутримолекулярную динамику формально можно трактовать как «движение» волнового пакета по ППЭ. Сначала волновой пакет «движется» по потенциальной кривой возбужденного состояния, при этом расстояние между атомами Na и I увеличивается. Когда расстояние станет близко к точке квазипересечения (0,7 нм), появляются две возможности: продолжить движение по этой же потенциальной кривой или «перескочить» на другую:

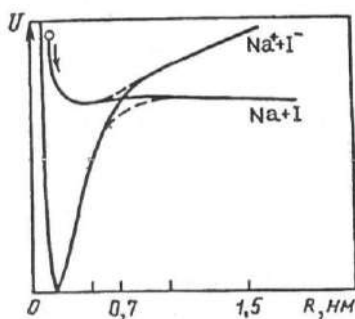


Рис. 2.7. Кривые потенциальной энергии молекулы NaI

Методом ЛИФ детектировались как динамика переходного состояния $[\text{Na}\dots\text{I}]^e$, так и кинетика образования продукта реакции – атома Na. На рис. 2.8 показаны временные зависимости интенсивности флуоресценции $I(t)$ для переходного состояния и свободного атома Na. Видно, что движение ядер в переходном состоянии носит осцилляционный характер со значительным затуханием (рис. 2.8. б). Это затухание обязано тому, что часть молекул «перескакивает» на другую кривую потенциальной энергии с образованием продуктов – атомов Na и I. Энергии переходного состояния недостаточно, чтобы образовались ионы атомов натрия и йода.

Временная зависимость интенсивности флуоресценции свободного атома Na носит ступенчатый характер (рис. 2.8. а). Каждая ступенька соответствует однократному прохождению через



квазипересечение. Участок постоянного значения сигнала флуоресценции отвечает тому, что расстояния между ядрами и переходным состоянием существенно отличаются от значения 0.7 нм. Нарастающий участок образования атомов Na соответствует нахождению переходного состояния вблизи области квазипересечения. Отметим, что кинетика образования атомов Na не является экспоненциальной, что объясняется когерентностью (фазовые характеристики стационарных состояний, входящих в волновой пакет, скоррелированы) движения. Поэтому такую кинетику называют *когерентной*. Если усреднить кинетику по всем фазам волновых пакетов, то получим экспоненциальную кинетику.

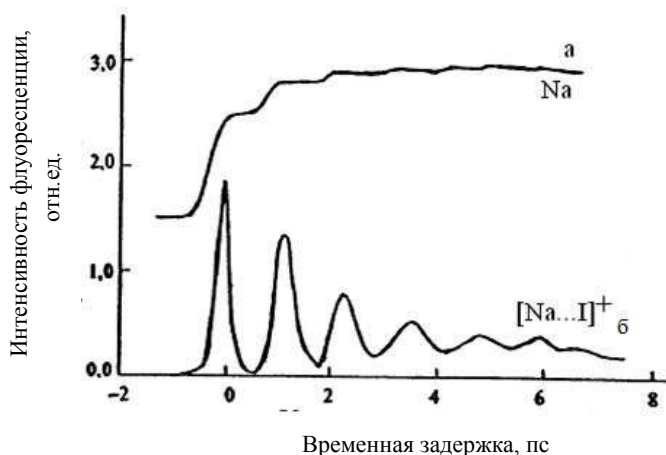


Рис. 2.8. Зависимость сигнала флуоресценции $I(t)$ от времени задержки между возбуждающим и пробным импульсом

$a - \lambda_2 = 590$ нм, регистрируется атом Na;

$b - \lambda_2 = 615$ нм, регистрируется переходное состояние

Наиболее важной величиной, которая может быть определена из таких экспериментов, является вероятность «перескока» с одной адиабатической потенциальной кривой на другую. Ее можно определить из экспериментальных данных по затуха-



нию осцилляций. Эта вероятность называется *вероятностью Ландау-Зинера* и может быть рассчитана по формуле, откуда видно, что с увеличением относительной скорости атомов в области квазипересечения вероятность «перескока» должна возрастать. При уменьшении длины волны возбуждающего импульса света относительная скорость атомов должна возрастать. Действительно, на опыте наблюдается увеличение затухания осцилляций при уменьшении длины волны возбуждающегося импульса. Экспериментально было найдено, что для возбуждающего импульса с длиной волны 311 нм вероятность Ландау Зинера равна 0,1.

2.6.3. Кинетика сверхбыстрых химических реакций

При изучении кинетики какого-либо процесса нас интересует временная эволюция концентрации реагента или продукта. Это означает, что нужно детектировать заселенности квантовых состояний, а не динамику волновых пакетов (фазовые характеристики движения ядер нас не интересуют). Здесь главными особенностями фемтосекундных импульсов становятся высокое временное разрешение и высокая интенсивность. Были исследованы различные классы реакций. В последнем столбце таблицы 2.2 дан временный масштаб протекания указанных реакций.

Первый пример относится к сверхбыстрой фотодиссоциации электронно-возбужденной молекулы CH_3OON . Здесь подчеркнем, что методы фемтосекундной спектроскопии позволили изучить кинетику образования продуктов фотодиссоциации – радикалов CH_3O и OH в фемтосекундном масштабе времен.

Второй пример – реакции распада высококолебательно-возбужденных молекул в основном электронном состоянии (распад RCO , где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_5$). Интерес к таким реакциям связан со следующим. Было потрачено много сил, чтобы под действием света создать колебательно-возбужденные молекулы с нужным внутримолекулярным колебательным распределением. Цель



этих исследований – управлять направлением распада в желаемые продукты путем создания различных внутримолекулярных распределений. Однако оказалось, что большинство мономолекулярных реакций при фотоактивации распадались по статистическим законам. Это связано с тем, что внутримолекулярное перераспределение энергии происходит за $0,1 - 1$ пс, что обычно быстрее, чем распад высококолебательно-возбужденных молекул. Для управления выходом продуктов требуется, чтобы распад осуществлялся быстрее, чем внутримолекулярное перераспределение колебательной энергии. Для этого, в свою очередь необходимо очень быстрое возбуждение молекулы до больших энергий. С помощью фемтосекундных импульсов это достижимо. При распаде родительской молекулы ацетона (энергия возбуждения 775 кДж/моль) образуется высококолебательно-возбужденный радикал CH_3CO^* в основном электронном состоянии. На различных степенях свободы радикала колебательная энергия распределена неравновесно. Его распад протекает в 10 раз медленнее, чем по статистической теории РРКМ, когда колебательная энергия по всем ступеням свободы распределена равномерно. Такое расхождение со статистической теорией, по-видимому, связано с тем, что на координате реакции выделялось меньше колебательной энергии, чем предполагалось в расчете. Это значит, что большая часть выделившейся колебательной энергии находится на степенях свободы, которые не участвуют в распаде.

Третий пример в табл. 2.2 – это распад высокоэлектронно-возбужденной молекулы CH_2I_2 при многофотонном поглощении света в видимом спектральном диапазоне. При этом наблюдаются следующие особенности: за счет многофотонного поглощения видимого света молекул возбуждается до 1150 кДж/моль; в продуктах образуются не атомы иода, а молекулярный иод; продукт реакции – молекула иода – находится в нестационарном квантовом состоянии; реакция протекает за 50 фс. Этот пример демонстрирует возможность исследования в фемтохимии реакций с участием высокоэлектронно-возбужденных молекул.



Таблица 2.2

**Примеры изучения кинетики химических реакций
в фемтосекундном масштабе времени**

Классы реакций	Примеры реакций	τ , фс
Прямые реакции распада электронно-возбужденных частиц	$\text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^\bullet + \bullet\text{OH}$	~ 100
Реакции высококолебательно-возбужденных молекул в основном электронном состоянии	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}^\bullet + \bullet\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{CO}^\bullet \rightarrow \bullet\text{CH}_3 + \text{CO}$	~ 50
Реакции высокоэлектронно-возбужденных молекул	$\text{CH}_2\text{I}_2 + h\nu \rightarrow \text{:CH}_2 + \text{I}_2^\bullet$	~ 50
Бимолекулярные реакции в ван-дер-ваальсовом комплексе (ВДВК)	$\text{HNC}\text{O}_2 - \text{ВДВК}$ $\text{H}^\bullet + \text{CO}_2 \rightarrow \bullet\text{OH} + \text{CO}$	1000

Четвертый пример – это бимолекулярные реакции в ван-дер-ваальсовых комплексах. Для бимолекулярных реакций трудно определить момент столкновения – начало отсчета реакции. Поэтому встал вопрос, можно ли изучать в фемтохимии бимолекулярные реакции. Был развит следующий подход. В сверхзвуковом молекулярном пучке создается ван-дер-ваальсовый комплекс (например HNCO_2), включающий одну из молекул реагента (например CO_2) и молекулу HI. Под действием возбуждающегося фемтосекундного импульса света рвется связь H-I ($\text{HI} + h\nu \rightarrow \text{I} + \text{H}$) и образуется атом водорода, который реагирует с молекулой CO_2 . В этом случае момент запуска возбуждающегося импульса можно принимать за нулевой момент времени. Зондирующий импульс детектирует радикалы OH в различные моменты времени после действия возбуждающегося импульса. Таким образом, регистрируется кинетика образования OH, т.е. кинетика образования одного из продуктов бимолекулярной реакции



При изучении этой реакции указанным способом было обнаружено, что реакция протекает через долгоживущий комплекс. Если известна структура комплекса (методы фемтохимии позволяют исследовать структуру молекул), то появляется возможность изучать бимолекулярную реакцию с заданной скоростью и прицельным параметром.

2.6.4. Сверхнизкие температуры и холодные атомы

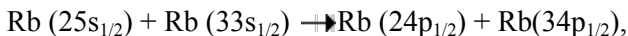
Химия давно освоила область низких температур (вблизи 4К); наиболее яркий итог этого освоения – открытие квантового механизма химических реакций, т.е. подбарьерного туннелирования и его следствий (гигантские изотопные эффекты, независящая от температуры предельная скорость реакций). И это, конечно, «экстремальная» химия; химию при температурах 10^{-4} – 10^{-6} К следует оценивать как «экзотическую».

Получение ультрахолодных атомов основано на изменении скорости движения атомов при поглощении оптического кванта (лазерное охлаждение атомов). Если атомы и лазерные фотоны настроены так, что поглощение происходит в низкочастотном крыле («красная» сторона спектра), то в атоме, движущемся навстречу фотонам, из-за доплеровского сдвига резонансное поглощение смещается к центру линии и усиливается. Для «путных» атомов доплер-эффект смещает резонанс от центра и ослабляет поглощение, в результате атомы испытывают тормозящую силу, направленную вдоль потока фотонов. Атомы, помещённые в ортогональные лазерные пучки, тормозятся во всех трёх направлениях; создаётся оптически вязкая среда, в которой движение атомов останавливается, их кинетическая температура составляет 10^{-4} – 10^{-6} К, но можно достичь и 10^{-10} К.

Получена кристаллическая решётка таких ультрахолодных атомов (для атомов ^{85}Rb она объёмноцентрированная), измерены параметры этой решётки с помощью оптической дифракции, найдены частоты коллективных колебаний решётки. Другими словами, создано новое состояние вещества – кристаллический газ.



Состояние кристаллического газа наблюдалось даже для возбуждённых ридберговских атомов. Оно проявляется в процессах передачи энергии, которые происходят через коллективные, многочастичные взаимодействия в газовой кристаллической решётке, а не через парные, бимолекулярные соударения атомов, как это имеет место в обычных газах. Коллективный характер передачи энергии доказан уширением резонансных переходов $25s_{1/2}$ - $24p_{1/2}$ и $33s_{1/2}$ - $34p_{1/2}$ между двумя ридберговскими атомами Rb в резонансных электрических полях 3.0 и 3.4 В/см. Фактически это резонансная реакция



при которой один из атомов понижает своё главное квантовое число (с 25 до 24), а другой – повышает (с 33 до 34).

Уширение спектральных линий этих переходов при 300 мК как функция плотности ридберговских атомов демонстрирует, что даже при очень низких плотностях 10^8 - 10^9 атомов/см³ состояние этих атомов соответствует «мягкому» кристаллу или аморфному твёрдому телу. Такое же заключение сделано для ридберговских атомов Cs при плотностях их 10^8 - 10^{10} атомов/см³.

Ультрахолодные, лишённые кинетической энергии атомы интересны для точной спектроскопии и метрологии, для зондирования потенциалов атом-атом и атом-поверхность, для экспериментальной проверки постулатов квантовой электродинамики одноатомного мазера. Оптическим возбуждением атомов в кристаллическом газе получают электронно-возбуждённые атомы, которые реагируют с другими атомами, образуя эксимерные молекулы, имплантированные в кристаллический газ. Уже делаются первые шаги в этой новой химии холодных, безэнергетических атомов и молекул; её будущее начинается сегодня. Более того, обсуждается уже лазерное охлаждение молекул и в жидкостях.

Наконец, отметим ультрахолодные нанореакторы – капли (около 4000 атомов) сверхтекучего гелия; они захватывают молекулы из газа (например, HCN), которые затем самооргани-



зуются в этих каплях в ассоциаты. Их структура анализируется методами лазерной и масс-спектрологии. Молекулы HCN, например, образуют линейные олигомеры с присоединением молекул друг к другу по типу "голова- хвост". Ассоциация и самоассоциация молекул в таких ультрахолодных каплях – блестящая (хотя и слишком дорогая и «аристократическая») технология исследования межмолекулярных сил и путь к диагностике саморепликации молекул.

2.7. Применение ЭПР в химии

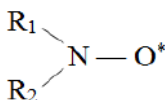
Принимая во внимание релаксационные процессы, в спектроскопии ЭПР чаще всего выбирают условия анализа, при которых парамагнитные частицы (п.м.ч.) рассредоточены в диамагнитной матрице. Таким условиям удовлетворяют, например, образцы в виде растворов или твердых тел, в которых п.м.ч. генерируются при облучении. При изучении ионов переходных металлов часто используют технику выращивания монокристалла с изоморфно замещенной парамагнитным ионом решеткой диамагнитного вещества. Если монокристалл вырастить не удастся, исследуют содержащие парамагнитные ионы порошки, получаемые соосаждением. Замороженные растворы обычно получают в виде стекол, для чего подбирают соответствующие растворители или их смеси, рекомендуемые перечни которых приведены в справочниках.

Кроме структурных исследований, спектроскопия ЭПР плодотворно используется также для изучения механизмов и кинетики химических реакций. Информативно даже просто обнаружение п.м.ч. в реагирующей системе, а если по структуре спектра удастся еще и идентифицировать п.м.ч., то предполагаемые механизмы получают дополнительное обоснование. Наконец, наблюдение за изменением концентраций отдельных п.м.ч. во времени дает информацию о кинетике процессов. Для жидкой и газовой фазы используются струевые методики, когда реакционная смесь с большой скоростью пропускается через



ячейку, находящуюся в резонаторе, и в нем удается поддерживать достаточно высокую концентрацию образующихся короткоживущих радикалов в течение времени, необходимого для регистрации спектра. Это позволяет измерять константы скорости отдельных элементарных стадий процесса. Для газов применяют также метод матричной изоляции (при температурах жидкого азота или гелия), в котором создаются условия для стабилизации на продолжительное время даже чрезвычайно реакционно-способных частиц (H , CH_3 , C_2H_5 и др.). При этом оказывается возможным как изучать спектры ЭПР различных п.м.ч., так и получать информацию о кинетике радиационно- и фотохимических процессов, явлений адсорбции и т.д. По изменению формы линий изучается кинетика быстрых обменных процессов (спиновый обмен, перенос электрона и т.п.).

Большое распространение получили методы спиновых меток и спиновых ловушек. В первом методе к диамагнитной молекуле присоединяют стабильный радикал – «метку», например, типа нитроксильного радикала:

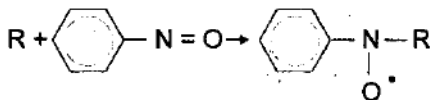


так, чтобы его свободная валентность была незатронутой. Вид получаемого спектра ЭПР служит источником информации об исходной молекуле. Этот метод особенно важен при изучении химических процессов в биологических объектах, в частности, метаболизма, поскольку спектроскопия ЭПР обладает исключительно высокой чувствительностью к крайне малому содержанию п.м.ч.

В методе спиновых ловушек в исследуемую систему вводят парамагнитную молекулу-«ловушку», которая реагирует с короткоживущим радикалом, образуя стабильный радикал. С помощью последнего получают данные о кинетике и механизме процессов в изучаемой системе. Например, в реакциях окисления органических соединений в качестве ловушки использовал-



ся нитрозобензол, который фиксировал образующиеся при окислении радикалы R по схеме:



По СТС спектра ЭПР получающегося стабильного радикала судят об исходном радикале R.

Методом спектроскопии ЭПР определяют степени окисления и координационные числа металлов, получают данные о лигандах. Исследуются захваченные электроны в кристаллах, расплавах солей, а также гидратированные и другие сольватированные электроны в застеклованных растворах и т.д.

Контрольные вопросы

1. Какие ученые в 1967 году получили Нобелевскую премию за исследование элементарных реакций?
2. Какое временное разрешение у милли- и микросекундной спектроскопии?
3. Как происходит лазерно-индуцированная флуоресценция (ЛИФ)?
4. В чем заключается суть лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС)?
5. Напишите нестационарное уравнение Шредингера.
6. Как происходит кинетика сверхбыстрых химических реакций?
7. К какому классу принадлежит реакция $\text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^\bullet + \text{OH}^\bullet$?
8. Как ЭПР применяется в химии?

Литература

1. Bohdan W., Norman R. Experimental Methods in Kinetic Studies. – Elsevier, 2003. – p. 322
2. Мансуров З.А., Колесников Б.Я. Химиядағы физикалық зерттеу әдістері: оқу құралы. – Өнд., толықт., 4-бас. – Алматы: Print-S, 2012. – 296 бет.
3. Эмануэль Н.М., Кузьмин М.Г. Экспериментальные методы химической кинетики. – М.: Издание МГУ, 1985.
4. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. – М.: Мир, 1985. – 607 с.

5. Саркисов О.М., Уманский Я.А. Фемтохимия // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – № 6. – С. 515-538.
6. Еремин В.В., Кузьменко Н.Е. Фемтохимия: квантовая динамика или химическая кинетика? // Природа, 2005. – № 8. – С. 3-10.
7. Бучаченко А.Л. Время в химии // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – № 8. – С. 25-29.
8. Денисов Е.Т. и др. Химическая кинетика. – М.: Химия, 2000. – 568 с.



3. ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

3.1. Фотохимия

Фотохимия занимается закономерностями реакций, протекающих под действием света. Свет может рассеиваться и поглощаться. Поглощение описывается законом Ламберта – Бугера-Бера и зависит от λ света, природы поглощающего вещества, длины пути света в нем l и его концентрации C . Интенсивность I прошедшего через гомогенную среду монохроматного света равна

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \lambda / C},$$

где I_0 – интенсивность падающего света, $\varepsilon \lambda$ – молярный коэффициент экстинкции при длине волны λ . Еще $\varepsilon \lambda / C$ называют *оптической плотностью*. Молекулы при поглощении кванта света обычно переходят в электронно-возбужденное состояние.

Электронное состояние двухатомной молекулы характеризуется:

1) проекцией Λ полного орбитального момента L на ось, проходящую через ядра, и состояния обозначаются $\Sigma(\Lambda=0)$, $\Pi(\Lambda=1)$ и $\Delta(\Lambda=2)$;

2) спиновой мультиплетностью $2S + 1$, где S – суммарный спин молекулы. Если все электроны спарены, то $S=0$, и мультиплетность равна 1 (синглетное состояние). Если при возбуждении электрон переходит на более высокий энергетический уровень, то спин его становится параллельным спину оставшегося на нижнем уровне электрона, $S=1$, и мультиплетность равна 3 (триплетное состояние);

3) четным (g) или нечетным (u) состоянием волновой функции (если при изменении знака всех координат электронов вол-



новая функция меняет знак тоже, то состояние нечетное, и наоборот);

4) сигма Σ состояния Σ^+ и Σ^- различают тем, что при отражении в плоскости, проходящей через ядра, волновая функция электронов для Σ^+ не меняет знак, а для Σ^- меняет на обратный.

Пример: основное состояние $\text{H}_2 - {}^1\Sigma_g^+$; $\text{O}_2 - {}^3\Sigma_g^-$.

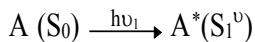
Правила отбора. При слабом взаимодействии между спином и орбитальным моментом (в легких ядрах) такие правила:

- 1) $\Delta\Lambda=0, \pm 1$;
- 2) $\Delta S=0$ (т.е. между состояниями одинаковой мультиплетности);
- 3) обязательно нечетные термы комбинируют с четными, и наоборот: $u \rightarrow g$; $g \rightarrow u$;
- 4) положительные термы комбинируют с положительными и отрицательные с отрицательными: $+\rightarrow +$; $-\rightarrow -$.

Для молекул с сильным спин-орбитальным взаимодействием (при наличии тяжелых ядер) сохраняется лишь первое условие.

Принцип Франка – Кондона. При возбуждении электронно-колебательного состояния существуют преимущественно переходы между теми колебательными уровнями двух электронных состояний, у которых ядерные конфигурации одинаковы. Более вероятны переходы в точках поворота, когда энергия колебания сосредоточена в виде потенциальной энергии, а кинетическая близка к 0.

Фотофизические процессы. Поглощая квант света, молекула переходит из основного синглетного состояния в возбужденное электронно-колебательное синглетное состояние:

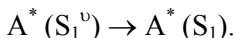


Возбужденные молекулы через некоторое время переходят в нормальное состояние либо путем излучения поглощенного фотона (излучательный переход), либо путем превращения в тепло избыточной энергии в результате столкновений (безызлучательная конверсия), или передача ее другой молекуле, которая вс-



ледствие этого диссоциирует (тушение). Кроме того, электронно-возбужденная молекула может вступить в реакцию, и тогда ее избыточная энергия переходит к продуктам реакции.

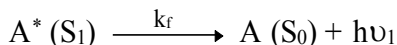
Как в синглетном, так и в триплетном состоянии могут происходить *безызлучательные переходы каскадного типа*: молекула постепенно переходит из одного колебательного состояния в другое до более низкого электронного уровня. Энергия, выделяющаяся при этом, передается безызлучательно другим молекулам среды: это есть колебательная релаксация:



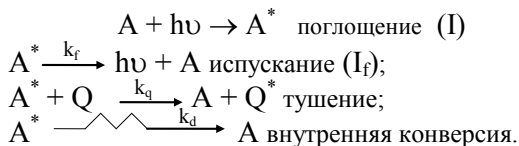
Безызлучательные переходы между состояниями одинаковой мультиплетности называются *внутренней конверсией*:



и далее $\rightarrow A (S_0)$. Излучательные переходы с испусканием фотонов между синглетными состояниями называются *флуоресценцией*:



Обычно $k_f \approx 10^6 - 10^9 \text{ с}^{-1}$. Если испускание – единственный способ дезактивации электронно-возбужденной молекулы (реакция 1-го порядка), то величина, обратная константе скорости высвечивания k_f , называется *естественным временем жизни t_0 возбужденного состояния*. Схема флуоресценции:



Уравнение Штерна – Фольмера:

$$I_0/I = 1 + k_q t [Q]$$

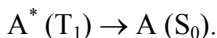
Можно записать в виде $I_0/I = 1 + K [Q]$.

Время жизни флуоресцирующей молекулы $t = 1/(k_f + k_d + k_q[Q])$.

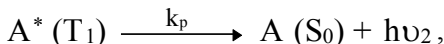
Интеркомбинационные переходы (между состояниями с разной мультиплетностью) запрещены по правилам отбора. Но, так как реальные состояния не являются чисто синглетными или чисто триплетными, то эти переходы происходят, но с меньшей вероятностью (в 10^3 - 10^6 раз), чем переходы между состояниями одинаковой мультиплетности, и играют большую роль в дезактивации электронно-возбужденных частиц. Интеркомбинационный (или межсистемный) переход обычно совершается с одного электронного синглетного уровня на колебательный уровень той же энергии триплетного состояния:



Этот процесс адиабатичен. Такой безызлучательный переход называется *интеркомбинационной конверсией*. Обычно триплетные состояния – метастабильны, времена пребывания в этих состояниях больше, чем в синглетных. Обратный безызлучательный переход также возможен:



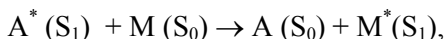
Важнее излучательный переход:



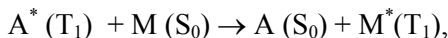
который называют *фосфоресценцией*. Времена жизни такого перехода велики: от 10^{-3} с до 10 с. В органических молекулах обычно идет переход с низшего колебательного уровня триплетного состояния на какой-то колебательный уровень основного синглетного состояния.



Возможны также синглет-синглетный перенос энергии:



триплет-триплетный перенос энергии:



а также триплет-триплетное поглощение:



следствием которого являются двухступенчатые (двухквантовые) фотохимические реакции.

Переход электрона с одного уровня на другой можно трактовать как переход с одной молекулярной орбитали на другую. Для органических молекул характерны 3 типа одноэлектронных орбиталей: σ , π и n .

π и σ -орбитали бывают *связывающими* и *разрыхляющими* (последние обозначают звездочкой). n -орбиталь называют *несвязывающей*. σ -орбиталь отвечает одинарной простой связи. σ -электроны являются сильно связывающими электронами и в значительной мере локализованы. π -орбиталь отвечает одной из связей в атомной группе с кратной связью.

Каждой σ и π -орбиталям соответствуют разрыхляющие (свободные в основном состоянии) σ^* и π^* -орбитали. n -орбиталь занята неподеленной парой электронов гетероатома, не участвующих в образовании химической связи. Такая пара может локализоваться на n -орбитали (например, в карбонильных соединениях) или может участвовать в сопряжении с π -электронами (например, в анилине, фуране). Обычно связывающие σ -орбитали имеют более низкую энергию, чем π - и n -орбитали. Электронные переходы в молекуле часто обозначают $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \pi^*$ и т.д. Возбужденное состояние, получающееся в результате таких переходов, называется *состоянием типа* соответствующего перехода, например, $Sn\pi^*$ – *синглетное состояние $n\pi^*$ -типа*.



Типы переходов можно установить по электронным спектрам поглощения и излучения. Электронно-возбужденные состояния в фотохимии играют огромную роль, так как в таких состояниях молекулы обладают большей энергией и иным распределением электронов и потому более реакционноспособны.

Если разница в энергиях синглетных и триплетных состояний невелика, то возбужденные синглетные и триплетные молекулы в химических реакциях могут вести себя одинаково, т.е. могут иметь одинаковую реакционную способность, хотя по своим физическим свойствам (пара- или диамагнетизм) будут отличаться.

В обоих состояниях имеется определенное разделение зарядов. Когда два электрона с параллельными спинами находятся в молекуле на большом расстоянии друг от друга, такая молекула ведет себя как бирадикал. Если же неспаренные электроны находятся близко друг от друга, то различия между синглетным и триплетным состояниями молекулы не очень явные.

3.1.1. Кинетика фотохимических реакций

Закон Гропиуса – Дрейпера: фотохимически активны те лучи, которые поглощаются при реакции (без исключений, но обратное утверждение неверно, так как поглощение не всегда приводит к реакции).

Закон Бунзена – Роско: количество продуктов фотохимической реакции пропорционально интенсивности падающего света и времени его воздействия на вещество (приближенный характер, т.к. не вся поглощенная энергия тратится на химический процесс).

Основной количественный характер у закона фотохимической эквивалентности Эйнштейна: каждый поглощенный квант света вызывает превращение одной молекулы. Отсюда квантовый выход Φ есть отношение числа прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов (удобнее в молях). Фотохимический процесс складывается из первичного (квант поглощается, и мо-



лекула распадается с образованием свободных радикалов и атомов) и вторичных процессов (реакции атомов и свободных радикалов, или их рекомбинация, или дезактивация молекул).

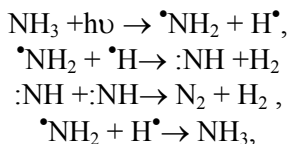
Первичные процессы (истинно фотохимические) всегда подчиняются закону Эйнштейна, т.е. $\Phi=1$. Отклонение от этого значения встречаются из-за вторичных процессов, идущих без облучения.

Например, $\Phi=1$ для газофазной реакции $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ и др.

Часто $\Phi < 1$ для реакций в растворах или в газовой фазе при низких давлениях. В газе – если возбужденные молекулы дезактивируются до реакции (например, $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ и др.).

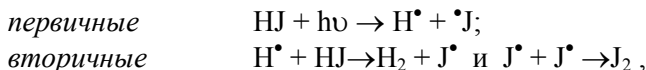
В растворах – как из-за дезактивации молекулами растворителя, так и из-за повышенной рекомбинации – эффект клетки (например, $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ в водном растворе).

Φ часто зависит от температуры: так при изменении температуры фотолиза NH_3 от 20°C до 500°C Φ растет от 0,2 до 0,5:



вероятность которой при комнатной температуре в 3 раза больше, чем вторичных процессов. Поэтому 3/4 активных продуктов фотолиза возвращается в исходное состояние, и $\Phi < 1$; с ростом температуры вероятность рекомбинации падает, и Φ растет.

Часто $\Phi=2$, например, для реакции $2\text{HJ} \rightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$:

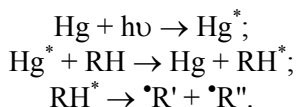


и потому $\Phi=2$. Бывает $\Phi=3$, например, для реакции $\text{O}_2 + 2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{O}_3$.

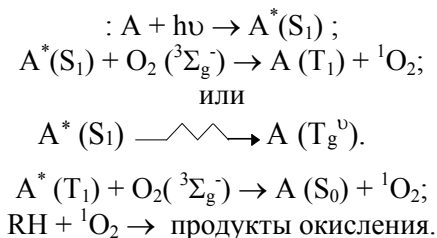
Для фотохимической поляризации C_2H_2 в газовой фазе Φ достигает 9,2. Если $\Phi \gg 1$ – это характерный экспериментальный признак цепных реакций. Иногда Φ зависит от concentra-



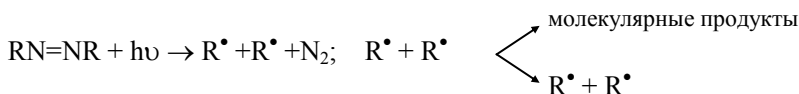
ции исходных веществ (например, фотодимеризация антрацена). К первичным процессам близко стоят сенсibilизированные реакции, происходящие не с поглощающими свет частицами, а с соседними частицами, нечувствительными к излучению с данной длиной волны λ , которые получают энергию прямо от поглощающих ее молекул. Например, газофазный фотолиз углеводородов, которые не поглощают УФ при $\lambda=253,67$ нм, но его поглощают атомы Hg, и в их присутствии идет процесс:



Фотосенсibilизаторы могут и сами вступать в цикл реакций, которые инициируют радикальную реакцию и снова дают исходную молекулу сенсibilизатора. При фотосенсibilизированном окислении чаще всего роль сенсibilизатора сводится к переносу энергии на O_2 и образованию химически активного синглетного кислорода $^1\text{O}_2$ (состояния $^1\Delta_g$ и $^1\Sigma_g$):



Фотоинициатор распадается на радикалы под действием поглощенного фотона, т.е. каждая его молекула участвует в инициации один раз:



3.1.2. Полные и локальные скорости фотохимических реакций

По закону Ламберта – Бугера-Бера количество поглощенных квантов

$$I = I_0 - I_1 = I_0(1 - e^{-\alpha Cl}),$$

где I_1 – интенсивность на расстоянии l от начала кюветы.

Если поглощение света заметно, то I будет разным у передней и задней стенок реакционного сосуда.

Скорости зарождения радикалов и возбужденных молекул, их концентрации и скорости их реакций не будут одинаковыми по всему объему сосуда. Поэтому локальные (к которым применимы теоретические представления) и полные скорости будут равны только, если:

- 1) поглощение света равномерно по всему объему реакционного сосуда;
- 2) времена жизни активных частиц достаточно велики, так что в результате диффузии создаются одинаковые концентрации по всему объему;
- 3) скорости образования конечных продуктов пропорциональны интенсивности поглощения света.

Если поглощение света незначительно, то $v = \Phi I_0 \varepsilon [A]$ – одинакова по всему объему. При заметном поглощении, находим только среднюю скорость:

$$v_{\text{ср.}} = \Phi I_0 (1 - 10^{-\varepsilon l C}).$$

Если поглощение очень сильное, $v_{\text{лок.}} = \Phi I_0$, и реакция идет только в том слое, где поглощается свет. Поэтому закон скоростей всегда необходимо проверять при нескольких значениях долей поглощенной световой энергии.

Скорость фотохимической реакции неравна функции $f(T)$, если:

- 1) конечные продукты образуются прямо из возбужденных частиц;



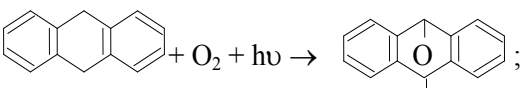
2) если лимитирующей стадией является фотохимический процесс;

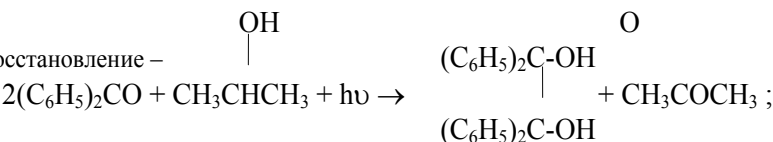
3) если $E_{\text{акт}}$ темновых реакций очень мала.

Действительно, нагрев CH_3CHO от 20 до 220°C увеличивает среднюю тепловую энергию молекул всего на 12,5 кДж/моль, а энергия электронного возбуждения его молекул $\approx 418,4$ кДж/моль. Поэтому его фотолиз мало зависит от температуры. Примеры фотохимических реакций:

фотодиссоциация – $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3$ и т.п.;

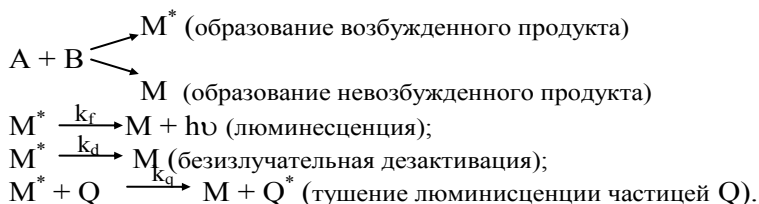
фотоконденсация – $\text{RCHO} + \text{R}'\text{CH}=\text{CH}_2 + h\nu \rightarrow \text{R}'\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}} - \text{R}$;

фотоокислирование – ;

фотовосстановление – ;

фотогидролиз – $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH} + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{COOH}$.

Хемилюминесценция – это свечение, сопровождающее некоторые химические реакции, которое возникает в результате образования электронно-возбужденных продуктов реакции.

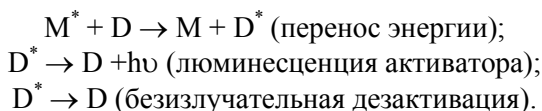


По этой схеме

$$I/I_0 = 1 + (k_q[\text{Q}]) / (k_d + k_f) ; I=I_0 \text{ при } [\text{Q}] = 0 / I = \nu_{\text{флюм}} \Phi_{\text{возб}}$$



где $\Phi_{\text{возб.}}$ – выход возбуждения; $\Phi_{\text{люм}}$ – квантовый выход люминесценции продукта. В присутствии активатора D идут дополнительные реакции:



3.2. Радиационная химия

3.2.1. Виды ионизирующих излучений

Корпускулярное излучение (электроны, нейтроны, протоны, α -частицы, положительные и отрицательные ионы, атомы отдачи).

Энергия от 10^3 до 10^7 эВ. Электромагнитное излучение (рентгеновские и γ -лучи).

Энергия выше 50 эВ. Химические реакции, протекающие под действием таких излучений, называются *радиолизом*.

3.2.2. Источники излучений

Источником энергии может служить излучение радиоактивных атомов, являющихся отходами при работе ядерного реактора.

Искусственные радиоактивные изотопы, получаемые нейтронным облучением.

Удобны: Co^{60} , $T_{1/2} = 5,3$ года, энергия γ -лучей 1,12 и 1,32 МэВ; Cs^{137} , $T_{1/2} = 33$ года, энергия γ -лучей 0,661 МэВ; Sr^{90} , $T_{1/2} = 28$ лет, β -лучи с $E_{\text{сред.}} = 0,205$ МэВ.

Как источники используются пучки быстрых электронов (ускорители разного типа с $E = 0,8\text{--}15$ МэВ); пучки протонов, дейтронов, α -частиц и т.п. (циклотроны, генераторы Ван-де-Граафа, синхроциклотроны и т.д. с E обычно от 2 до 660 МэВ), пучки нейтронов (ядерный реактор). Нейтроны также получают из Ra и Po – бериллиевых источников или из специальных ускорите-



лей. Для получения γ -лучей применяют мощные рентгеновские трубки или торможение быстрых электронов, выходящих из ускорителя.

3.2.3. Количественные характеристики

Изменения в облучаемом объекте зависят, преимущественно, от поглощенной энергии. Энергия любого вида излучения, поглощенного единицей массы облученного вещества, называется *поглощенной дозой* или *дозой облучения*.

В системе СИ 1 грей = 1 Дж/кг; внесистемные: 1 рад = 0,01 грей. Если судить об эффекте не по энергии, а по произведенной облучением ионизации, то применяют экспозиционную дозу излучения: 1 Кл/кг – когда рентгеновские и γ -лучи производят в 1 кг сухого атмосферного воздуха ионы, несущие заряд по 1 Кл электричества каждого знака.

Внесистемная единица 1 Р = $2,58 \cdot 10^{-4}$ Кл/кг (в 1 см³ воздуха при нормальных условия образуется $2,08 \cdot 10^9$ однократно заряженных пар ионов) соответствует 0,87 рад. Мощность дозы излучения равна доза/время = 1 грей/с (внесистемно – рад/с или Р/с). Интенсивность излучения равна энергии излучения, проходящей через 1 см² за 1 с. Скорость радиационного распада характеризуют периодом полураспада.

Активность препарата (количество реакционноактивных веществ) – число атомов реакционноактивного изотопа, распадающихся за 1с.

В системе СИ: 1 беккерель = 1 распад/с.

Внесистемно: 1 кюри = $3,7 \cdot 10^{10}$ расп/с (определено для равновесного распада для 1 г Ra); 1 Ки = $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк.

Если время жизни $t = T_{1/2} / \ln 2$, то масса Q(г) радиоактивного вещества, имеющая активность 1 Ки, равна:

$$Q = 3,7 \cdot 10^{10} t / N_A = 3,7 \cdot 10^{10} \cdot T_{1/2} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} / A \cdot 0,693 = 8,86 \cdot 10^{-12} A T_{1/2},$$

где A – масса 1 г-ат.



3.2.4. Радиационно-химический выход G

Для количественной оценки химических процессов под действием облучения используют G , т.е. число молекул, образующихся или расходующихся при поглощении системой 100 эВ энергии излучения.

Если $G = 0,1 \div 10$, то это медленные эндотермические реакции (радиолиз углеводородов при низких температурах, воды, реакция $N_2 + H_2$ и др.); если $G < 20$, происходят сравнительно быстрые (часто экзотермические) реакции (образование O_3 в жидком кислороде, радиолиз CO_2 , NO_2 и др.); если $G > 20$, то происходят только цепные реакции (алкилирование алканов и аренов олефинами, крекинг алканов при $400^\circ C$, хлорирование алканов, полимеризация).

Отличают истинный радиационно-химический выход $q = (dn/dE) \cdot 100$ (при $t \rightarrow 0$) от среднего $G = (n/E) \cdot 100$, где n – число прореагировавших молекул за время t , а E – поглощенная энергия облучения в эВ.

Отсюда

$$G = \frac{1}{t} \int_0^t g dt.$$

Так как $dn = vVdt$, где v – скорость химической реакции, V – радиационный объем, а $dT = \delta\sigma ANdt$, где δ – геометрический фактор, σ – характеристика свойств среды, $A = \text{const}$ – активность источника, N – число молекул в поглощающей среде, то:

$$g = [vV/(\delta\sigma AN)] \cdot 100.$$

Поскольку $\delta\sigma AN = dE/dt = P$ – мощности дозы, то:

$$g = (vV/P) \cdot 100.$$

Таким образом, истинный радиационный выход $g \sim$ скорости химической реакции.



Имеем

$$G = \frac{100}{\delta\sigma At} \int_0^t \frac{\nu V}{N} dt.$$

Если $V = \text{const}$ и $\nu = \text{const}$ (верно для малых степеней превращения или для реакций нулевого порядка), то:

$$G = [\nu V / (\delta\sigma At N)] \cdot 100.$$

При выводе сделано приближение однородного распределения активных частиц в зоне облучения.

Электроны, выбитые из частиц в результате первичной ионизации, при столкновении с другими могут вновь вызывать ионизацию и возбуждение, так как обладают достаточной энергией. Если она еще высока, то вторичные электроны вызывают образование собственных треков, ответвляющихся от первичных (вторичные лучи называются *δ -лучами*). Если же энергия вторичных электронов менее 100 эВ, то пробеги их в жидкой и твердой фазах невелики. Скорость потери энергии, локально поглощенной при движении частицы в окружающей среде – характеристика тормозной способности среды – выражается в единицах линейной потери энергии (ЛПЭ) – кэВ/мкм.

ЛПЭ растет по мере снижения энергии, поэтому используется средняя ЛПЭ, равная начальной энергии частицы, деленной на средний пробег в веществе.

Для радиационно-химических реакций вторичные процессы – не только химические, так как и возникающие вещества подвержены дальнейшему действию излучений. Значит, часть энергии тратится не на нужные цели, и потому (в расчете на монокроматический свет) радиационно-химический выход для фотохимических реакций в несколько раз выше, чем для таких же процессов под действием проникающей радиации (получение O_3 из кислорода при УФ-облучении с $\lambda=190$ нм идет с $G = 30$ мол/100 эВ, а для γ -облучения в газе G в 10 раз ниже, а в жидкой фазе – в 2 раза ниже).



3.2.5. Первичные процессы

Поглощение радиации зависит от заряда ядра атома, приводит к ионизации вещества, причем ионизация растет к концу пути частиц и зависит от ее природы и массы. До тех пор, пока энергия частиц и фотонов больше E ионизации, вся она тратится преимущественно на ионизацию. α -частицы взаимодействуют главным образом с электронами, которые захватываются ими, но из-за огромной скорости движения частиц присоединенные электроны отщепляются, и этот процесс повторяется многократно.

Если $E \sim 10$ кэВ ($\lambda > 0,15$ нм), то фотон с атомом дает фотоэлектрический эффект:

$$E_{\text{кин. выбитого электрона}} = E_{\text{фотона}} - E_{\text{ионизации.}}$$

Фотон в этом случае полностью поглощается, т.е. по этому механизму $E_{\text{фотонов}}$ не меняется, а меняется лишь общее число фотонов в пучке.

С ростом E существенную роль начинает играть **эффект Комптона**: фотон сталкивается с электроном атома и упруго рассеивается, передавая часть энергии электрону отдачи, который сам вызывает ионизацию вещества. Поэтому фотоны теряют энергию и рассеиваются, по-прежнему продолжая вызывать ионизацию вещества.

Наконец, если $E_{\text{фотона}} > 1,02$ МэВ ($\lambda < 10^{-12}$ м) возрастает вероятность образования электрон-позитронных пар, в которые превращается энергия фотона, и он исчезает.

Радиационно-химический эффект для каждой системы зависит от большого числа факторов – концентрации компонентов системы, температуры, массопереноса и других, которые меняются в ходе облучения, поэтому в общем виде выход будет функцией дозы $G=f(D)$. Различают начальный G_0 и текущий G выхода.

Под начальным радиационно-химическим эффектом понимают выход, экстраполированный к нулевой дозе. Под текущим – выход при данной дозе, который определяют либо графич-



ческим дифференцированием дозной кривой, либо дифференцированием аналитического выражения, описывающего дозную зависимость.

При действии ионизирующего излучения на вещество начальный выход промежуточных продуктов радиолиза (электронов, ионов и возбужденных состояний) имеет значение порядка 10. Промежуточные высокореакционноспособные частицы либо взаимодействуют между собой, либо распадаются, либо реагируют с исходным веществом или находящимися в нем примесями, так что возможны три основные ситуации.

1. Промежуточные продукты в основном взаимодействуют между собой, регенерируя исходное вещество. Тогда наблюдаемый выход превращения исходного вещества будет мал по сравнению с выходом промежуточных продуктов. Такие вещества, материалы и системы принято называть *радиационнотойкими*.

2. Промежуточные продукты, взаимодействуя между собой или распадаясь, дают стабильные продукты радиолиза, отличные от исходного вещества. В таком случае выход превращения облучаемого вещества будет порядка выхода промежуточных продуктов. То же самое будет, если промежуточные продукты реагируют с присутствующими в веществе примесями.

3. Промежуточные продукты способны вести цепную реакцию превращения исходного вещества или растворенного соединения. В этих условиях выходы конечных продуктов будут существенно превышать выходы промежуточных продуктов.

Сейчас накоплена весьма значительная информация о выходах радиационно-химических превращений в различных веществах, материалах и химических системах. Наблюдаемые значения выходов превращения могут иметь значения от 10^{-6} до 10^8 частиц на 100эВ .

Облучение можно проводить как в стационарных условиях (постоянный поток излучений), так и в переменных (прерывистое облучение, когда за периодом облучения следует пауза, или импульсное облучение, при котором однократно дается высокая доза).

Радиационно-химический выход G при стационарном облучении непосредственно связан со скоростью суммарного хими-



ческого процесса v , вызываемого воздействием излучения на систему.

По определению $G=dn/dD$ (где n – количество молекул). Доза D может быть представлена в виде $D=D^{\bullet}dt$ (где D^{\bullet} – мощность дозы; t – время).

Тогда $G=dn/D^{\bullet}dt$ и $dn=GD^{\bullet}dt$.

Скорость суммарного химического процесса $v=dn/dt$ и $dn=vdt$. Отсюда имеем:

$$v = GD^{\bullet} \frac{1}{100N},$$

где $100N$ – коэффициент размерности.

Таблица 3.1

Радиационно-химические выходы конечных продуктов превращений в веществах различных классов

Вещество, материал, система	G
Металлы, керамика	10^{-6} - 10^{-4}
Стекла	10^{-4} -0.1
Полимеры с сопряженными связями	10^{-4} - 10^{-2}
Галогениды, силикаты, сульфаты щелочных металлов	10^{-4} -1
Перхлораты, хлораты, нитраты щелочных металлов	0.1-5
Насыщенные полимеры	0.1-10
Ароматические углеводороды, ароматические гетероциклы	0.1-1.0
Алифатические углеводороды, алифатические гетероциклы	2-10
Кислород- и серосодержащие алифатические органические соединения	3-10
Вода	0.02-1.2
Вода с примесями	0.5-5
Водные растворы неорганических и органических веществ	1-15
Мономеры	10^2 - 10^6
Алифатические соединения в присутствии кислорода	$5 \cdot 10^3$
Растворы хлора, диоксида серы в алканах	10^3 - 10^6
Растворы хлора в бензоле	10^6 - 10^8



3.2.6. Интенсивность излучения

Интенсивность излучения можно определить абсолютными методами:

- 1) ионизация в газе (нормальные возбудимые камеры, рентгенометры конденсаторного типа);
- 2) калориметрия (поглощение с изменением температуры измеряемой в веществах, где не происходят радиационно-химические реакции – графит, металлы);
- 3) по заряду, переносимому пучком заряженных частиц известной энергии (в ионизационной камере).

В серийных измерениях – чаще вторичные дозиметры – химические, которые калибруют по абсолютным дозиметрам. Требования:

- 1) G должно быть \sim поглощенной дозе излучения в широком диапазоне;
- 2) химические изменения в системе (в нужном интервале) не должны зависеть от мощности дозы;
- 3) показания дозиметра не должны зависеть от энергии, ЛПЭ излучения и температуры.

Широко применяют ферросульфатный дозиметр: раствор FeSO_4 в 0,8 н. растворе H_2SO_4 , в котором под действием излучения в присутствии O_2 идет окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} , количество которого определяют по оптической плотности спектрофотометрически.

Также церий сульфатная система ($\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$) р-р NaHCOO и др. Может быть стекла – меняют окраску как f (поглощенной дозы); краситель – метиленовый голубой (выцветает при облучении) и т.д.

Реакции получившихся ионов, электронов, атомов, радикалов и возбужденных молекул друг с другом и с молекулами вещества – вторичные процессы, но это собственно *первичные радиационно-химические процессы*.

Механизмы радиационно-химических реакций очень сложны и выяснены лишь для немногих реакций. В полярном раство-



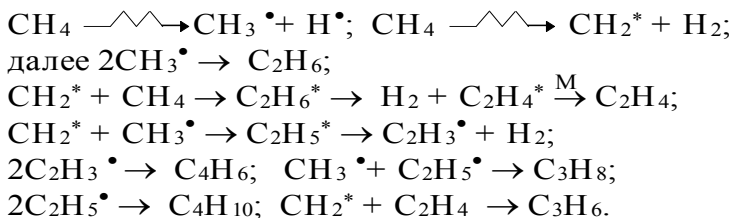
При γ -излучении первичные продукты реагируют во всем объеме в основном с исходными молекулами, а при α -облучении очень высоки локальные концентрации ионов и радикалов в треках и они взаимодействуют между собой.

$$\begin{aligned}
 & A \xrightarrow{\text{---}} A^+ + e^-; \quad A^+ + e^- \rightarrow A^*; \quad A + e^- \rightarrow A^-; \quad A^+ + A^- \rightarrow A^* + A; \\
 & A^+ + B \rightarrow AB^+; \quad A + e^- \rightarrow B^+ + C^- + e^-; \quad AB^+ + e^- \rightarrow C + D; \\
 & A^+ \rightarrow F^+ + G; \quad A^+ \rightarrow H^+ + R^*; \quad A^+ + B \rightarrow C^+ + D; \quad A^+ + e^- \rightarrow D^- + C^+; \\
 & \text{далее: } A \xrightarrow{\text{---}} A^*; \\
 & A^* + B \rightarrow A + B^* \text{ (безизлучательный перенос энергии)} \\
 & A^* \rightarrow R_1^\bullet + R_2^\bullet \text{ или } A^* + RH \rightarrow HA^\bullet + R^\bullet; \quad A^* + B \rightarrow AB \\
 & \text{и реакция Штерна-Фольмера } A^* + B^* \rightarrow P + Q.
 \end{aligned}$$
$$\begin{aligned}\text{CH}_4^+ + \text{CH}_4 &\rightarrow \text{CH}_5^+ + \text{CH}_3^\bullet; \\ \text{Ar}^+ + \text{CH}_4 &\rightarrow \text{Ar} + \text{CH}_3^+ + \text{H}^\bullet; \\ \text{CH}_3\text{J} + \text{CH}_3\text{J} &\rightarrow \text{CH}_3\text{JCH}_3 + \text{J}^\bullet.\end{aligned}$$
$$\text{O}_2 \xrightarrow{\text{light}} \text{O}_2^*; \text{O}_2^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}; \text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}^*;$$

$G_{\text{O}_3} = 2 \div 9$ (разные условия)

$$G_{H_2} = 5,7; \quad G_{C_2H_4} = 0,05; \quad G_{C_2H_6} = 2,1; \\ G_{C_3H_8} = 0,14; \quad G_{C_4H_{10}} = 0,04.$$


Схема:



Сольватированный электрон обычно образуется из вторичного электрона (имеет меньшую энергию), который должен успеть продвинуться достаточно далеко от материнского иона и не взаимодействовать с ними.

G сольватированных электронов в H_2O , NH_3 , спиртах достигает 2-3 (по расчетам электрон сольватируется 4-8 молекулами растворителя). Гидратированный электрон по характерной полосе поглощения с максимумом при 700 нм обнаруживается. k сольватированных ионов лежат в пределах 10^6 - 10^{11} л/моль·с. Коэффициент диффузии $\approx 10^{-5}$ см²/с, а эффективный радиус $\sim 0,3$ нм. Это – самый сильный восстановитель и самый простой нуклеофильный реагент (в твердых телах аналог – полярон).

3.3. Реакции в электроразряде

3.3.1. Плазмохимия

Плазмохимия – изучает химические реакции, протекающие в условиях частично-ионизованного газа. В физике этот объект называется *низкотемпературной плазмой* (слабоионизованная плазма с температурой тяжелых частиц $< 10^5$ К; выделяют еще холодную плазму с температурой $\sim 10^3$ К). Она образуется чаще всего в результате прохождения электрического тока через газ (газоразрядная плазма) и характеризуется наличием высоких



концентраций химически активных частиц: заряженные частицы (электроны, положительные и отрицательные ионы), атомы и свободные радикалы, возбужденные молекулы, а также фотоны (рис. 3.1).

Свойства:

1) квазинейтральность (разделением зарядов можно пренебречь на расстояниях больше радиуса Дебая – т.е. перемещения частицы при своем тепловом движении за время, равное периоду плазменных колебаний);

2) электростатическое коллективное взаимодействие заряженных частиц (в достаточно разреженном газе при н.у. взаимодействуют только 2 частицы);

3) сильная зависимость плазмы – отсутствие в ней т/д равновесия, т.е. к ней применима только неравновесная химическая кинетика.

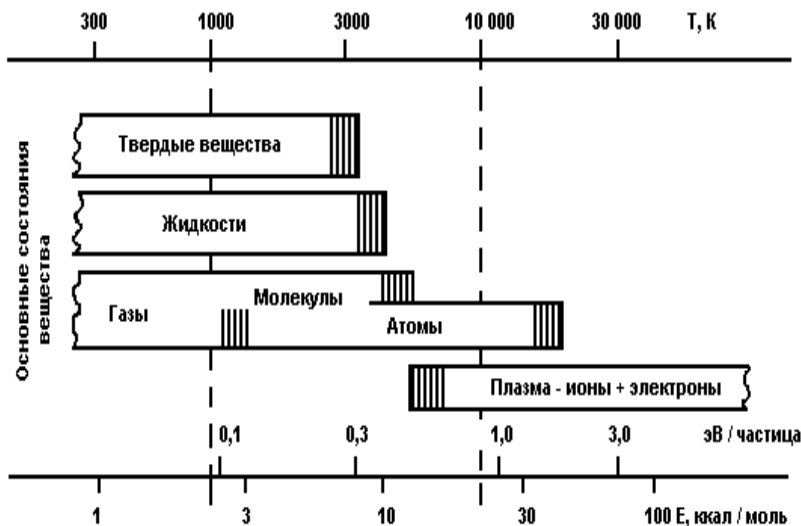


Рис. 3.1. Поведение вещества при высоких температурах в зависимости от энерговклада



3.3.2. Типы электрических разрядов

Характер электрического разряда зависит от давления газа, напряженности электрического поля и плотности тока.

Тихий разряд получается при давлении $\sim 10^5$ Па и сравнительно высоких напряженностях между электродами; обусловлен проводимостью газа за счет его остаточной ионизации.

Коронный разряд возникает из тихого разряда при гораздо более высокой напряженности электрического поля; в случае неоднородности поля вблизи электрода с малым радиусом кривизны появляется корона, в которой идет ударная ионизация газа, отсутствующая в области вне короны.

Искровой разряд образуется из коронного разряда при увеличении силы тока; происходит прерывисто из-за изменения радиуса разрядного промежутка в процессе разряда.

Тлеющий разряд образуется при давлении $\leq 10^4$ Па; наблюдается катодное свечение, астоново твердое пространство, тлеющее (отрицательное) свечение, темное фарадеево пространство, положительное свечение и анодное свечение.

Газ в области положительного свечения находится в виде плазмы; напряжение – сотни и тысячи вольт.

Дуговой разряд возникает при более высокой плотности тока, чем тлеющий разряд; из-за испарения электродов в спектре преобладают линии металла электродов; газ – в виде плазмы; разность потенциалов невелика (десятки вольт).

Технология плазмохимического процесса требует:

- 1) генератора низкотемпературной плазмы (рис. 3.2 и 3.3);
- 2) смешения сырья с плазмой (ввода реагентов);
- 3) плазмохимических превращений;
- 4) закалки продуктов.



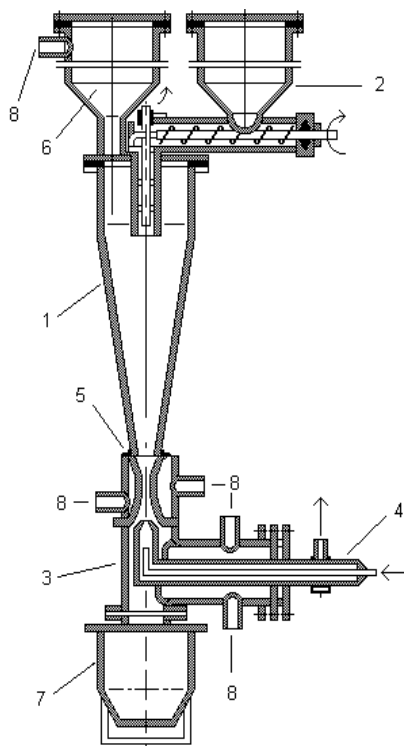


Рис. 3.2. Плазмохимический агрегат для обработки дисперсных материалов во взвешенном слое
 1-конический корпус; 2-питатель для подачи конденсированной фазы;
 3-переходный патрубок; 4-плазмотрон; 5-сопло; 6-сепаратор;
 7-бункер; 8-водяное охлаждение

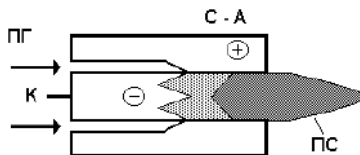


Рис. 3.3. Схема электродугового плазмотрона постоянного тока
 С - А - Сопло - анод; ПГ - подача газа;
 ПС - плазменная струя; К - катод.



Выбор типа генератора плазмы должен удовлетворять кинетическим и термодинамическим особенностям исследуемого или реализуемого процесса.

Генераторы (плазмотроны) бывают:

- 1) дуговые;
- 2) тлеющего разряда;
- 3) коронного разряда;
- 4) высокочастотные индукционные;
- 5) высокочастотные емкостные;
- 6) сверхвысокочастотные и др.

Наиболее широко используются плазмотроны электродуговые постоянного и переменного тока промышленной частоты – самые мощные (до 50 Мвт).

3.3.3. Плазмохимические реакции

Особенности:

- 1) $E_{\text{сред.}}$ взаимодействующих частиц $\gg 0,1$ эВ;
- 2) соизмеримы заселенности основного и возбужденных состояний молекул;
- 3) существенны (или определяющие) взаимодействия молекул с электронами и ионами (и последних между собой);
- 4) значительная доля продуктов находится в возбужденном состоянии;
- 5) нет сильного преобладания упругих соударений над неупругими;
- 6) характерные времена физических и химических процессов близки по порядку величины, и поэтому воздействуют один на другой.

Результирующая химическая реакция не просто характеризуется неравновесной кинетикой, это принципиально многоканальный (идущий по разным путям) процесс, в котором каналы взаимодействуют по-разному на различных временах и при различных энергиях. В плазме понятие единой температуры для



любых частиц не имеет смысла, и поэтому допускается отказ от аррениусовой константы скорости химической реакции.

В целом, невозможность отделить химическую кинетику от физической требует единого уравнения для описания обеих. Поэтому для плазмохимии популярно уравнение Паули:

$$\frac{dP_i}{dt} = \sum_k (a_{ik}P_k - a_{ki}P_i),$$

где $P_i(t)$ – вероятность i -го состояния в момент t ; a_{ik} и a_{ki} – вероятность переходов в единицу времени из i - в k -состояние, и наоборот. В этом уравнении учитываются переходы между квантовыми состояниями частиц, их химические взаимодействия и возможность накачки возбуждения части внешней энергией. Легко показать, что это стохастическое уравнение (учет внутренних флуктуаций системы), если не учитывать переходы между уровнями (пусть они кончаются раньше, чем пойдут химические процессы), сводится к обычной аррениусовой кинетике.

3.3.4. Образование химически активных частиц в плазме

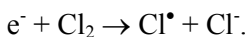
Возбуждение молекулы или атома происходит (как колебательное, так и электронное) при столкновениях с тяжелыми частицами, фотонами и электронами. Для электронов оно зависит от энергии электронов и строения молекулы. Может быть прямое возбуждение (из основного состояния) или ступенчатое (каскадное) – по порциям. $E_{\text{кин.}}$ электрона должна быть больше

$E_{\text{возбужд.}}$ Наиболее эффективно резонансное возбуждение: зависимость от энергии электрона вероятности передачи энергии от электрона к молекуле называется *функцией возбуждения* и может иметь 1-2 максимума.



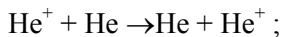
Ионизация атомов и молекул происходит при столкновении с электроном, у которого $E_{\text{кин}}$ больше потенциала ионизации; зависимость вероятности ионизации молекулы или атома (функция ионизации) проходит через максимум. Возможна ионизация при столкновениях с энергетичными атомами или молекулами.

Отрицательные ионы образуются при присоединении медленного электрона к молекуле, обладающей большим сродством к электрону, например:

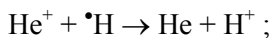


Некоторые реакции в плазме. Ионы имеют большую химическую активность. Важную роль играют процессы перезарядки:

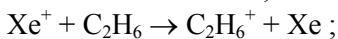
симметричная



несимметричная



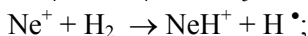
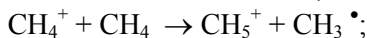
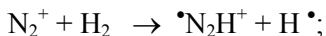
недиссоциативная



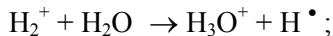
диссоциативная



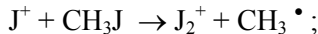
Реакции с переходом тяжелой частицы: переход атома H^\bullet -



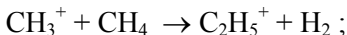
переход протона -



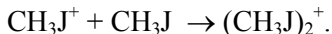
переход тяжелого атома



перегруппировка -



ассоциация -

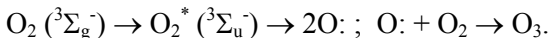


Константы скорости ион-молекулярных реакций очень велики ($\sim 10^{-9}$ см³/с).

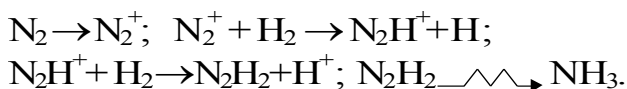
Примеры реакций в электроразряде. Получение озона: пропускают O_2 через тихий разряд; выход озона равен 30-50 г/кВт-



ч, т.е. гораздо ниже теоретического (1,5 эВ/мол-а) из-за распада O_3 под действием электронов:



Синтез аммиака: выход NH_3 в тлеющем разряде 1-10 г/кВт-ч; минимальная энергия электронов для образования NH_3 равна 17 эВ; схема:



Синтез ацетилена из метана. В дуговом разряде выход C_2H_2 по току 120 г/кВт-ч предполагают:



Контрольные вопросы

1. Объясните принцип Франка – Кондона.
2. Что такое хемилюминесценция?
3. Как называются химические реакции, протекающие в условиях частично ионизованного газа?
4. Объясните возникновение коронного разряда.
5. Какие особенности имеют плазмохимические реакции?
6. Как образуются химически активные частицы в плазме?
7. Напишите уравнение Паули.
8. Какие типы бывают у электрических разрядов?

Литература

1. Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С. Химия высоких энергий. – М.: Химия, 1988.
2. Richard I. M. Chemical Kinetics and Catalysis. – Wiley-Interscience publication, 2001. – p. 968.
3. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. – М.: Экзамен, 2006. – 415 с.



4. Мельников М.Я., Иванов В.Л. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2004. – 125 с.
5. Angelo A. Photochemistry. – Royal Society of Chemistry, 2012. – p. 332.
6. Правилев А.М. Фотопроцессы в молекулярных газах. – М.: Энергоатомиздат, 1992.
7. Своллоу А. Радиационная химия. – М.: Атомиздат, 1976.
8. Пикаев А.К. Современная радиационная химия: Радиолит газов и жидкостей. – М.: Наука, 1986. – 360 с.
9. Пикаев А.С. Современная радиационная химия: твердое тело и полимеры: прикладные аспекты. – М.: Наука, 1987. – 448 с.



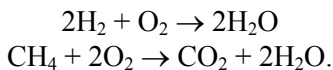
4. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

4.1. Основные понятия о цепных реакциях

В ряде случаев в химических реакциях в качестве промежуточных продуктов выступают такие активные частицы, как свободные атомы и радикалы, которые имеют свободные валентности и потому обладают высокой реакционной способностью. Эти частицы вступают в реакции, в результате которых вновь возникают свободные атомы и радикалы. Такая последовательность периодически повторяющихся реакций с участием активных частиц (свободных атомов и радикалов) называется *цепной реакцией*.

Хотя процесс образования свободных атомов или радикалов требует большой энергии активации, но их высокая реакционная способность и возникновение новых активных частиц при реакциях с насыщенными молекулами приводят к тому, что скорость цепных реакций оказывается обычно значительно выше скорости нецепных реакций. Зарождение в начале реакции небольшого количества реакционноспособных частиц приводит к превращению большого количества исходных веществ. Так как цепные реакции протекают циклически, то активная частица, возникающая в конце цикла, дает начало новому циклу, в конце которого происходит вновь регенерация активной частицы.

К цепным относятся реакции различных классов. По цепному механизму протекают, например, реакции горения или медленного окисления в газовой фазе:



К цепным относятся многие реакции с участием углеводов (реакции полимеризации, разложения), фотохимические



реакции (образование HCl , HBr , COCl_2 и др.), цепные ядерные реакции – распад урана-235 или плутония в ядерном реакторе или бомбе.

Открытие цепных реакций было результатом интенсивных исследований фотохимических реакций. В 1912 г. Эйнштейн сформулировал закон взаимодействия кванта света с молекулой, согласно которому квантовый выход фотохимической реакции не может превышать единицы. М. Боденштейн, изучив ряд реакций, протекающих под действием света, открыл, что реакция хлора с водородом протекает с огромным квантовым выходом: до миллиона молекул на один поглощенный квант. Он предположил, что реакция протекает как цепь последовательных превращений: квант света вышибает из молекулы хлора электрон, который и вызывает цепочку последовательных превращений H_2 и Cl_2 в HCl . Однако измерения электропроводности показали, что электроны в такой системе не образуются, и Боденштейн в 1916 г. предположил, что активным центром является возбужденная светом молекула хлора. Но и этот механизм не подтвердился последующими опытами.

В 1918 г. И. Христиансен предложил механизм цепного превращения Cl_2 и H_2 в HCl с участием атомов хлора и водорода и продолжением цепи по реакциям:



Генерирование атомного хлора происходит под действием света. Эта схема была подтверждена экспериментально, ее отдельные стадии тщательно изучены. Так в 1913-18 гг. появилась на свет новая наука – кинетика цепных реакций.

Характерной особенностью цепных реакций является большая чувствительность скорости этих реакций к наличию некоторых примесей. Например, тщательно высушенные водород и кислород реагируют между собой очень медленно, но реакция протекает с нормальной скоростью в присутствии незначительного количества паров воды. Смесь водорода с хлором не реагирует в темноте при комнатной температуре, но быстро реагирует при введении в систему малых количеств паров натрия. В других случаях присутствие примесей приводит к резкому сни-



жению скорости реакции. Например, при фотохимическом иницировании реакции водорода с хлором скорость образования хлороводорода уменьшается примерно в тысячу раз в присутствии одного процента кислорода.

На скорость многих газовых реакций влияет форма и материал сосуда, в котором протекает реакция. Обычно реакции замедляются при увеличении отношения S/V (S – площадь поверхности сосуда, V – его объем). Это отношение практически можно изменять, вводя в сосуд осколки материала сосуда – стекла, кварца и т.п.

Для многих реакций окисления в газовой фазе характерно то, что быстрая реакция (самопроизвольное воспламенение) протекает лишь в определенных пределах давления и температуры. На рисунке 4.1 показана зависимость пределов воспламенения от давления и температуры, которая наблюдается при окислении водорода, паров фосфора, сероуглерода и др.

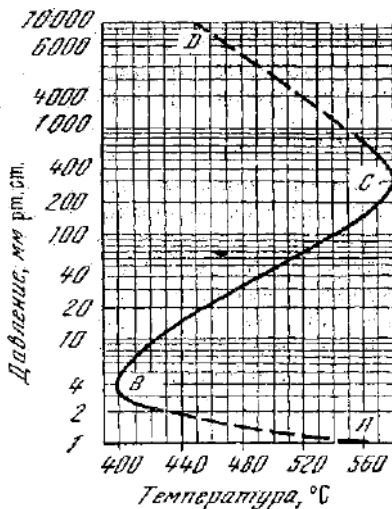


Рис. 4.1. Пределы воспламенения для реакции окисления водорода

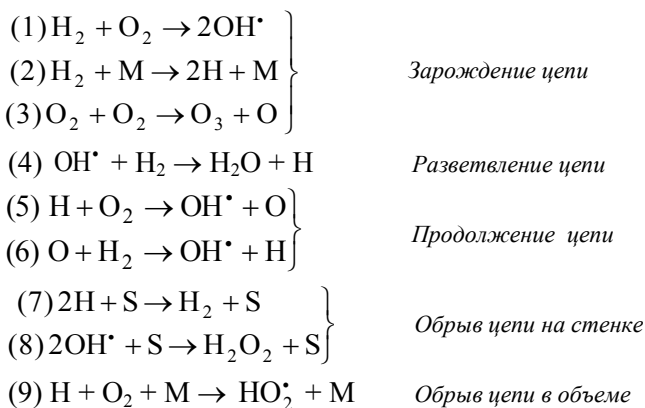
Воспламенение смеси происходит только в условиях, соответствующих на рисунке заштрихованной площади, которая по-

лучила название *полуострова воспламенения*. Вне пределов полуострова воспламенения не происходит, и реакция идет с малой скоростью или практически вовсе не происходит. Исходя из точки *A*, воспламенение можно вызвать нагреванием смеси или снижением давления смеси до значений, лежащих в области между кривыми II и I.

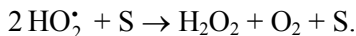
Объяснение указанных особенностей дает теория цепных реакций, начало развития которой относится к 1913 году, когда М. Боденштейном было введено понятие цепной реакции.

Различают два типа цепных реакций: с *неразветвленными* и *разветвленными* цепями.

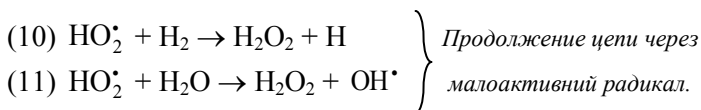
В ряде реакций в результате одного элементарного акта может возникнуть не одна, а две или больше химически активных частиц, т.е. происходит разветвление цепи. Такие реакции получили название *разветвленных цепных реакций*. В таких реакциях в начальный период времени число активных частиц, а следовательно, и скорость реакции лавинообразно нарастают вплоть до того момента, когда из-за израсходования исходного вещества скорость реакции начинает уменьшаться. Примером таких процессов может служить реакция окисления водорода, механизм которой по современным представлениям можно представить совокупностью последовательно протекающих элементарных химических актов:



Образующиеся малоактивные радикалы HO_2^\bullet могут распадаться на стенке:



При больших давлениях возможны реакции в объеме:



Если разветвление цепи осуществляется часто, то даже одна первоначально возникшая цепь может привести к развитию многих цепей. В предельном случае можно представить, что разветвление происходит в каждом звене, и тогда говорят о сплошь разветвленной цепной реакции. В других случаях разветвление может происходить более редко.

Существование нижнего и верхнего пределов воспламенения качественно можно объяснить следующим образом. При давлениях, меньших нижнего предела, активные частицы легко диффундируют к стенкам сосуда, где происходит их гибель. Обрыв цепей на стенках преобладает над разветвлением, и быстрая реакция не развивается. При повышении давления диффузия к стенкам затрудняется, возрастает число двойных соударений типа (5) и (6), которые ведут к разветвлению цепей; зарождение и разветвление цепей начинают преобладать над обрывом. В результате реакция самоускоряется; она может закончиться самовоспламенением или взрывом, что и происходит внутри полуострова воспламенения.

При дальнейшем повышении давления все более вероятными становятся тройные соударения в объеме, приводящие к обрыву цепей. Если давление превышает значение верхнего предела II (рисунок 4.1), обрыв начинает преобладать над развитием цепей и возможность быстрого протекания реакции исчезает.

Воспламенению горючей смеси внутри полуострова воспламенения предшествует индукционный период $t_{\text{инд}}$ (рис. 4.2). Он



объясняется тем, что сначала число цепей может быть очень малым и практически реакция незаметна из-за недостаточной чувствительности методов анализа. Но по истечении некоторого времени $t_{\text{инд}}$ число цепей очень быстро нарастает вследствие их размножения и наступает самовоспламенение или взрыв. Зависимость скорости реакции v от времени t можно представить уравнением:

$$v = A(e^{\varphi t} - 1),$$

где A и φ – постоянные для данной реакции и зависящие от ряда условий. При выводе этой зависимости не учитывалось уменьшение концентрации реагирующих веществ вследствие выгорания, поэтому стремление скорости к бесконечности с течением времени не имеет физического смысла – скорость становится большой, но не бесконечной.

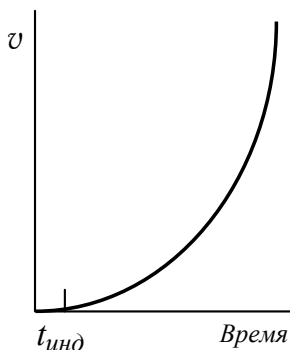


Рис. 4.2. Зависимость скорости разветвленной цепной реакции от времени внутри полуострова воспламенения

В некоторых случаях наблюдается и третий предел воспламенения (рис. 4.1), лежащий при более высоких давлениях. Его существование связывают с протеканием цепных реакций за счет малоактивных радикалов или с развитием теплового взрыва.



4.2. Стадии цепной неразветвленной реакции и условия ее реализации

Цепная реакция – сложный процесс, который состоит из разнообразных элементарных реакций (стадий); эти стадии определенным образом связаны друг с другом. Их делят на стадии зарождения, продолжения и обрыва цепей.

4.2.1. Зарождение цепи

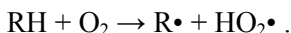
Образование радикалов, инициирующих цепной процесс, происходит по разнообразным реакциям. Во-первых, радикалы могут возникнуть из исходных веществ. Например, цепной распад ацетальдегида начинается с его мономолекулярного распада по C — C-связи ($D_c - c = 338,6$ кДж/моль):



Термолиз часто происходит на стенке S реакционного сосуда, например:



Образование хемосорбированного атома хлора облегчает такой процесс, снижая энергию активации. Радикалы могут генерироваться по бимолекулярной реакции реагентов, как, например, при окислении углеводородов по реакции:



Во-вторых, цепную реакцию инициируют, вводя инициатор или инициирующую систему. В качестве инициаторов жидкофазных цепных реакций используют пероксиды и азосоединения. Так, азоизобутиронитрил распадается на радикалы по реакции:

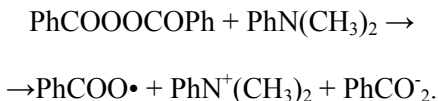




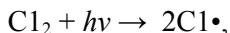
Радикалы могут возникать в окислительно-восстановительных системах. Например, для иницирования эмульсионной полимеризации используют систему $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$, которая инициирует радикалы по реакции:



Дибензоилпероксид и диметиланилин генерируют радикалы по реакции:



В-третьих, цепную реакцию можно инициировать, генерируя радикалы фотохимически, например:

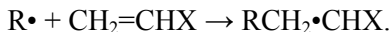


или воздействуя проникающей радиацией (γ -лучи, электроны, α -частицы).

4.2.2. Продолжение цепи

Образующиеся в системе свободные атомы и радикалы реагируют с молекулами. Если в системе возникает последовательность радикальных реакций, составляющая цикл превращений с регенерацией исходной радикальной формы, то в таком случае возможна цепная реакция. Цикл радикальных превращений с сохранением свободной валентности и регенерацией исходной частицы называется **звеном цепи**. Звено цепи может состоять из одной или нескольких элементарных стадий. При радикальной полимеризации винилового мономера $\text{CH}_2=\text{CHX}$ звено состоит из одной элементарной стадии ($\text{R}\cdot$ – макрорадикал):

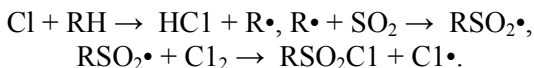




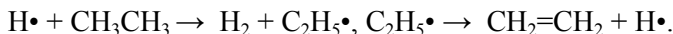
В цепной реакции хлора с водородом звено цепи включает две последовательные стадии:



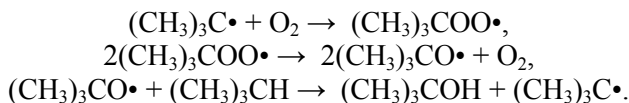
Цепное сульфохлорирование углеводорода RH протекает как чередование трех элементарных актов:



Продолжение цепи может включать не только реакции радикалов с молекулами, но и реакции распада. Например, цепной распад этана включает реакции:



Редко, но встречаются цепные реакции, где продолжение цепи происходит по реакции двух радикалов. Например, окисление изобутана включает следующие стадии:



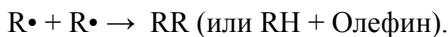
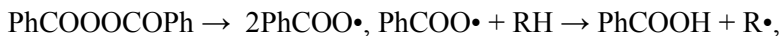
Продолжение цепи может включать не одну, а две или больше параллельно протекающих циклических реакций продолжения цепи.

Как показал анализ стадий продолжения цепи в разнообразных цепных реакциях, в основе их осуществления в природе лежат два принципа. Во-первых, **принцип неумничтожимости свободной валентности** в реакциях с участием одного свободного атома или радикала. Если радикал изомеризуется или распадается, то в продуктах реакции всегда присутствует атом или

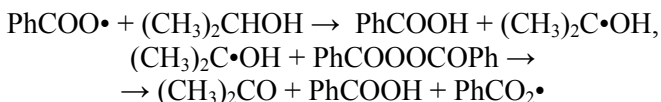


радикал. Если радикал реагирует с молекулой – отрывает атом, группу или присоединяется по кратной связи, то и в этих случаях свободная валентность сохраняется, так как сохраняется характерное для реагентов нечетное число электронов на внешних электронных оболочках продуктов. Таким образом, в реакциях атома или радикала с валентно-насыщенной молекулой и в мономолекулярных реакциях свободных радикалов из-за сохранения нечетного числа электронов на орбиталях реагентов и продуктов среди продуктов обязательно имеется частица с нечетным числом радикалов (атом или радикал).

Далеко не во всех системах появление свободных радикалов вызывает цепную реакцию. Например, распад дибензоилпероксида в углеводороде RH вызывает следующие реакции:



Хотя в такой системе генерируются радикалы и в акте взаимодействия $\text{PhCOO}\cdot$ с RH сохраняется свободная валентность, цепная реакция не возникает, поскольку не реализуется циклическая последовательность стадий с сохранением свободной валентности. Поэтому, во-вторых, очень важным является выполнение еще одного условия: принципа цикличности радикальных стадий с сохранением свободной валентности. Для реализации цепной реакции необходимо такое сочетание реагентов, чтобы имел место цикл превращений с сохранением свободной валентности и воспроизведением исходного радикала (атома). В приведенном выше примере достаточно заменить углеводород на вторичный спирт, чтобы возникла цепная реакция распада дибензоилпероксида со следующими стадиями продолжения цепи:



4.2.3. Обрыв цепи

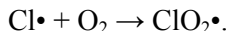
Принцип сохранения свободной валентности выполняется только в реакциях первого порядка по свободному радикалу. В реакциях с участием двух свободных радикалов или атомов происходит, как правило, насыщение свободной валентности; в качестве продуктов образуются молекулы. Такие реакции экзотермичны, так как в них образуются новые связи, и протекают они с высокими константами скорости. Например, рекомбинация и диспропорционирование алкильных радикалов в растворе протекает с константой скорости диффузионных встреч [10^8 - 10^9 л/(моль·с)]. В газовой фазе атомы рекомбинируют с частотой тройных столкновений [$\sim 10^{10}$ л²/(моль² · с)]:



передавая третьей частице М часть выделившейся энергии. Если атом или радикал участвует в цепном процессе, то такого типа реакции – суть реакции обрыва (гибели) цепей. Этот обрыв может происходить по реакциям активных центров как одного типа, так и разных типов.

Молекулярный продукт, образовавшийся в акте гибели цепи, должен быть устойчив в условиях проведения цепного процесса. В противном случае он распадается, и обрыва цепи по этой реакции не получается.

Необходимый для реализации цепной реакции принцип цикличности нарушается, если в систему вводится вещество, которое реагирует с одним из ведущих цепь активных центров с образованием радикала, не участвующего в продолжении цепи. Например, присутствие O_2 в смеси $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$, где развивается цепная реакция, приводит к обрыву цепей по реакции:



Образовавшийся радикал $\text{ClO}_2\cdot$ не реагирует с водородом и хлором, поэтому такая реакция обрывает цепь. Реагент, обрывающий цепь, является ингибитором цепной реакции. В качестве своеобразного ингибитора цепной реакции может высту-



пать стенка реакционного сосуда, если на ней происходит адсорбция активных центров с их последующей гибелью.

Процессы продолжения и гибели активных центров конкурируют друг с другом. Поэтому цепная реакция реализуется только тогда, когда в системе созданы возможности для преимущественного (приоритетного) протекания реакций продолжения цепи. Только при этом условии цикл реакций продолжения цепи повторяется многократно. Среднее число циклов продолжения цепи в расчете на один генерированный в системе активный цикл и есть длина цепи. Для цепной неразветвленной реакции в квазистационарном режиме *длина цепи* ν равна отношению скорости реакции продолжения цепи к скорости реакции обрыва или инициирования цепей.

Итак, цепная реакция возникает в силу принципа неуничтожимости свободной валентности в реакциях, имеющих первый порядок по радикалу. Для ее реализации необходимо выполнение трех условий.

1. Набор и строение реагентов должны быть такими, чтобы в системе мог реализоваться цикл радикальных превращений с регенерацией исходного радикала (атома).

2. В системе из реагентов или путем специального инициирующего воздействия (инициатор, свет, радиация) необходимо генерировать свободные радикалы.

3. Условия подбираются такими, чтобы продолжение протекло гораздо быстрее, чем обрыв цепей.

4.3. Конкуренция цепной и молекулярной реакций

Вопрос о конкуренции превращения реагентов в продукты путем молекулярной реакции (прямой путь) и цепной (сложный многостадийный путь) был рассмотрен в монографии Н.Н. Семенова «О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности». Новый подход возник в связи с тем, что квантовая химия сформулировала правило сохранения орбитальной симметрии в химических и фотохимических реакциях (правило Вудворда – Гофмана).



Очень часто структура исходных реагентов позволяет предположить их прямое взаимодействие с образованием тех же самых конечных продуктов, которые получаются и в цепной реакции, а термодинамика не накладывает запрета на протекание реакции с $\Delta G < 0$. Однако эксперимент часто показывает, что многие реакции такого типа протекают сложным путем через ряд промежуточных стадий. Например, реакция $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ весьма экзотермична ($\Delta H = -181$ кДж/моль), но протекает только цепным путем через промежуточные стадии с участием атомов хлора и водорода. Сегодня, проанализировав многочисленные случаи, когда возможно молекулярное превращение, но реакция протекает цепным путем, можно выделить несколько причин, по которым цепной путь превращения имеет несомненное преимущество перед молекулярным.

4.4. Кинетические закономерности цепной реакции

Каждая конкретная цепная реакция имеет свои особенности. Однако все они имеют также общие черты и кинетические закономерности, вытекающие из цепного механизма. В настоящем разделе будут рассмотрены главные из них на примере следующей гипотетической схемы (I – инициатор, A и B – реагенты, $\text{X} \cdot$ и $\text{Y} \cdot$ – активные центры, Z – продукт):

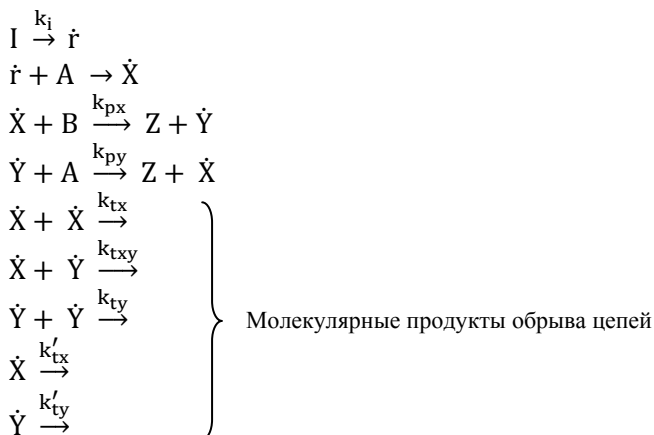
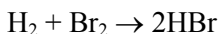
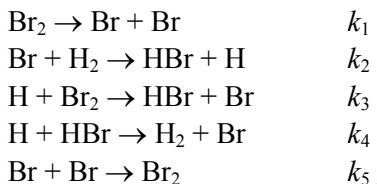


Схема будет проанализирована в квазистационарном по $X \cdot$ и $Y \cdot$ режиме, когда скорости инициирования и обрыва цепей практически одинаковы.

Кинетическое уравнение неразветвленной цепной реакции можно получить, исходя из механизма реакции. Например, детальное изучение реакции между водородом и бромом



показало, что реакция проходит в несколько элементарных стадий с разными константами скорости k :



Исходя из этой схемы, скорость образования бромистого водорода можно представить уравнением:

$$\frac{dc_{HBr}}{dt} = k_2 c_{Br} c_{H_2} + k_3 c_H c_{Br_2} - k_4 c_H c_{HBr}.$$

Рассматривая атомы брома и водорода как промежуточные продукты, можно применить к ним принцип стационарных концентраций Боденштейна:

$$2k_1 c_{Br_2} - k_2 c_{Br} c_{H_2} + k_3 c_H c_{Br_2} + k_4 c_H c_{HBr} - k_5 c_{Br}^2 = 0.$$

$$k_2 c_{Br} c_{H_2} - k_3 c_H c_{Br_2} - k_4 c_H c_{HBr} = 0.$$

Из суммы этих равновесий находим концентрацию атомов брома:



$$c_{\text{Br}} = \sqrt{\frac{2k_1}{k_5}} c_{\text{Br}_2}.$$

После подстановки этой концентрации получим концентрацию атомов водорода:

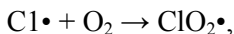
$$c_{\text{H}} = \frac{k_2 c_{\text{H}_2} \sqrt{\frac{2k_1}{k_5}} c_{\text{Br}_2}}{k_3 c_{\text{Br}_2} + k_4 c_{\text{HBr}}}.$$

Подстановка концентраций атомов брома и водорода в уравнение дает окончательное уравнение для скорости реакции:

$$\frac{dc_{\text{HBr}}}{dt} = \frac{\frac{2k_2 k_3}{k_4} c_{\text{H}_2} \sqrt{\frac{2k_1}{k_5}} c_{\text{Br}_2}}{\frac{k_3}{k_4} + \frac{c_{\text{HBr}}}{c_{\text{Br}_2}}}.$$

4.4.1. Взаимосвязь между скоростью реакции и характером обрыва цепей

Обрыв цепей может осуществляться двумя разными способами. Активный центр может погибать на стенке реакционного сосуда или в объеме по реакции с ингибитором. Например, в цепной реакции водорода с хлором в присутствии кислорода цепи гибнут по реакции:



так как радикал $\text{ClO}_2\cdot$ не участвует в продолжении цепи. В таких случаях, если цепи обрываются на центрах $\text{X}\cdot$ по реакции первого порядка (в объеме или на стенке), в квазистационарном режиме выполняется равенство $v_i = k_{\text{ix}}[\text{X}\cdot]$ и скорость цепной реакции:

$$v_{\text{Z}} = 2k_{\text{px}} k'_{\text{ix}}{}^{-1} [\text{B}] v_i.$$



Если цепи обрываются в объеме на молекулах ингибитора $\ln H$, то $k_{tx} = k_{\ln H}[\ln H]$, а если на стенке реактора в кинетическом режиме, когда обрыв цепей не лимитируется диффузией активных центров к поверхности S , то $k_{tx} = k_s (S/V)^{c-1}$, где k_s – удельная скорость обрыва цепей на поверхности.

Иная зависимость получается при обрыве цепей по реакции второго порядка. При обрыве цепей по реакции $X \cdot + X \cdot$ в квазистационарном режиме скорость инициирования $v_i = 2k_{tx}[X \cdot]^2$:

$$v_Z = 2k_{px}(2k_{tx})^{-1/2}[B]v_i^{1/2},$$

т.е. $v_Z \sim v_i$. В общем случае цепи могут обрываться параллельно по реакциям первого и второго порядка. В этом случае $v_i = 2k_{ix}[X \cdot]^2 + k_{tx}[X \cdot]$, и зависимость v_Z от v_i описывается выражением:

$$\frac{v_i}{v_Z}[B] = \frac{k_{tx}}{2k_{px}} + \frac{k_{tx}}{2k_{px}} \frac{v_Z}{[B]};$$

при малых v_i скорость $v_Z \sim v_i$, а при больших v_i скорость $v_Z \sim v_i^{1/2}$. Если ввести понятие *порядок цепной реакции по инициатору* ($v_i \sim [I]$) и определить этот порядок через

$$n_i = d \ln v_Z / d \ln [I] = d \ln v_Z / d \ln v_i,$$

то $n_i = 1$ при обрыве цепей по первому порядку и $n_i = 0,5$ при обрыве цепей по второму порядку. Если цепи обрываются параллельно по реакциям первого и второго порядков, то выполняется неравенство $1 \geq n_i \geq 0,5$ и n_i зависит от величины v_i .

4.4.2. Длина цепи

Важной характеристикой цепного процесса является длина цепи – среднее число циклов радикальных превращений реагентов в продукты, которые вызывает один появившийся в системе активный центр. Длина цепи $\bar{v} = \bar{v}_b / v_i = \bar{v}_A / v_i$. Она зависит или не зависит от v_i , что обусловлено тем, как происходит обрыв цепей. При обрыве цепей на центрах $X \cdot$ по первому порядку длина цепи



$$v = 2k_{px}(k'_{tx})^{-1},$$

т. е. не зависит от v_i . При обрыве цепей на центрах $X\bullet$ по бимолекулярной реакции длина цепи:

$$v = 2k_{px}(2k_{tx})^{-1/2}[B]v_i^{-1/2},$$

т.е. уменьшается с увеличением v_i . В общем случае, когда обрыв цепей осуществляется параллельно по двум каналам, v и v_i , связаны соотношением:

$$\frac{[B]}{v} = \frac{k_{ix}}{2k_{px}} + \frac{k_{tx}}{4k_{px}^2} \frac{v_i}{[B]} v.$$

При коротких цепях становится заметным вклад инициирования в суммарный процесс, и скорость реакции должна быть записана в более полном виде, а именно:

$$v_A = v_i + k_{px}(2k_{tx})^{-1/2}[B] v_i^{1/2}.$$

С увеличением скорости инициирования $[X\bullet]$ становится настолько высокой, что их рекомбинация протекает быстрее, чем продолжение цепи. В таких условиях цепной процесс переходит в нецепную радикальную реакцию. Этот переход имеет место, когда выполняется условие:

$$v_i \geq k_{px}^2 (2k_{tx})^{-1}[B]^2.$$

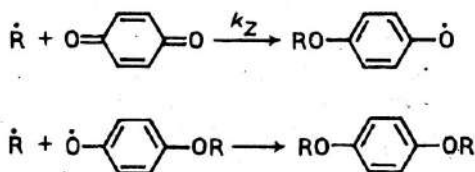
С другой стороны, экспериментально наблюдать цепную реакцию можно, когда $v_A = v_B = 1/2v_Z = v$ больше некоторой минимальной регистрируемой скорости $v_{i,min}$. Существует диапазон v_i , в котором можно изучать цепную реакцию, и этот диапазон определяется неравенством:

$$v_{i,min} < v_i < k_{px}^2 (2k_{tx})^{-1}[B]^2.$$

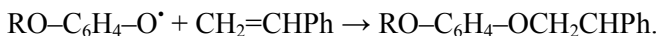


4.5. Ингибиторы радикальной полимеризации

Хиноны как ингибиторы полимеризации изучены наиболее подробно. Введение п-бензохинона приводит к периоду индукции, длительность которого прямо пропорциональна концентрации ингибитора. Тормозящее действие хинонов обусловлено реакциями, главными из которых являются следующие:

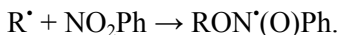


При торможении полимеризации метилметакрилата п-бензохиноном, меченным радиоуглеродом ^{14}C , в соответствии с написанной выше схемой найдено, что в состав одной макромолекулы образовавшегося полимера входит одна молекула п-бензохинона. Однако в полистироле, полимеризация которого происходила в присутствии меченого п-бензохинона, было обнаружено несколько молекул хинона в расчете на одну молекулу полимера. Следовательно, образовавшиеся из хинона феноксильные радикалы достаточно активны и реагируют со стиролом, продолжая цепь:

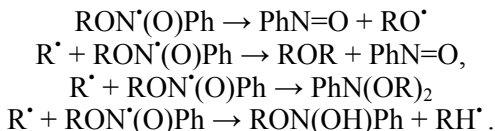


Происходит в известной степени сополимеризация бензохинона со стиролом. Абсолютные значения k_Z изменяются в интервале 10^2 – 10^4 л/(моль·с). нитросоединения тормозят полимеризацию одних мономеров (стирол, винилацетат), но слабо влияют на полимеризацию таких мономеров, как метилметакрилат и метилакрилат. Механизм торможения полимеризации нитросоединениями в некоторых своих моментах остается неясным. Первичный акт заключается в присоединении нитрогруппы к макро-радикалу:

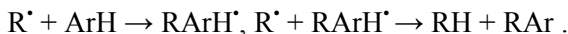




Для образовавшегося радикала предполагаются четыре альтернативные реакции превращения:



Многоядерные ароматические углеводороды также ингибируют радикальную полимеризацию. Наиболее вероятный механизм обрыва цепей – присоединение ароматического углеводорода ArH к макрорадикалу с последующим диспропорционированием:



4.6. Элементарная теория цепных реакций

Имеется два варианта теории цепных реакций – более строгий, основанный на решении системы дифференциальных уравнений, и менее строгий, но более наглядный, вероятностный вариант, который и рассматривается далее.

Важной характеристикой цепной реакции является средняя длина цепи $\bar{\nu}$ – среднее число элементарных реакций, вызываемых одной активной частицей (атомом или радикалом), возникшей первоначально каким-либо независимым путем. Если n_0 – число таких независимо возникающих частиц в единицу времени в единице объема, то n_0 можно назвать *скоростью зарождения цепей*.

Величина, обратная средней длине цепи, представляет собой *вероятность обрыва цепи* β . Эту связь можно понять с помощью схематического изображения цепи на рисунке 4.3. На схеме точка означает появление и регенерацию активной частицы, а крестик – ее гибель, т.е. обрыв цепи.



На один благоприятствующий случай – обрыв – приходится всего ν случаев, следовательно,

$$\beta = 1/\nu.$$

Допустим также возможность разветвления цепи – появление в каком-либо звене двух или более активных частиц и охарактеризуем такую возможность *вероятностью разветвления цепи* δ .

Обозначим через τ время, в течение которого в среднем протекает одно звено цепной реакции. Тогда произведение $\nu\tau$ равно среднему времени прохождения всей цепи от момента зарождения до обрыва. Концентрация активных частиц, т.е. их число в единице объема, пусть будет n . Скорость изменения концентрации этих частиц будет равна разности скоростей их образования n_0 и исчезновения.

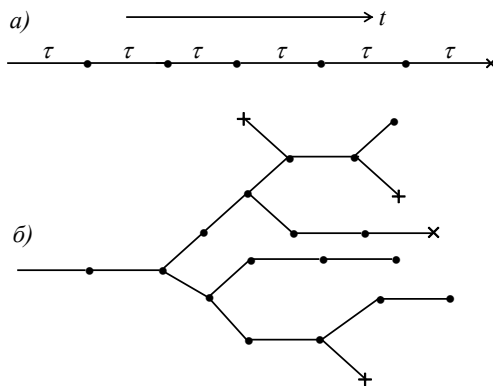


Рис. 4.3. Схематическое изображение цепной реакции
а – неразветвленная цепь; б – разветвленная цепь

Если длина цепи $\nu = 1$ (т.е. фактически цепь отсутствует), то активная частица гибнет в каждом звене. Тогда за среднее время развития одного звена τ прореагируют все n частиц, а скорость



исчезновения будет равна n/τ частиц/см³ с. Если же цепи развиваются и их средняя длина равна $\nu > 1$, частица в среднем будет реагировать ν раз, а среднее время ее жизни будет равно $\nu\tau$. Следовательно, скорость уменьшения концентрации частиц выразится соотношением:

$$\frac{n}{\nu\tau} = \beta \frac{n}{\tau}.$$

Если возможно разветвление цепи, т.е. $\delta > 0$, то его влияние можно учесть, считая, что разветвление действует как бы в направлении, обратном обрыву, удлиняя цепь и уменьшая вероятность обрыва до величины $(\beta - \delta)$. Тогда для скорости изменения концентрации активных частиц можно записать выражение:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - (\beta - \delta) \frac{n}{\tau}.$$

Решение этого дифференциального уравнения можно провести следующим образом. Для простоты записи введем обозначение $a = (\beta - \delta)/\tau$. Тогда,

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - an.$$

Полагаем вначале, что $n_0 = 0$, и после разделения переменных получаем:

$$\frac{dn}{n} = -adt,$$

интегрирование которого дает:

$$\ln n = -at + \ln Z(t),$$

где $Z(t)$ – некоторая условная «постоянная» интегрирования.



Тогда

$$n = Z(t)e^{-at}.$$

Продифференцируем это уравнение с учетом того, что Z не является постоянной величиной:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dZ(t)}{dt} e^{-at} - Z(t) a e^{-at} = \frac{dZ(t)}{dt} e^{-at} - an.$$

Из сопоставления этого уравнения с уравнением (22.11) следует, что

$$\frac{dZ(t)}{dt} e^{-at} = n_0$$

и

$$dZ(t) = n_0 e^{at} dt.$$

После интегрирования этого уравнения получим:

$$Z(t) = \frac{n_0}{at} e^{at} + I,$$

где I – постоянная интегрирования. Подстановка этой величины в уравнение дает

$$n = \frac{n_0}{a} + I e^{-at}.$$

Из условия, что в начальный момент реакции ($t = 0$) величина $n = 0$, следует, что:

$$I = -\frac{n_0}{a}$$

и

$$n = \frac{n_0}{a} (1 - e^{-at}).$$



После подстановки значения a получим:

$$n = \frac{n_0 \tau}{\beta - \delta} \left(1 - e^{-\frac{\beta - \delta}{\tau} t} \right).$$

Скорость реакции v можно определить как скорость *увеличения концентрации молекул продукта реакции*. Так как в одном звене за время τ появляется одна молекула, то общее число молекул, образующихся в единице объема за единицу времени, равно n / τ . Таким образом, мы получаем основное уравнение теории цепных реакций:

$$v = \frac{n}{\tau} = \frac{n_0}{\beta - \delta} \left(1 - e^{-\frac{\beta - \delta}{\tau} t} \right).$$

Рассмотрим использование этого уравнения для некоторых частных случаев.

При протекании неразветвленной цепной реакции $\delta = 0$. Так как средняя длина цепи $\nu = 1/\beta$, то скорость такой реакции:

$$v = m_0 (1 - e^{-\frac{\beta - \delta}{\tau} t}).$$

Как следует из этого уравнения, скорость реакции должна нарастать с течением времени и достигать предела, равного $m_0 = n_0/\beta$ (рис. 4.4), т.е. система должна достигать стационарного состояния, в котором скорость реакции постоянна. Эта скорость в ν раз больше скорости зарождения первичных реакционно-активных частиц n_0 , т.е. скорости реакции в отсутствие цепей ($\nu=1$).



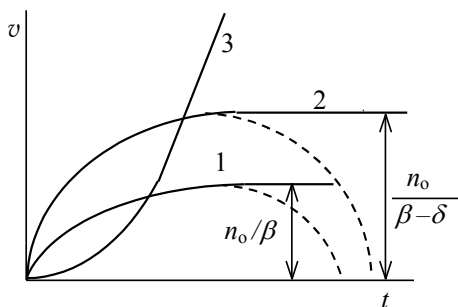


Рис. 4.4. Зависимость скорости цепной реакции от времени:

$$1 - \delta = 0; \quad 2 - 0 < \delta < \beta; \quad 3 - \delta > \beta$$

При возможности протекания разветвленной цепной реакции вероятность разветвления может оказаться меньше вероятности обрыва, т.е. $0 < \delta < \beta$.

В этом случае, согласно уравнению, система также должна достигать стационарной скорости, но эта скорость больше, чем в первом случае. Если же вероятность разветвления больше вероятности обрыва, т.е. $\delta > \beta$, то уравнение принимает вид:

$$v = \frac{n_0}{\delta - \beta} \left(e^{\frac{\delta - \beta}{\tau} t} - 1 \right) = A(e^{\varphi t} - 1) \approx A e^{\varphi t},$$

где A и φ являются положительными постоянными. Полученное уравнение совпадает с приведенным ранее уравнением. Уравнение показывает, что скорость реакции может стать бесконечно большой (рис. 4.4), т.е. свидетельствует о возможности развития цепного воспламенения или взрыва.

Следует, однако, отметить, что полученные зависимости относятся к некоторым идеализированным условиям протекания реакции – предполагается, что концентрации исходных веществ поддерживаются постоянными, а продукты реакции выводятся из реакционной зоны. В реальных условиях, например, при проведении реакции в замкнутом сосуде, происходит «выгорание»

исходных веществ, а продукты остаются в реакционной смеси. Поэтому для неразветвленных цепных реакций или для разветвленных реакций с $\delta < \beta$ скорость проходит через максимум (пунктир на рис. 4.4). Возможно, что стационарное состояние вообще не будет достигнуто, так как максимальная скорость может оказаться меньше стационарной. В случае разветвленной цепной реакции с $\delta > \beta$ учет выгорания реагентов должен дать, как уже указывалось ранее, очень большую, но все же конечную скорость.

Условие $\delta > \beta$ соответствует протеканию реакции в области полуострова воспламенения, а условие $\beta > \delta$ – вне него. Таким образом, теория разветвленных цепных реакций количественно объясняет существование нижнего и верхнего пределов воспламенения.

К воспламенению или взрыву может также привести, независимо от механизма реакции, саморазогрев реагирующей смеси. По уравнению Аррениуса, скорость реакции увеличивается при повышении температуры по экспоненциальному закону, в то время как скорость теплоотвода – медленнее (пропорционально разности температур). В случае экзотермической реакции, если теплота не будет отводиться из реакционной зоны с достаточной скоростью, реакционная смесь начнет саморазогреваться, а скорость реакции все более возрастать. Развитие этих процессов может привести к воспламенению реакционной смеси или взрыву. В этом случае говорят о *тепловом самовоспламенении (тепловом взрыве)*. Кинетика теплового самовоспламенения внешне может не отличаться от кинетики цепного воспламенения, что нужно иметь в виду при изучении реакций, переходящих в воспламенение или взрыв.

Контрольные вопросы

1. Как проходят цепные реакции?
2. В каком году Христиансен предложил механизм цепного превращения?
3. Объясните конкуренцию цепной и молекулярной реакций.
4. Как происходит взаимосвязь между скоростью реакции и характером обрыва цепей?



5. Какой формулой определяется порядок цепной реакции по инициатору?
6. Объясните элементарную теорию цепных реакций.
7. Какие два типа имеют цепные реакции?
8. Какой закон сформулировал А. Эйнштейн в 1912 году?

Литература

1. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.
2. Машан Т.Т., Мансұров З.А. Тізбекті реакциялар кинетикасы. – Алматы: Қазақ университеті, 2002. – 150 бет.
3. Пурмаль А.П. Простая кинетика сложных реакций. – М.: МФТИ, 1998.
4. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. – М.: Высшая школа, 1988. – 391 с.
5. Friedrich G. H. Kinetics of Homogeneous Multistep Reactions. – Elsevier, 2001. – p. 426.
7. Всеобщая история химии. История учения о химическом процессе. – М., Наука, 1981.
8. Семенов Н.Н. Цепные реакции. 2-е изд. – Л.: Госхимтехиздат, 1934; М.: Наука, 1986. – 535 с.
9. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. – М.: Химия, 2000. – 568 с.



5. ОСНОВЫ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

Горение представляется человеку основным источником энергии. С появлением ядерной энергии роль других источников энергии несколько уменьшилась, однако пройдет еще много лет, прежде чем горение потеряет свое ведущее положение.

Размышления о природе огня, несомненно, так же стары, как и мифы каменного века. Они сыграли важную роль в развитии многих религий, а также в рождении химии как науки. Несмотря на это, процесс горения еще не так хорошо изучен, как, например, ядерные процессы и фотосинтез.

Это отставание нельзя объяснить только отсутствием интереса или нежеланием приложить усилия, в основном, это связано со сложностью процессов горения. Даже простейшее пламя представляет собой комплекс одновременно идущих реакций, сопровождаемых явлениями тепло- и массообмена.

Горение – это древнейшая технология человечества, используемая более одного миллиона лет. В настоящее время более 90% энергии производится в процессе горения, следовательно, его изучение действительно актуально.

Исследования горения в прошлом были направлены на изучение гидродинамики, которая включает полное тепловыделение химической реакцией.

В последнее время каждый из этих процессов получил более детальное развитие, а техника проведения измерений и изучения пламени достигла такого уровня, когда могут быть решены многие проблемы горения.

5.1. История науки о горении

Археологи установили, что люди стали пользоваться огнем 600 000 лет назад, а научились получать огонь 30 000 лет назад, в эру палеолита. Огню отводится значительное место



в ранних мифах и легендах, как например, в греческой легенде о Прометее.

Первые научные мысли относительно пламени были высказаны, очевидно, греческим философом Гераклитом, считавшим, что огонь является основным веществом. Эмпедоклу (500 – 430 гг. до н.э.) принадлежит мысль, что огонь – один из четырех элементов, который вместе с воздухом, водой и землей образует всю вселенную. Эта точка зрения была принята Аристотелем (384 – 322 гг. до н.э.) и, в значительной степени благодаря его авторитету, всеми последующими философами вплоть до эпохи Ренессанса. К этому времени размышления во многих областях естественной философии стали подкрепляться экспериментами. В отношении горения этот важный шаг, можно сказать, был сделан Френсисом Бэконом (около 1600 г.), который наблюдал строение пламени свечи. Дальнейшие исследования выполнены Бойлем (1627–1697 гг.).

Многие известные химики работали в области горения (А. Вольт, К.-Л. Бертолле, И. Берцелиус и Дж. Дальтон). Последующие систематические исследования выполнены У. Томсоном, Б. Румфордом и Г. Дэви, который занимался проблемой горных взрывов для Королевского общества и изобрел безопасную лампу (лампа Дэви). М. Фарадей также занимался вопросами горения, результаты исследования были изложены в его знаменитой лекции «Химическая история свечи». Р. Бунзен, изобретший горелку, используемую в каждой химической лаборатории, первый изучал температуру и скорость пламени, а его калориметр и сейчас служит для определения энтальпии пламени.

В последующий период времени большие успехи были достигнуты в химии, физике и термодинамике, что послужило основой для создания первой современной теории распространения пламени Ф.Э. Мал-лара и А. Ле-Шателье.

В период между первой и второй мировыми войнами ряд исследователей горения непрерывно увеличивался. Центры исследований возникли в Англии, Франции, Германии, США и СССР. Эти центры обычно сосредоточивались в университетах, исследовательских институтах и правительственных лаборато-



риях. Большинство выполненных в то время работ сейчас имеет только исторический интерес, так как лабораторное оборудование и техника анализа с точки зрения современности были примитивными. Отсутствовали масс-спектрометры, газовые хроматографы, прецизионные электрические и электронные приборы, счетно-решающие машины и высокочистые химикаты, широко используемые сегодня. Следует заметить, однако, что большинство идей современной теории горения было сформулировано в тот период. Они были суммированы в трудах Ю. Бонэ и Д. Тауненда в 1927 г., В. Иоста в 1938 г., Б. Льюиса и Г. Эльбе в 1951 г., А.Г. Гейдона и Х.Г. Вольфгарда в 1953 г.

В заключение этого вводного параграфа укажем, что многие имеющие принципиальное значение представления современной физико-химической теории распространения волн горения, основанные на совместном рассмотрении реальных законов химической кинетики и тепломассопереноса, были сформулированы только в 30 – 40-х годах этого столетия в работах Б. Льюиса и Г. Эльбе, Я.Б. Зельдовича и Д. Франк-Каменецкого, Н.Н. Семенова, Дж. Гиршфельдера и других исследователей. В более ранних теориях при описании процессов в волне горения использовалось необоснованное предположение о существовании некоторой фиксированной температуры воспламенения, ниже которой реакция не идет, что противоречит основным представлениям химической кинетики и приводит к внутренним противоречиям в теории пламени. Исключением явились лишь работы Дж. Таффанеля, где была учтена непрерывная зависимость скорости реакции от температуры и сделан ряд выводов, находящихся в соответствии с современной теорией горения. К сожалению, эти работы своевременно не получили достаточную известность. Для развития исследований по теории распространения волн горения, особенно в СССР, большое значение имела работа, в которой впервые на простейшей модели волны горения в газе было проведено последовательное рассмотрение процессов теплопроводности, диффузии и химической реакции, зависящей от температуры по закону Аррениуса. Была получена



формула, связывающая нормальную скорость горения с температурой горения, кинетическими параметрами реакции и физическими свойствами исходной смеси.

5.2. Особенности взрывных реакций

Существуют химические реакции, медленно развивающиеся во времени и химические реакции, протекающие взрывообразно и сопровождаемые неожиданными проявлениями – вспышкой, звуковыми эффектами и т.п.

Концентрация уменьшается по химической реакции и уменьшается скорость реакции. При более высокой температуре увеличивается скорость реакции. Увеличение скорости реакции при повышенной температуре происходит постепенно и плавно (на каждые $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость увеличивается вдвое).

Такие закономерности присущи невзрывной реакции $\text{H}_2 + \text{J}_2$.

Существенные особенности взрывной реакции были отмечены еще в середине прошлого столетия Р. Бунзеном и Я.Х. Вант-Гоффом. В зависимости от температуры скорость реакции меняется очень резко.

Так, например $\text{H}_2 + \text{O}_2$ при комнатной температуре и атмосферном давлении практически не реагируют в течение многих лет. При повышении температуры скорость реакции остается неизмеримо малой вплоть до некоторого критического значения, которое зависит от проведения опыта. Например для стехиометрической смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при атмосферном давлении – 550°C . При температуре чуть больше $T_{\text{кр}}$ реакция очень быстрая, давление быстро повышается и может произойти взрыв сосуда. Скорость настолько велика, что исследователи прошлого века не могли подробно изучить ее кинетику.

Основной признак взрывной реакции – наличие температуры, при которой скачком меняется скорость химической реакции – температуры воспламенения. Такое же резкое изменение скорости реакции можно получить, если менять давление при данной температуре.



При наблюдении за взрывной реакцией первое впечатление таково, что при T и P ниже критических в смеси ничего нет или почти ничего не происходит, но по достижении критических параметров мгновенно реагирует сразу все. Такая черта процесса и дала основание назвать реакции *взрывными* (рис. 5.1). Это данные Ковальского (1933 г.), который первым экспериментально показал возможность цепного воспламенения в изотермических условиях. ΔP – величина, равная уменьшению общего давления в системе.

Таким образом, две характерные особенности взрывной реакции – наличие периода индукции $\tau_{\text{инд}}$ и существование критических условий.

Перейдем к рассмотрению физических причин, вызывающих особенности взрывных реакций. Очень часто взрывной ход реакций объясняется цепным характером, зависимостью скорости реакции от концентрации активных центров, образующихся во время реагирования, на них и остановимся (H_2+O_2). Итак, цепные реакции идут через образование активных частиц.

Во-первых, в ходе реакции активные частицы могут образовываться в результате теплового движения независимо от цепной реакции, поскольку молекулы исходного вещества при ударе друг о друга могут диссоциировать; скорость этого процесса мала.

Во-вторых, может быть разветвление цепи с увеличением свободной валентности. Скорость образования радикалов пропорциональна концентрации радикалов.

Есть также процесс гибели – столкновение со стабильной молекулой или в результате диффузии к стенкам, эта скорость пропорциональна концентрации радикалов.

Выражение для измерения концентрации активных центров во времени имеет следующий вид:

$$dn/dt = W^0 + fn - gn;$$

обозначим $f - g = \varphi$, тогда

$$dn/dt = W_0 + \varphi n,$$



где W_0 – скорость зарождения, f – константа скорости разветвления, g – константа обрыва цепи.

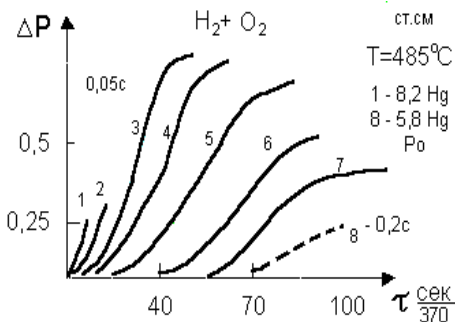


Рис. 5.1. Кинетические кривые горения стехиометрической смеси водорода с кислородом при 485°C

Изменение внешних условий (T , P) вызывает изменение обеих величин f и g , причем f – в большей степени зависит от T , чем g , т.к. для гибели активных центров не нужна $E_{\text{акт}}$ (такие реакции идут без разрыва связи). Разность $f - g = \varphi$ с повышением температуры меняет знак; при низких температурах она отрицательная, при высоких – положительная. Из рассмотрения при естественных начальных условиях $t = 0$, $n = 0$ следует, что при $\varphi < 0$, т.е. при низких температурах концентрация активных центров стремится к пределу $W_0/(-\varphi)$, оставаясь малой величиной, при этом $dn/dt \rightarrow 0$.

При $\varphi > 0$, наоборот, скорость образования и концентрации активных центров непрерывно растут. Таким образом, в зависимости от знака φ тип решения резко меняется. Температура, при которой φ обращается в нуль и будет как раз той $T_{\text{кр}}$ ниже которой взрыв невозможен.

Эти качественные соображения объясняют существование области воспламенения гремучей смеси при фиксированном начальном давлении и переходе $T_{\text{нач}}$ через критическое значение, которому соответствует $\varphi = 0$.

Рассмотрим подробнее свойства кинетических кривых при различных φ . Для этого найдем интеграл уравнения, удовлетворяющий условиям $n = 0$ при $t = 0$:

$$n = W_0' \varphi (e^{\varphi t} - 1).$$

Скорость реакции, т.е. скорость образования конечных продуктов, равна:

$$W = \nu n = \frac{\nu W_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1),$$

где ν – целое число порядка единицы, указывающее, сколько молекул конечного продукта образуется в результате вступления в реакцию одного активного центра.

5.3. Теория теплового взрыва Н.Н. Семенова

Рассмотрим протекание экзотермической химической реакции в закрытом сосуде с температурой стенок T_0 . Температура газа в начальный момент времени также равна T_0 . Скорость тепловыделения в сосуде равна: издана

$$q_+ = QW,$$

где W – скорость химической реакции, Q – теплота реакции.

Скорость теплоотдачи в стенку сосуда равна:

$$q_- = \alpha S/V (T - T_0);$$

здесь α – коэффициент теплоотдачи, S/V – площадь и объем сосуда. Кинетика процесса описывается уравнением:

$$dT/dt = 1/(\rho C) (q_+ - q_-),$$

где C – теплоемкость при постоянном объеме.



Условия стационарного протекания реакций заключается в равенстве теплоприхода и теплоотвода $q_+ = q_-$, которое определяет возможные значения стационарных величин температуры в сосуде.

Рассмотрим зависимость q_+ и q_- от температуры T при различных условиях теплоотдачи (рис. 5.2) q_+ – растет с T так же, как скорость реакции по закону Аррениуса (кр. 1.), а скорость теплоотдачи q_- – линейно (прямая 2).

Пусть теплоотдача настолько значительна, что прямая q_- пересекает кривую теплоприхода. Поскольку $T_{\text{смеси}} = T_0$ (стенка сосуда), то отвода тепла нет, в реакции выделяется тепло – температура смеси начинает повышаться, растет разность $T - T_0$ между газом и стенкой сосуда, что приводит к увеличению скорости теплоотвода.

При некоторой температуре газа $T = T_F$ в точке F q_+ и q_- сравниваются, газ дальше нагреваться не будет.

Если нагреть газ до $T^* \geq T_F$, температура понизится до T_F , что говорит об устойчивости стационарного режима, который отвечает точке F , т.е. при значительной теплоотдаче и пересечении q_+ и q_- газ нагревается до T_F , близкой к T_0 и далее будет долго реагировать при этой температуре.

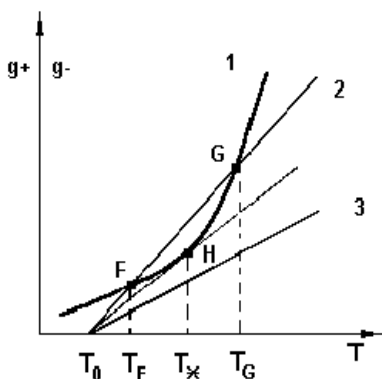


Рис. 5.2. Зависимость q_+ и q_- от температуры T при различных условиях теплоотдачи



Вторая точка G – точка пересечения, осуществляется при $T=T_G$ отвечает неустойчивому режиму. Действительно, если T будет немного ниже T_G , то скорость q_+ превысит скорость q_- и T упадет до T_F . Если нагреть газ до $T>T_G$, то q_+ будет возрастать дальше. Таким образом, точка G играет роль своеобразного водораздела.

Проанализируем систему в предположении, что при той же температуре T_0 ухудшились условия теплоотдачи (например уменьшения отношения S/V).

Кривая тепловыделения не изменяется, но угловой коэффициент прямой q_- уменьшится и кривая 1 будет при всех температурах лежать выше этой прямой – прямая 3. В этом случае реагирующая смесь начнет неограниченно расти. Произойдет самовоспламенение. Стационарного режима экзотермической реакции не будет.

К такому же результату можно прийти, меняя не условия теплоотдачи, а температуру стенок T_0 . При этом наклон прямой теплоотвода останется тем же самым, но сместится параллельно в направлении изменения температуры. Очевидно, что при $T_{01}<T_{0l}$ будет существовать стационарный режим, соответствующий температуре T_F ; при $T_{02}>T_{0l}$ линии не пересекаются – происходит взрыв.

Наивысшей температурой стенок, при которой возможен стационарный режим, будет T_{0l} – в этом случае кривая q_+ касается q_- .

Из этих рассуждений ясно, что способность горения смеси к воспламенению характеризуется не какой-то физической константой, связанной с реакционной способностью смеси, как это утверждали первые исследователи явления воспламенения.

На самом деле самовоспламенение зависит от формы и размеров сосуда, теплопроводности газа и т.д.; то есть не только от скорости химической реакции. $V = \text{const}$, S/V – разное.

Принципиальным обстоятельством теории Семенова является то, что к анализу, казалось бы, сугубо нестационарного процесса, каким является взрыв (самовоспламенение), применяется стационарный подход. Условие появления нестационарного режима – взрыва – формулируется как условие исчезновения ста-

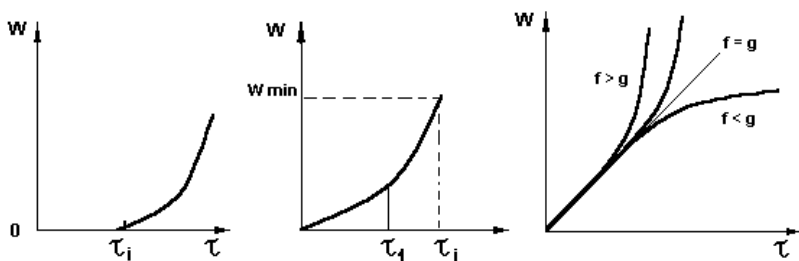


ционного режима, т.е. невозможности протекания медленной реакции с тепловыделением, уравновешенным теплоотводом.

Семеновым показано, что хотя воспламенение происходит не при $T_{ст}$, а при больших температурах, температура стенок определяет многие важные характеристики процесса: условие воспламенения, время реакции и др.

Если, скажем, при 580°C воспламенения нет, а при 600°C оно произошло, это не означает, что при 600°C скорость реакции так велика, что может вызвать наблюдаемые внешние проявления взрыва. На самом деле при 600°C осуществляются условия, при которых скорость реакции резко возрастает, достигается высокая температура (1000-2000 К), при которой скорость реакции столь велика, что может вызвать свечение, сильный звуковой эффект.

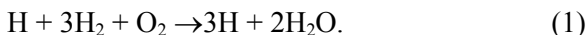
Воспламенение является следствием того, что с этой температурой теплоотвод не может уравновесить тепловыделение (в случае цепного воспламенения, критические условия воспламенения $\phi = 0$, определяются свойствами смеси).



Суммарная реакция $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ содержит целый ряд элементарных реакций, в котором важную роль играют реакции с участием атомов:



Реакция (2) – лимитирующая и H – ведущий активный центр.



Таким образом, три свободных атома – разветвление цепи, т.е. почти все тепло, выделившееся в реакции окисления, идет на разрыв:

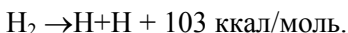
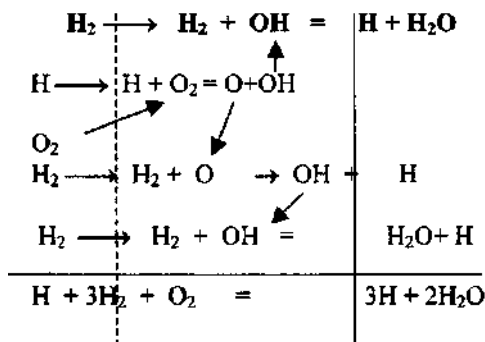


Схема развития реакции окисления H_2 :



При низком давлении порядка нескольких мм. рт. столба под первым пределом воспламенения гибель активных частиц осуществляется в результате диффузии их к стенкам сосуда. При повышении давления скорость диффузии уменьшается, и могут быть достигнуты критические условия.

При еще большем повышении давления меняется механизм гибели активных частиц: тройные столкновения:

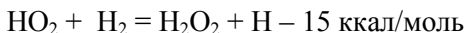


HO_2 инертно в химическом отношении, успевает продиффундировать к стенкам сосуда раньше, чем он вступит в реакцию. Реакцию (2) можно рассматривать как реакцию обрыва цепи. Гибель HO_2 зависит существенно от материала стенки. С увели-



чением давления частота тройных столкновений возрастает быстрее, чем частота двойных соударений, и скорость гибели радикалов при некотором давлении превышает скорость их образования, т.е. в уравнении (1) величина ϕ снова становится отрицательной.

При дальнейшем увеличении давления диффузия затрудняется и радикал HO_2 , еще не достигая стенок сосуда, вступает в химическую реакцию:



В двух последних реакциях выделяется значительное количество тепла, также приводящее к увеличению скорости реакции, что в свою очередь вызывает еще больший разогрев смеси. При превышении тепловыделения над скоростью охлаждения произойдет тепловой взрыв, который обуславливает третий предел.

Таковы основные представления, касающиеся реакции окисления H_2 , которую можно считать модельной реакцией для изучения особенностей цепных реакций.

5.4. Виды пламени. Нормальная скорость горения. Ламинарные пламена

Любая хорошо перемешанная смесь горючего с окислителем с химической точки зрения содержит все необходимое для горения. Представим себе, что эти условия осуществляются не во всем сосуде, а где-то в одном месте – локальный разогрев с образованием достаточного количества активных центров. После локального инициирования пойдет волна реакции, которая постепенно охватит всю реакционноспособную смесь. Известны



два режима распространения: со сверхзвуковой и дозвуковой скоростью.

Первый режим – *детонационный* – обусловлен быстрым сжатием вещества в ударной волне, которая обеспечивает необходимый нагрев вещества для того, чтобы реакция пошла со значительной скоростью. В свою очередь выделение тепла в химической реакции поддерживает постоянную интенсивность ударной волны и тем самым обеспечивает ее распространение на большие расстояния.

Второй режим – *дозвуковой* – связан с теплопроводностью и диффузией – это режим распространения пламени. При тепловом механизме распространения пламени тепло, выделившееся при химической реакции, теплопроводностью передается в соседние участки неореагировавшего газа, нагревает их и инициирует активную химическую реакцию. При цепном механизме распространения очага реакции происходит путем диффузии активных центров. Возможно, и наиболее вероятно совместное действие диффузии и теплопроводности.

Процесс горения, начавшись в одном месте, распространяется в объеме, где находится горючая смесь. Различают нормальное распространение пламени и детонацию. Нормальное распространение пламени происходит за счет теплопроводности или диффузии активных центров. При детонации горючая смесь поджигается ударной волной.

Горение без предварительного перемешивания газов:

1) когда ламинарное диффузионное пламя – перемешивание газов происходит только путем молекулярной диффузии;

2) когда турбулентное диффузионное пламя – газ перемешивается как за счет диффузии, так и за счет турбулентного движения;

3) когда высокоразреженное пламя – перемешивание диффузионное либо кнудсеновское молекулярное течение. Как правило, высокоразреженное пламя является холодным пламенем.

Горение в предварительно приготовленных смесях:

1) разреженное пламя горит при давлении ниже атмосферного;



- 2) горячее пламя возникает при $p \geq 10^5$ Па, $T = 1000-3000$ К;
 3) холодное пламя с $T = 500-600$ К возникает при определенных условиях горения углеводородов и связано с образованием возбужденных молекул.

Важная характеристика пламени – нормальная скорость горения; u_0 – скорость перемещения фронта пламени в направлении, перпендикулярном к фронту пламени. Для взрывного разложения озона, например, $u_0 = 1,60$ мс⁻¹ ($p_0 =$ кПа, $T_0 = 302$ К, $T_r = 1922$ К).

Величина ω_0 определяется кинетикой реакции горения и теплопроводностью смеси (если природа распространения пламени тепловая) или диффузией активных центров (холодное пламя). В различных моделях (теориях) распространения пламени устанавливается связь между u_0 и скоростью реакции v в зоне пламени и процессами переноса теплоты или вещества на основании уравнения теплопроводности или диффузии.

Таблица 5.1

Основные типы пламен

Смесь топлива с окислителем	типы движения	примеры
Предварительно перемешанное	Турбулентное	Бензин. двигатель с искров. зажиганием стационар. горение, турбины с низк. содержанием NOx
	Ламинарное	Плоское пламя
Предварительно не перемешанное (диффузионное)	Турбулентное	Бунзеновское пламя Горение взвеш. угля, турбины самолетов Дизельный двигатель Н ₂ /О ₂ ракетный двигатель
	Ламинарное	Горение дерева Горение свечи



В таблице 5.1 представлен ряд молекул топлива, участвующих в процессах горения. По составу пламени могут быть стехиометрическими – при полном сгорании топлива с образованием H_2O и CO_2 , богатыми и бедными по топливу относительно стехиометрической смеси.

$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ - стехиометрическое

$3\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ – богатые по топливу

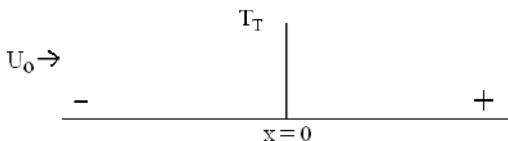
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ - стехиометрические

$\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ – бедные по топливу (O_2 ост.).

Определим порядок зоны прогрева. Еще Г. Герцем была решена задача о тепловой волне, периодически нагревающей новую, движущуюся с постоянной скоростью. Это решение впервые применено к пламени В.А. Михельсоном, рассматривавшим зону реакции как поверхность $x=0$ с фиксированной температурой T_b :

$$T = T_0 + (T_b - T_0) e^{u_n x / \aleph}, \quad (1)$$

где T_0 – температура не возмущенного вещества, u_n – скорость пламени, $\aleph = \lambda / \rho c$ – коэффициент температуропроводности – отношение температуры к плотности и теплоемкости при постоянном давлении. Тепловая волна распространяется здесь в системе координат, связанной с фронтом пламени:



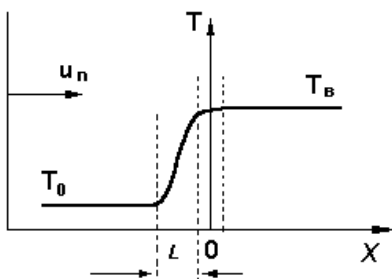
Для простоты материальные константы ρ, \aleph, c – считаются постоянными, не зависящими от температуры. При горении это предположение сильно нарушается, например, \aleph меняется в 10-300 раз. Распределение (1) есть решение уравнения теплопроводности:



$$\frac{dT}{dx} = \lambda \frac{d^2T}{dx^2} \quad (\lambda, c = \text{const}) \quad (2)$$

удовлетворяющее граничным условиям $T(-\infty) = T_0$, $T(0) = T_0$.

Решение уравнения (1) применимо только к области $x < 0$, в котором T_B отсутствует, при $x > 0$ находятся продукты горения постоянной температуры T_B .



Возьмем в соответствии с уравнением (1) в качестве масштаба ширины зоны подогрева расстояние, на котором в e раз растет разогрев:

$$l = \frac{\aleph}{U_n} = \frac{\lambda}{\rho c U_n} \quad (3)$$

Вычислим эту величину для медленно горящей смеси (6% метана с воздухом), для которой $U_n = 5$ см и быстро горящей гремучей смеси стехиометрического состава $U_n = 10^3$ см/с. Подставим $\aleph = 0,3$ см²/с:

$$l = 3 \cdot 10^{-1} / 10^3 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ см (H}_2\text{);}$$

$$l = 3 \cdot 10^{-1} / 5 = 0,06 \text{ см (CH}_4\text{).}$$

В обоих случаях ширина зоны подогрева во много раз больше длины свободного пробега молекул газа, что естественно,



т.к. скорость U_n намного меньше скорости звука; из кинетической теории следует:

$$\lambda \approx \Lambda c_s \quad (4)$$

(Λ – средняя длина свободного пробега, c_s – тепловая скорость молекул, которая имеет порядок скорости звука) и, следовательно:

$$l \sim \frac{\Lambda^* c_s}{U_n} \gg \Lambda. \quad (5)$$

Порядок величины времени пребывания вещества в пламени можно определить делением, например, зоны подогрева на скорость пламени CH_4 :

$$6 \cdot 10^{-2} \text{ см} / 5 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}; 2\text{H}_2\text{-O}_2 - 3 \cdot 10^{-7} \text{ с}.$$

Следует подчеркнуть, что T и состав смеси в пламени меняется не только в результате химической реакции, но также и в зоне подогрева; T меняется из-за теплопроводности газа, а состав – вследствие диффузии. Химическая реакция идет в смеси, которая уже подверглась нагреванию и состав которой уже изменился.

5.5. Структура фронта пламени CO

Рассмотрим для примера смесь $\text{CO} + \text{O}_2$, вступившую в реакцию $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$. Изобразим качественно распределение температуры, концентрации CO , O_2 , CO_2 во фронте пламени (рис. 5.3).

Исходная смесь подогревается за счет теплового потока из зоны реакции. Состав смеси в зоне подогрева изменяется по сравнению с исходной смесью из-за диффузии реагентов и ее разбавления продуктом горения (CO_2). Концентрация CO и O_2 в



зоне реакции намного меньше исходного значения; тем не менее повышение T с избытком компенсирует соответствующее уменьшение скорости реакции, так как основное химическое превращение сосредоточено в узкой области вблизи максимальной температуры – температуры пламени.

Диффузия непрерывно подает в зону реакции реагирующие вещества и перераспределяет их в самой зоне реакции. Полное завершение реакции в волне горения происходит, как правило, асимптотически; в продуктах горения в области, где диффузионные потоки практически равны 0, устанавливается термодинамическое равновесие, соответствующее начальному составу смеси и T_r .

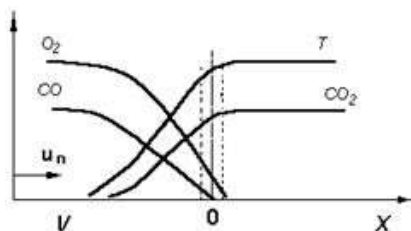


Рис. 5.3. Структура фронта пламени CO

Отличительной особенностью кинетики реакции в пламени является освобождение реакции от всех задерживающих стадий. В пламени отсутствуют медленные процессы накопления в системе тепла и активных центров в интервале температур, в котором нагревание в смеси за счет тепловыделения в химической реакции шло бы медленно, теплый поток из соседних слоев газа вызывает быстрый подъем T ; аналогично из слоя в слой диффундируют активные центры.

Следует отметить, что в понимании этого основного для теории горения факта есть определенная трудность. Пусть, некоторая горючая смесь дает $T_{гор} = 2000$ К, а заметная реакция идет в интервале 1700-2000 К. Путем повышения начальной температуры увеличим T_r до 3000 К; при этом будем утверждать, что реакция идет в интервале 2300-3000 К, а при $T < 2300$ К ею можно пренебречь. Возникает вопрос, на каком основании

в смеси с $T_g = 3000$ К мы пренебрегаем химической реакцией при 1700-2000 К, которую раньше (для смеси с $T_g = 2000$ К) считали быстрой?

Ответ заключается в следующем. Более высокая T горения, не уменьшая скорости реакции при 1700-2000 К, обеспечивает гораздо более высокую скорость вблизи T горения, благодаря чему значительно увеличивается скорость распространения пламени. Время, в течение которого T изменяется от 1700 до 2000 К, резко сокращается. В медленно горящей смеси (с $T = 2000$ К) этого времени достаточно для того, чтобы прореагировала вся горячая смесь.

В быстрогорящей смеси время пребывания смеси в интервале 1700-2000 К сокращается настолько, что при таких температурах реагирует лишь малая часть смеси; скорость процесса соответствует реакции, протекающей с большей скоростью при $T = 2300-3000$ К.

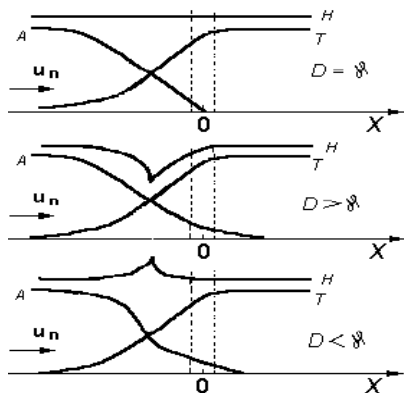
Отмеченное существенное обстоятельство не учитывалось в первых тепловых теориях распространения пламени, в которых вводилась фиксированная $T_{\text{воспл}}$ T_i как некоторая физическая константа горючей смеси. Считалось, что скорость химической реакции при $T > T_i$ принимает некоторое постоянное значение. Поэтому они приводят к ошибочным утверждениям относительно влияния кинетики реакции на скорость распространения пламени.

5.6. Подобие поля температур и поля концентраций

Положение о подобии поля температур и концентраций справедливо в том случае, если скорость реакции зависит от концентрации только реагирующего вещества. Такая ситуация возникает часто при распространении пламени в горючих смесях, состав которых резко отличается от стехиометрического. Скорость реакции в таких смесях лимитируется концентрацией одного вещества, находящегося в недостатке, и тогда при равенстве D_i этого вещества \propto имеется подобие полей его concentra-



ции и температуры. Этот недостающий компонент можно назвать носителем химической энергии, от его концентрации зависит достигаемая в процессе горения конечная температура смеси.



Из закона сохранения энергии

$$H_0 = Qa_0 + \int_0^{T_0} cdT = \int_0^{T_e} cdT \quad (1)$$

следует, что конечная температура продуктов горения определяется только начальным теплосодержанием горючей смеси (тепловым эффектом, начальной концентрацией недостающего реагента и начальной температуры) и средней теплоемкостью смеси при $p = \text{const}$. При постоянной теплоемкости

$$T_e = T_0 + \frac{Qa_0}{c} \quad (2)$$

(следует подчеркнуть, что (1) и (2) выполняется для любых D и S).

При $D \neq S$ внутри пламени сумма химической и тепловой энергии не сохраняется, но из общих соображений можно пред-



сказать в какую сторону произойдут отклонения. Так, в бедной смеси H_2 -воздух коэффициент диффузии водорода – носителя химической энергии на порядок превышает \aleph смеси, поэтому диффузия уводит интенсивнее водород из слоя газа в зоне подогрева по сравнению с нагреванием газа молекулярной теплопроводностью. В результате в случае H_2 -воздух (т.е. при $D > \aleph$) полная энтальпия в зоне подогрева имеет минимум.

Напротив, в бедной смеси высокомолекулярного углеводорода, например C_6H_6 -воздух температуропроводность $> D$ и нагревание смеси в зоне подогрева происходит интенсивнее, чем отвод бензола диффузией в зону реакции. Поэтому полная энтальпия имеет максимум в зоне подогрева.

В уравнениях теплопроводности и диффузии, вводя безразмерные T и a (концентрации) и полагая, что последние члены будут равны, имеем:

$$(-n_{\varepsilon}^0 + n_0)Q = \rho_0 c_p (T_{\varepsilon} - T_0). \quad (3)$$

Из этого выражения следует, что выделяемое реакцией тепло целиком идет на разогрев газа. Если смесь состоит из газов близкого молекулярного веса, то коэффициенты диффузии можно считать равными между собой; и если потенциалы межмолекулярных сил различных молекул не сильно отличаются, то в соответствии с кинетической теорией газов следует, что коэффициент температуропроводности и коэффициент диффузии приближенно равны во всем температурном интервале:

$$D_i \approx \chi = \left(\frac{\lambda}{\rho c} \right) \quad (\lambda = \rho c D_i). \quad (4)$$

В случае равенства (4) уравнения теплопроводности и диффузии оказываются тождественными.

Для иллюстрации приведем значения коэффициентов теплопроводности (λ) и произведения для H_2O_2 при комнатной температуре:



$$\lambda_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5}$$

$$\lambda_{\text{H}_2} = 40,7 \cdot 10^{-5}$$

$$\rho cD \text{ для диффузии } \text{O}_2 \text{ в } \text{N}_2 - 5,8 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{H}_2\text{-O}_2 - 23,5 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{H}_2\text{-N}_2 - 21,0 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{H}_2\text{-H}_2 - 38 \cdot 10^{-5}$$

5.7. Детонация

Детонация представляет собой процесс распространения в газе, жидкости или твердом теле экзотермического химического превращения в виде узкой зоны, движущейся относительно исходного вещества со скоростью, превышающей скорость звука. Эта зона названа *детонационной волной*.

Быстрая реакция в зоне возбуждается не вследствие передачи тепла от прореагировавшего слоя вещества к непрореагировавшему, а путем ударного сжатия и соответствующего нагревания исходной среды, вызванного давлением продуктов реакции. Поэтому детонация возможна только в таких средах, в которых продукты реакций занимают больший объем, чем исходное вещество.

Строгим критерием принципиальной возможности детонации в данной среде является положительный знак изобарическо-изохорического теплового эффекта соответствующей реакции Q_{pV} .

Эта величина измеряется теплотой, выделяемой в условиях постоянства давления и удельного объема. На практике детонацию наблюдают при разложении взрывчатых веществ (ВВ). Газообразные ВВ чаще называют *горючими смесями*.

Основной характеристикой ВВ является так называемая *детонационная адиабата* (рис. 5.4). Она представляет собой кривую в плоскости $p - V$, описываемую уравнением:

$$E(p, V) - E_0 = \frac{p - p_0}{2} (V_0 - V),$$



где величины с индексом 0 (ноль) относятся к исходному ВВ, а без индекса – к продуктам реакции; E – удельная внутренняя энергия, рассматриваемая как функция давления p и удельного объема V .

Скорость перемещения детонационной волны относительно исходного вещества называют *скоростью детонации* u_D :

$$u_D = V_0 \left(\frac{p - p_0}{V_0 - V} \right)^{1/2} = V_0 (\tan \alpha)^{1/2},$$

где α – угол наклона *прямой Михельсона*. Так называют прямую на плоскости $p - V$, проходящую через точки, которые изображают начальное и конечное термодинамическое состояние среды. Наименьшее возможное значение скорости детонации соответствует касанию прямой Михельсона с детонационной адиабатой. Эта точка касания, называемая *точкой Жуге*, замечательна тем, что относительно продуктов реакции в соответствующем состоянии детонационная волна движется со скоростью, равной локальной скорости звука. Такую детонацию называют *нормальной*. Она распространяется в ВВ самостоятельно, без какой бы то ни было поддержки извне. Более высоким точкам детонационной адиабаты соответствует дозвуковой характер движения детонационной волны относительно продуктов реакции. Такую детонацию называют *пересжатой*. Она может распространяться только под действием поршня, движущегося следом за детонационной волной и сжимающего продукты реакции. Если поршень остановить, детонация переходит в нормальную. Роль поршня могут играть продукты нормальной детонации другого, более мощного ВВ. Точкам, расположенным на детонационной адиабате ниже точки Жуге, соответствует сверхзвуковой характер движения детонационной волны относительно продуктов реакции. Такую детонацию называют *недожатой*. Недожатая детонация, подобно нормальной, распространяется самостоятельно. Но она возможна только в исключительном случае, когда в процессе реакции меняется знак



изобарическо-изохорического теплового эффекта Q_{pV} с положительного на отрицательный (в случае одновременного протекания экзотермической и эндотермической реакций, из которых первая оканчивается раньше).

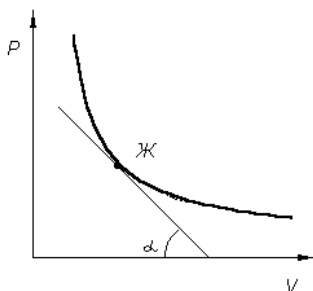


Рис. 5.4. Адиабата: Ж – точка Жуге, α – угол наклона на прямой Михельсона

Скорость нормальной детонации u_n определяется только термодинамическими свойствами исходного вещества и продуктов реакции и не зависит от характера кинетики разложения ВВ в детонационной волне.

В общем случае справедливо соотношение:

$$u_n^2 = V_0(n+1)(p_{ж} - p_0),$$

где $p_{ж}$ – давление в точке Жуге; n – показатель политропы, взятый для данной точки (если он постоянный). Этот показатель

определяется выражением $n = \frac{V}{p} : \left(\frac{dp}{dV} \right)_S$, где S – удельная энтропия.

У плотных продуктов детонации конденсированных ВВ $n \approx 3$.

У идеальных газов совпадает с показателем Пуассона $\gamma = c_p / c_v$.

В частном случае детонации идеального газа, у которого продукты реакции имеют тот же показатель Пуассона, из предыдущего соотношения вытекает формула:



$$u_H^2 = 2(\gamma^2 - 1)Q,$$

где под Q можно понимать как изобарическо-изохорический Q_{pV} , так и обычно применяемые в химии изобарическо-изотермические тепловые эффекты реакции (в настоящем случае $Q_{pV} = Q_{pT}$).

5.8. Основные черты механизма ингибирования процесса горения

Современная теория не охватывает механизма химического превращения топлива в волне горения и, следовательно, не содержит необходимых предпосылок к построению теории ингибирования процесса горения. Основой предполагаемого механизма является конкурирующее взаимодействие молекул топлива и ингибитора с активными центрами, ведущими процесс горения. Такое представление кажется весьма вероятным и отражает картину механизма ингибирования.

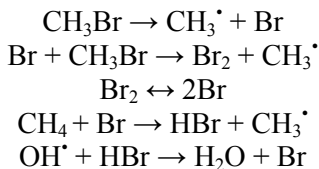
Для полной характеристики механизма ингибирования необходимо знать, однако, всю цепь последовательных реакций превращения молекул топлива в конечные продукты. Необходимо выделить, какие атомы и радикалы являются ведущими при окислении и воспламенении данной горючей смеси. Вопрос о том, какие активные частицы следует считать определяющими при горении и зажигании данной смеси, решен лишь частично и только в отдельных случаях. Ингибиторы по-разному влияют на верхний и нижний пределы воспламенения смеси. Следовательно, механизм превращения топлива в области, расположенной по сечению от верхнего до нижнего предела, зависит от координат точки на диаграмме воспламенения. Возможно, что с изменением соотношения концентраций топлива и окислителя происходит смена ведущих активных центров.

Практически во всех работах по исследованию механизма ингибирования принято допущение о постоянстве активных центров для любой смеси данной природы. Необходимо отме-

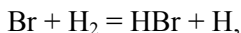


тить, что большое число таких работ характеризуются произвольными предположениями по механизму превращения топлив и ингибирования их горения.

При рассмотрении механизма ингибирования галогенсодержащими ингибиторами многие исследователи исходят из предположения, что активными частицами являются атомы водорода, которые взаимодействуют с атомами галогена или молекулой галогеноводорода, образующимися в ходе термического разложения. В. Россер с сотрудниками полагает, что основным радикалом высокотемпературного горения является радикал $\text{OH}\cdot$, поскольку его убыль коррелирует с уменьшением скорости горения. В этой работе не были предприняты специальные экспериментальные предосторожности для устранения эффекта наложения полос от CH и $\text{CHO}\cdot$, поэтому остается спорным вопрос об идентификации радикала CH , количество которого возрастало с убылью $\text{OH}\cdot$. Механизм ингибирования, по предположению авторов, можно описать следующими элементарными процессами:



При этом упускается, что всегда присутствующие в реакционной смеси молекулы водорода дадут продолжение цепи:

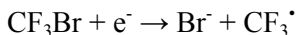


ограничивая всю схему некоторой предельной концентрацией ингибитора. После ее достижения цепь горения поведут накопившиеся в реакционной смеси атомы брома, которые заменят активный центр в его реакции с молекулой топлива.

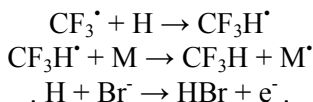
К такого рода упущениям приводит всякая попытка рассматривать механизм действия ингибиторов в отрыве от механизма превращения топлива в пламенах.



Р. Леви и А. Ван Тиггелен с сотрудниками, а также Х.Б. Палмер и Д. Сири предложили механизм, который, фактически, не отличается от этой схемы. М. Миллс, в отличие от них, полагает, что ведущим активным центром цепи горения являются атомы Н, и что первой стадией ингибирования галогеналкилами является захват электрона:

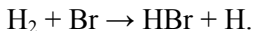


и далее



Для обоснования этой схемы автор приводит следующие факты: 1) активные ингибиторы имеют наибольшее сечение захвата электронов; 2) в пламени углеводородов наблюдаются отрицательные ионы; 3) алкилгалогениды плохо ингибируют водород-кислородную взрывчатую смесь, где концентрация электронов меньше, чем в углеводородных пламенах.

Такая схема, к сожалению, не объясняет, почему на воспламенение смеси $\text{H}_2\text{--O}_2$ или $\text{H}_2\text{--воздух}$ оказывает эффективное влияние тетраметил- и тетраэтилсилан, COS и H_2S , а также углеводороды, обладающие меньшим, чем у алкилгалогенидов, сечением захвата электрона. То, что алкилгалогениды менее эффективны в горючих смесях, содержащих водород, объясняется протеканием реакций продолжения цепи с участием атома брома:

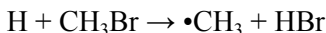


При воспламенении углеводородных горючих смесей с добавкой алкилгалогенидов такая схема также возможна, но ее влияние на эффективность ингибитора меньше, поскольку углеводородный радикал R , возникающий в результате реакции $\text{RH} + \text{Br} \rightarrow \text{HBr} + \text{R}$, является менее активным центром, чем атом водорода.

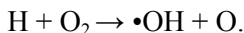


В целом, пламя углеводородов можно рассматривать как сумму реакций горения водорода, окислительного крекинга и реакций горения СО.

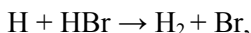
Н. Бурден с сотрудниками считает, что эффект замедления реакции горения углеводорода метилбромидом обусловлен конкурирующим взаимодействием реакции:



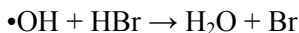
с реакцией разветвления



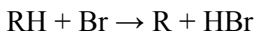
Атом водорода здесь заменяется менее активным радикалом $\bullet\text{CH}_3$. Если пространственная конфигурация и энергетика в молекуле ингибитора оптимальны, то реакция может протекать быстрее реакции разветвления. Многие исследователи считают, что в действительности алкилгалогениды являются слабыми ингибиторами, так как их реакция с атомами водорода обладает довольно большим активационным барьером, 33-41 кДж/моль. Активно конкурирует с процессом разветвления лишь образующийся из молекулы ингибитора алкилгалогенид, реагирующий с атомом водорода:



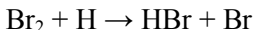
а также с радикалом $\bullet\text{OH}$. Единственное затруднение в такой схеме – это указанная выше реакция атомов брома с молекулярным водородом. В связи с этим, Л.А. Ловачев и В.Т. Гонтковская недавно предложили регенеративный механизм, в котором реакции



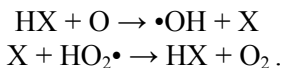
имеют продолжение по реакции



и далее



с регенерацией галогенводорода. Остается все же непонятной причина разной эффективности воздействия алкилгалогенидов на пределы воспламенения и их избирательности к различным по природе пламенам. Известно, что эффективность воздействия этих ингибиторов на верхний концентрационный предел смесей углеводородов или водорода с воздухом возрастает. А.Н. Баратов с сотрудниками полагают, что слабая эффективность ингибиторов в бедных смесях обусловлена большим числом актов разветвления, которых в условиях богатых пламен меньше. Это объяснение кажется удовлетворительным. В бедных смесях концентрация атомов кислорода и радикалов $\bullet\text{OH}$ и $\text{HO}\bullet$ больше, чем в богатых. Полностью замещенные алкилгалогениды реагируют лишь с атомами водорода, которых много в условиях богатых, а не бедных смесей водорода с воздухом. Атомы кислорода и радикалы $\bullet\text{OH}$ и $\text{HO}\bullet$ могут реагировать лишь с галогенводородом, который здесь образуется в небольших количествах из исходной молекулы ингибитора и затем в результате реакций:



Поэтому возможно промотирование, так как атомы кислорода реагируют с молекулой галогеноводорода, образуя два активных центра вместо одного. В условиях же верхнего концентрационного предела воспламенения водорода число актов разветвления мало. Добавки алкилгалогенидов в этих условиях равносильны увеличению концентрации водорода до значения, превышающего верхний концентрационный предел. При воспламенении смесей углеводородов с воздухом в отношении концентрации атомов водорода наблюдается обратная зависимость, поэтому алкилгалогениды лучше ингибируют горение углеводородов.



Действие ингибиторов во фронте пламени, вероятно, не ограничивается лишь рассмотренными реакциями. Учет всех направлений воздействия этих веществ осложняется неопределенной ролью энергетически насыщенных частиц в общем процессе превращения топлива в пламени. Кинетика взаимодействия таких частиц с молекулами топлива изучена пока недостаточно. Поэтому известные константы могут быть применимы в расчетах скоростей реакций на тех участках фронта пламени, где состояние равновесия очевидно. Неопределенным остается также пространственное распределение атомов и радикалов во фронте пламени, поэтому расчет потоковых мольных долей веществ во фронте пламени все еще остается трудной задачей. Другой аспект ингибирующего эффекта, заключающийся в воздействии ингибиторов на тепловой баланс во фронте пламени, также практически не исследован. Между тем, эта сторона явления тесно связана с химическими процессами в пламенах. Априори видно, что, например, пылевидные ингибиторы, добавка которых заметно больше массы топлива, способны изменить интенсивность теплового стока в холодную смесь. П. Новикова приняла в основе своей работы идею о том, что тормозящее действие пылевидных ингибиторов обусловлено достижением такой концентрации пыли, при которой среднее расстояние между частицами равно или меньше гасящего диаметра для данной газовой смеси ацетилена с воздухом. Наблюдаемое различие в значениях эффективных концентраций, как следует из ее вычислений, обусловлено различием в теплопроводности, теплоемкости и плотности веществ, а также различием их активности в реакции гетерогенной гибели атомов водорода. Полученные экспериментальные данные показывают, что даже добавка в пламя 0,1% от эффективной концентрации пыли приводит к заметным изменениям стока тепла из фронта в холодную смесь.

Если принять подходящую систему кинетических уравнений для фронта пламени, то в отдельных случаях получаются удачные решения даже для систем с холодными пламенами при двухстадийном воспламенении.



Специфичность отдельных ингибиторов в реакциях с активными частицами в пламени в ряде случаев оказалась полезной для изучения свойств внутренних слоев фронта пламени. Ч. Вильсон и Дж. Биорди с сотрудниками этим методом исследовали структуру бедного метан-кислородного пламени, ингибированного метилбромидом.

Позже Вильсон с сотрудниками продолжили эти исследования на том же пламени метана с добавками HCl , HBr и Cl_2 . При этом они убедились, что и в этом случае реакция убыли метана начинается позже, в зоне с более высокой температурой. Главным аспектом действия ингибитора авторы считают реакцию его с атомом водорода, что, по их мнению, тормозит реакцию разветвления цепи. Что касается взаимодействия этих ингибиторов с радикалом $\bullet\text{OH}$, то повторные измерения показали: она остается выше равновесной и в ингибированном пламени. Авторы подвергают сомнению общепринятое мнение о том, что в результате действия ингибиторов количество активных центров в реакционной смеси уменьшается. При этом рассматривается работа С. Фенимора и В. Джонса, в которой по скорости убыли O_2 по реакции $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \bullet\text{OH}$ было обнаружено, что концентрация атомов водорода в пламени уменьшается в присутствии ингибиторов. Конечно, вычисленные значения концентрации атомов водорода в этой работе не лишены замечаний.

В частности, Ч. Вильсон с сотрудниками считает, что константа убыли радикала $\bullet\text{OH}$ в работе С. Фенимора и В. Джонса занижена. Но в качестве основного аргумента в своем возражении эти авторы избрали работу Ю. Бонэ, В. Иоста и В. Вагнера, в которой абсорбционно-спектроскопическим методом изучалось пламя метана с добавками $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Эти авторы нашли, что количество радикалов $\bullet\text{OH}$ действительно не уменьшается при введении в пламя этого ингибитора. Область максимальной концентрации $\bullet\text{OH}$ сдвигается в более высокотемпературную область. Фреоны действуют наоборот.

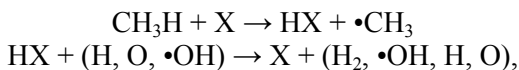
В рассмотренной выше работе В. Россера с сотрудниками, а также в работе А. Шварцмана, спектроскопически наблюдалась убыль яркости полосы гидроксила и возрастание яркости полос



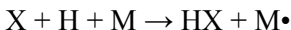
СН и С₂ при введении в пламя фреонов. Возможно, что в природе максимума интенсивности •ОН заключена специфика действия Fe(CO)₅. Возможно также, что наблюдаемая убыль яркости полосы гидроксила в присутствии CH₃Br или HBr связана с гашением канала хемилюминесцентного возбуждения •ОН, а в присутствии Fe(CO)₅ торможения хемилюминесценции – нет, но имеется убыль •ОН в основном состоянии (по реакции •ОН + HX), что обнаруживается абсорбционным методом.

Недавно Р.М. Фристром и А. Ван Тиггелен сделали попытку обобщить механизм ингибирования С–Н–О-содержащих пламен С–Н–Х-содержащими ингибиторами. Свои выводы они основывают на том, что эффективность ингибирования является аддитивной функцией атомного состава ингибитора. Для построения модели ингибирования они сделали следующие предположения:

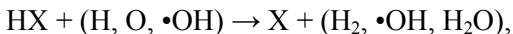
- 1) топливо атакуют атомы водорода, диффундирующие из зоны разветвления;
- 2) радикалы и атомы О образуются по реакции $H + O_2 \rightarrow \bullet OH + O$;
- 3) ингибитор действует посредством снижения концентрации радикалов в результате прямой реакции:



либо в результате циклической реакции



и далее



непосредственно приводящей к эффективному ингибитору без генерации активного радикала типа •СН₃.

По первому механизму на атом галогена приходится лишь два радикала, тогда как по второму все зависит от отношения скорости протекания цикла к скорости разветвления. В связи с этим авторы заключают, что лучший ингибитор тот, атом гало-



гена которого имеет большую скорость тримолекулярного взаимодействия с радикалами цепи. Наряду с этим авторы вводят ряд макрокинетических определений эффективности ингибирования, включающих зависимость от природы топлива, температуры, давления и природы ингибитора.

Предлагаемая авторами схема напоминает рассмотренную схему Ловачева по регенеративному механизму ингибирования, а также одну из рассмотренных выше схем эффекта синергизма.

В своей схеме реакций механизма ингибирования Р.М. Фристром и А. Ван-Тиггелен не приняли во внимание равновесие $X + H_2 \leftrightarrow HX + H$, снижающее эффективность R-C-X-содержащих ингибиторов.

Не следует также пренебрегать общеизвестным свойством галогеноводородов и самих галогенов катализировать реакцию крекинга углеводородов. Эта реакция оптимально протекает при температуре 700-800 К. Мы видели, что в условиях пламени смеси пропана с воздухом с добавкой тетрафтордибромэтана температура зоны свечения благоприятна для каталитического расщепления пропана. Уменьшение скорости горения топливной смеси в действительности же не пропорционально добавленному количеству алкилгалогенида. Это связано с тем, что вместо процессов дробления углеводородного топлива в низкотемпературной области в присутствии галогенидов в качестве ингибиторов при высокой температуре возникает альтернативный процесс, катализируемый галогеном. Поэтому эффективными для пламен углеводородов следует признать составные ингибиторы с синергетическим эффектом. В частности, для пламен углеводородов второй компонент должен эффективно реагировать с молекулярным галогеном для элиминирования каталитического действия последнего на процесс крекинга.

Рассмотренные здесь взгляды исследователей на механизм ингибирования процессов горения относятся к условиям самовоспламенения горючих смесей. К условиям же зажигания, инициированного воспламенения, когда имеет место распространение пламени в объеме, необходимо учитывать механизм воздействия ингибитора на структуру волны горения.



5.9. Общее понятие о пиротехнических средствах и составах

Слово «пиротехника» произошло от греческих слов: *пир* – огонь, *техне* – искусство, умение. **Пиротехника** – это наука о свойствах пиротехнических (огневых) составов и изделий из них и способах их изготовления.

Пиротехнические составы при сжигании (или взрыве) дают световой, тепловой, дымовой, звуковой или реактивный эффекты, используемые в военной технике и в ракетах различного назначения.

5.9.1. Классификация

Пиротехническими составами снаряжают следующие виды средств военного назначения:

1) осветительные средства (авиабомбы, артиллерийские снаряды, авиационные факелы и др.), используемые для освещения местности в ночных условиях;

2) фотоосветительные средства (фотобомбы, фотопатроны), используемые при ночной аэрофотосъемке, и для других целей;

3) трассирующие средства, делающие видимой траекторию полета пуль и снарядов (и других подвижных объектов) и тем самым облегчающие пристрелку по быстро движущимся целям;

4) средства инфракрасного излучения, используемые для слежения за полетом ракет и в качестве ложных целей;

5) ночные сигнальные средства (патроны и другие), применяемые для подачи сигналов;

6) дневные сигнальные средства (патроны и другие), используемые для той же цели, что и предыдущие, но в дневных условиях;

7) зажигательные средства (бомбы, снаряды, пули и многие другие), служащие для уничтожения военных объектов противника;

8) маскирующие средства (дымовые шашки, снаряды и другие), употребляемые для получения дымовых завес;



9) ракеты различного назначения и дальности полета, использующие твердое пиротехническое топливо;

10) учебно-имитационные средства, употребляемые как на маневрах и учениях, так и в боевой обстановке. Они имитируют действие атомных бомб, фугасных снарядов и бомб, а также различные явления на поле боя: орудийные выстрелы, пожары и другие, и могут этим дезориентировать службу наблюдения противника;

11) целеуказательные средства (снаряды, бомбы и другие), указывающие местонахождение объектов противника;

12) пиротехнические газогенераторы, используемые для различных целей.

Пиротехнические составы используются также и в различных областях народного хозяйства.

К пиротехническим составам военного назначения можно отнести следующие:

- 1) осветительные;
- 2) фотоосветительные (фотосмеси);
- 3) трассирующие;
- 4) инфракрасного излучения;
- 5) зажигательные;
- 6) ночных сигнальных огней;
- 7) цветных сигнальных дымов;
- 8) маскирующих дымов;
- 9) твердое пиротехническое топливо;
- 10) безпазовые (для замедлителей);
- 11) газогенерирующие;
- 12) воспламенительные, содержащиеся в небольшом количестве во всех пиротехнических средствах;
- 13) прочие: имитационные, свистящие и др.

Многие составы применяются в самых различных видах средств; так, например, осветительные составы часто используют в трассирующих средствах; составы маскирующих дымов могут быть использованы в учебно-имитационных средствах и т. д.



Пиротехнические составы можно также классифицировать по характеру процессов, протекающих при их горении.

Пламенные составы:

1. Белопламенные.
2. Цветнопламенные.
3. Составы инфракрасного излучения.

Тепловые составы:

1. Термитно-зажигательные.
2. Безгазовые (малогазовые).

Дымовые составы:

1. Белого и черного дыма.
2. Цветного дыма.

Вещества и смеси, сгорающие за счет кислорода воздуха:

1. Металлы и сплавы металлов.
2. Фосфор, его растворы и сплавы.
3. Смеси нефтепродуктов.
4. Различные вещества и смеси, загорающиеся при соприкосновении с водой или воздухом.

5.9.2. Горение составов

В форме горения могут протекать высоко-экзотермические химические реакции. Наблюдаемое при этом в большинстве случаев образование пламени (или свечение) не является, однако, непременным признаком горения; так, например, при горении дымовых составов пламени и выделения света не наблюдается.

Процесс горения характеризуется:

- 1) наличием подвижной зоны реакции, имеющей высокую температуру (сотни и тысячи градусов) и отделяющей еще не прореагировавшие (холодные) вещества от продуктов реакции;
 - 2) отсутствием скачка давления в зоне реакции (в пламени);
- этим процессы горения существенно отличаются от процессов взрыва.



***Горение пиротехнического состава** – это окислительно-восстановительная реакция, в которой окисление горючих идет одновременно с восстановлением окислителей.*

По степени гомогенности начальной системы различают несколько видов горения: горение твердого или жидкого топлива за счет кислорода воздуха – это *гетерогенное горение*. Горение взрывчатых газовых (или жидких) смесей или индивидуальных взрывчатых веществ – это *горение гомогенное*.

***Пиротехнические составы** – механические смеси твердых, тонко измельченных компонентов, по степени гомогенности находящиеся посередине между конденсированным топливом и индивидуальными веществами (или гомогенными смесями).*

Степенью гомогенности определяются многие свойства пиротехнических составов.

Горение пиротехнических составов осуществляется теплопередачей из зоны реакции, к слоям, в которых идет подготовка к процессу горения. На том же принципе основано и воспламенение пиросоставов. Для возникновения горения необходимо создать местное повышение температуры в составе. Это достигается обычно непосредственным воздействием на состав горячих пороховых газов или применением специальных воспламенятельных составов.

Когда пиросостав приводится в действие огневым импульсом и горение его происходит в открытом пространстве, то скорость горения его невелика (обычно несколько мм/с).

Если же горение происходит в замкнутом пространстве, или если в качестве инициатора используется капсуль-детонатор, то может возникнуть взрыв (скорость которого измеряется сотнями, а иногда и тысячами м/с).

В некоторых случаях ускорение горения наблюдается и при сгорании в открытом пространстве большого количества пиротехнических составов.

Для изготовления состава и снаряжения им изделия или средства проводятся следующие операции:

- 1) подготовка компонентов (измельчение, сушка);
- 2) приготовление состава (смешение компонентов);



3) уплотнение и формирование состава (прессованием или иным способом);

4) снаряжение им изделия.

Для нормального действия состава необходимо, чтобы компоненты его были тонко измельчены и равномерно смешаны. В хорошо изготовленном составе, за исключением термита, частицы компонентов обычно уже неразличимы простым глазом.

Уплотнением состава достигается замедление горения, уменьшение объема занимаемого им в изделии и сообщение составу большой механической прочности. В большинстве изделий составы используются в уплотненном (спрессованном) виде.

Подготовка компонентов чаще всего неопасна, так как взятые в отдельности компоненты составов в большинстве случаев нечувствительны к механическим воздействиям (удару, трению) и не обладают взрывчатыми свойствами.

Однако этого нельзя сказать о горючих, рассеянных в воздухе в виде пыли. Известны случаи взрывов алюминиевой пыли. В некоторых случаях удар или трение могут вызвать воспламенение горючих. Так, например, наблюдалось воспламенение красного фосфора при протирании его через металлические сита.

Исключением являются также окислители – перхлорат аммония, нитрат аммония и хлораты металлов, которые даже в чистом виде без горючих примесей при наличии мощного начального импульса могут дать взрыв.

Смеси окислителей с горючими, т. е. пиросоставы, чувствительны к механическим импульсам, и при ударе или трении может возникнуть взрыв. Поэтому приготовление и прессование составов, как правило, являются опасными операциями.

5.9.3. Требования, предъявляемые к пиротехническим средствам и составам

Основное требование – это получение при действии пиротехнического средства максимального специального эффекта. Для различных средств специальный эффект обуславливается различными факторами.



Для трассирующих средств, специальный эффект определяется хорошей видимостью полета пули или снаряда. Видимость, в свою очередь, определяется силой света пламени и зависит также от цвета пламени.

Для зажигательных средств хороший специальный эффект обуславливается (при наличии подходящей конструкции боеприпасов) созданием достаточно большого очага пожара, высокой температурой пламени, достаточным временем горения состава, а также количеством и свойствами шлаков, получающихся при горении.

Для маскирующих дымовых средств специальный эффект определяется созданием возможно большей, густой и устойчивой дымовой завесы.

Пиротехнические средства не должны представлять опасности при обращении с ними и хранении. Получаемый при их действии эффект не должен ухудшаться после длительного хранения.

Материалы, используемые для изготовления пиротехнических средств, должны быть по возможности недефицитны. Технологический процесс изготовления должен быть простым, безопасным и допускающим механизацию и автоматизацию производства.

Пиротехнические составы должны обладать следующими качествами:

- 1) давать максимальный специальный эффект при минимальном расходе состава;
- 2) иметь по возможности большую плотность (и в порошкообразном, и в прессованном виде);
- 3) сгорать равномерно с определенной скоростью;
- 4) обладать химической и физической стойкостью при длительном хранении;
- 5) иметь возможно меньшую чувствительность к механическим импульсам;
- 6) не быть чрезмерно чувствительными к тепловым воздействиям (не воспламеняться при небольшом подъеме температуры, при попадании искры и т. п.);



- 7) иметь минимальные взрывчатые свойства;
- 8) иметь несложный технологический процесс изготовления;
- 9) не содержать в себе компонентов, оказывающих токсическое действие на человеческий организм.

Эффективность действия определяется не только рецептом состава, но также конструкцией изделия и внешними условиями (давление, температура), при которых происходит сгорание состава. Изделия из пиротехнических составов (шашки, факелы) должны обладать достаточной механической прочностью, отвечающей требованиям эксплуатации.

При разработке новых составов необходимо в каждом отдельном случае тщательно продумать выбор горючего и окислителя и рассчитать количественные соотношения между ними, при этом следует учитывать и их физико-химические свойства.

Разработка составов значительно усложняется еще и тем, что для удовлетворения всех требований в большинстве случаев к двойной смеси (окислитель – горючее) приходится добавлять еще и другие компоненты.

5.9.4. Возможные высокоэкзотермические реакции

Любая химическая реакция протекает с разрывом связей между атомами и образованием других новых связей.

Очевидно, тепло будет выделяться в том случае, когда разрываемые связи будут слабыми, а вновь образуемые – более прочными.

Наиболее прочные связи образуются при соединении атомов элементов, противоположных по своим свойствам, т. е. типичных металлов с типичными неметаллами, например, фтором или кислородом. При взаимодействии их образуются ионные соединения. При соединении между собой неметаллов (элементов VA – VIIA групп периодической системы) имеем полярные соединения и большей частью энергетически малопрочные связи.

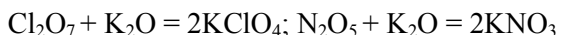
Фтор и кислород являются при обычных условиях газами, что исключает возможность их применения в пиротехнических



изделиях. В качестве окислителей можно было бы использовать соединения, в которых кислород или фтор были бы слабо связаны с другими неметаллами. Однако большинство таких соединений являются или газами или низкокипящими жидкостями, как например, ClF_3 , OF_2 , NF_3 , N_2F_4 , SF_6 , Cl_2O_7 , ClO_2 , NO_2 , N_2O_4 и др.

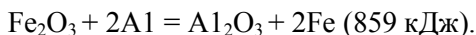
Это обстоятельство, а также токсичность и слишком большая химическая активность этих веществ в большинстве случаев препятствуют их практическому применению.

Этого в значительной степени можно избежать, если оксиды неметаллов (ангидриды) соединить с оксидами металлов, например:



При этом образуются соли, по своим свойствам вполне пригодные для использования. Они менее химически активны, порошки их при обычной температуре можно смешивать с горючими, и смеси эти являются химически достаточно стойкими. Таковы обычно применяемые в пиротехнике окислители: перхлораты и нитраты щелочных (или щелочноземельных) металлов, например, KClO_4 , KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и др. Они удобны для использования, но, конечно, значительно менее энергетически выгодны, чем элементарный кислород.

Другой тип окислителей – это оксиды малоактивных металлов. Реакции вытеснения их более активными металлами (стоящими выше в ряду напряжений) протекают с выделением значительного количества тепла. Такова, например, реакция горения железоалюминиевого термита:



Аналогично можно было бы ожидать использования смесей, в которых более активный металл вытеснял бы менее активный из его фторидов. Но, кроме экономических соображений, применению в пиротехнике фторидов в качестве окислителей препятствует еще и то обстоятельство, что фтор (элемент чрезвычайно



активный) редко образует твердые соединения с малопрочными связями.

В принципе было бы возможно использование в качестве окислителей таких оксидов металлов, как, например, Mn_2O_7 , CrO_3 и других, но свойства этих соединений не благоприятствуют их применению: Mn_2O_7 – это химически малоустойчивая жидкость, CrO_3 – хромовый ангидрид, сильно гигроскопичен.

Взаимодействие Mn_2O_7 или CrO_3 с оксидами металлов приводит к образованию приемлемых для практического применения солей, например:



Пероксиды металлов выгодны по большему (по сравнению с оксидами тех же металлов) содержанию в них кислорода, но многие из них малоустойчивы при нагревании (например, CaO_2) или по отношению к воде (например, Na_2O_2). Практически из пероксидов в пиротехнике используются только BaO_2 и в редких случаях – SrO_2 и надперекись – NaO_2 .

Обратимся теперь к рассмотрению горючих. Кроме металлов, прочные связи с фтором и кислородом дает водород; достаточно прочные связи с кислородом образуют также бор, углерод, кремний, фосфор. Значит, эти простые вещества (элементы), а также некоторые их соединения (углеводороды, бороводороды и др.) могут быть использованы в пиротехнике в качестве горючих.

При внешнем энергичном воздействии на такую молекулу буфер будет выброшен, а при соединении C и H с кислородом с образованием CO_2 и H_2O выделится большое количество тепла. Следовательно, весьма экзотермическими могут быть и реакции внутримолекулярного горения.

Эта мысль совершенно справедлива и давно реализована. Вещества, содержащие в молекуле между C и H, с одной стороны, и O, с другой, буфер – азот (или хлор), давно известны. Это нитросоединения или эфиры азотной (или хлорной) кислоты. Эти вещества способны к внутримолекулярному горению. Но у



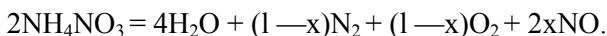
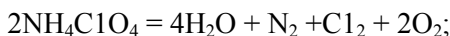
них имеется с точки зрения пиротехника один весьма существенный недостаток. Гомогенность системы, малое расстояние между атомами в молекуле приводит к тому, что при энергичном воздействии извне на вещество разрушение его может протекать с большой скоростью, в форме взрыва. Иначе говоря, это вещества взрывчатые (далее сокращенно ВВ).

Использование внутримолекулярного горения ВВ в пиротехнике возможно, но сопряжено во многих случаях со значительным риском: при нарушении режима горения может произойти переход горения во взрыв.

Вместе с тем, между микрогетерогенными системами – пиротехническими составами, с одной стороны, и гомогенными системами – индивидуальными ВВ, с другой, возможна промежуточная ступень.

Если в молекуле какого-либо вещества, содержащего буфер – азот, будет мало атомов водорода и углерода и избыток (конечно, до известного предела) атомов кислорода, то такое вещество будет способно к реакции внутримолекулярного горения. Но тепло такой реакции невелико, температура горения невысока, и вероятность перехода горения во взрыв будет значительно меньше.

Именно такими веществами являются, например, нитрат или перхлорат аммония. При горении этих веществ выделяется свободный кислород, а теплота и температура горения сравнительно невелики:



Однако энергетику этих веществ легко повысить, добавив к ним некоторое (по расчету) количество горючего (можно использовать органическое связующее), чтобы целиком использовать избыточный кислород этих веществ. Если добавка горючего значительна и нарушает гомогенность системы, то опасность перехода горения во взрыв будет уменьшена.



Наряду с этим может быть реализован и другой вариант. Имеются вещества с буфером – азотом, содержащие мало атомов кислорода и избыток атомов С и Н. Такие вещества тоже будут способны к реакциям внутримолекулярного горения, но тепло и температура таких реакций будут невелики, а следовательно, будет мала и вероятность перехода горения во взрыв. К таким веществам могут быть отнесены нитрогуанидин $\text{CN}_4\text{H}_4\text{O}_2$, динитротолуол $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$, полинитроуретаны, поливинилнитрат и др.

Энергетику этих веществ также легко повысить добавлением к ним некоторого количества окислителя (из числа веществ, не способных к экзотермическому процессу разложения). В этом случае происходит нарушение гомогенности и тем самым значительно уменьшается возможность возникновения взрыва.

5.9.5. Способность к горению различных веществ и смесей

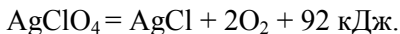
В соответствии с принципом Бертелло (он, безусловно, справедлив для высокоэкзотермических реакций, протекающих при комнатной температуре) всякая химическая система, для которой возможна экзотермическая реакция, при подборе соответствующих внешних условий должна оказаться способной к распространению в ней процесса горения.

К числу таких веществ относятся аммонийные соли многих кислот, многие соли гидразина и гидроксилamina, комплексные соединения – амины нитратов металлов.

Также способными к горению оказались двойные смеси высококалорийных металлов (Mg, Al) с водой, карбонатами металлов, органическими соединениями, содержащими кислород (спиртами, углеводами и др.).

В некоторых случаях термохимический расчет реакции имеет уже другой смысл – он производится с целью оценки пожароопасности (или взрывоопасности) системы. Так, например, установленная в 1957 г. в результате несчастного случая взрывоопасность перхлората серебра могла быть предсказана заранее на основании термохимического расчета:





Вещества или смеси, практически не способные к горению или взрыву при комнатной температуре, так как при разложении их выделяется слишком мало тепла, приобретают эту способность при повышении в них запаса энергии, т. е. в условиях повышенной температуры. Примером этому может служить грандиозный взрыв расплава хлората калия (Ливерпуль, 1899 г.). Добавка к хлорату калия малых количеств горючего (1% идитола + 5% катализатора MnO_2) делает его способным к горению при комнатной температуре (при атмосферном давлении).

Контрольные вопросы

1. Объясните особенности взрывных реакций.
2. Чему равна скорость образования конечных продуктов?
3. Объясните теорию теплового взрыва Н.Н.Семенова.
4. Чему равна скорость тепловыделения в сосуде?
5. Какие виды пламен вы знаете?
6. Объясните структуру фронта пламени.
7. Чем отличается детонация от других процессов?
8. Объясните уравнение Михельсона.

Литература

1. Зельдович Я.Б., Воеводский В.В. Тепловой взрыв и распространение пламени в газах. – Алматы: Қазақ университеті, 2004. – 200 с.
2. Варнатц Ю., Масс У., Диббл Р. Жану. Физикалық және химиялық аспектілер, тәжірибелер, лақтаушы заттардың пайда болуы: оқулық / ауд.: Мансұров З.А., Урмашев Б.А. – Алматы, 2012. – 540 бет.
3. Ксандопуло Г.И., Дубинин В.В. Химия газофазного горения. – М.: Химия, 1988.
4. Friedrich G. H. Kinetics of Homogeneous Multistep Reactions. – Elsevier, 2001. – p. 426.
5. Мансұров З.А., Приходько Н.Г., Савельев А.В. Образование ПЦАУ, фуллеренов, углеродных нанотрубок и сажи в процессах горения. – Алматы: Қазақ университеті, 2012. – 383 с.
6. Шидловский А.А. Основы пиротехники. – М.: Машиностроение, 1973. – 202 с.
7. Ксандопуло Г.И. Химия пламени. – М.: Химия, 1980. – 256 с.



6. МАКРОКИНЕТИКА

6.1. Колебательные химические реакции

Колебательные химические реакции, безусловно, представляют интерес как для химической технологии, так и для биологических процессов, например, биоритмы или деление клеток и прочее.

Всегда колебания связаны с какой-либо нелинейностью и обратной связью – положительной или отрицательной.

Химические колебания могут быть вызваны либо особенностями (нелинейностью, автокатализ промежуточными продуктами, разветвленная цепная реакция и т.д.) химической кинетики и наблюдаются в изотермических и пространственно однородных условиях замкнутых систем, либо за счет выделения тепла в экзотермическом процессе (положительная обратная связь), либо в открытых системах при непрерывной подаче реагентов.

Например, при наличии нижнего предела при окислении фосфора напуск в сосуд реагентов приводит к постепенному увеличению концентрации, достижению предела, а затем быстрому и полному выгоранию. После чего ситуация может многократно повторяться, что и наблюдали экспериментально многие исследователи. Д. Франк-Каменецкий дал этому процессу хорошую аналогию – сосуд, постепенно заполняющийся водой и опрокидывающийся при определенной степени заполнения. В таком процессе ни амплитуда, ни частота не зависят от самой химической кинетики.

Роль положительной обратной связи может играть температура в экзотермической реакции, даже если сама реакция простая. В открытой системе постепенное накопление реагентов будет приводить к нелинейному росту температуры и быстрому



выгоранию реагентов, затем охлаждение системы и повторение цикла при дальнейшем напуске.

Теперь покажем вариант *чисто химического колебания*, следуя Франк-Каменецкому. При окислении высших углеводов два промежуточных продукта (перекиси и альдегиды) катализируют (ускоряют) процесс. Условно схема выглядит следующим образом:



Система кинетических уравнений имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1 ax - k_2 xy \\ \frac{dy}{dt} &= k_2 xy - k_3 ay \end{aligned}$$

Если учесть квазистационарность по промежуточным продуктам и провести анализ в линейном приближении по отклонениям от стационарного состояния, то получим:

$$x_0 = \frac{k_3 a}{k_2} \quad \text{и} \quad y_0 = \frac{k_1 a}{k_2} \quad - \text{ стационарные концентрации.}$$

$x = x_0 + \eta$ и $y = y_0 + \vartheta$ — текущие концентрации промежуточных продуктов.

Получим линеаризованную систему уравнений:

$$\frac{d\eta}{dt} \approx -k_3 a \vartheta ; \quad \frac{d\vartheta}{dt} \approx k_1 a \eta ,$$

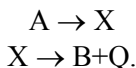
которая сводится к следующему:



$$\frac{d\eta}{dt} \approx -k_1 k_3 a^2 \eta$$

Решение последнего уравнения – синусоидальное колебание.

Таким образом, было получено объяснение так называемым *вспышкам холодного пламени* при окислении углеводов. Другой пример чисто кинетических химических колебаний – знаменитые реакции Белоусова-Жаботинского – окисление органических кислот (например, лимонной) и их эфиров броматом в кислой среде катализируемого ионами церия. Наконец стоит рассмотреть важный для химической технологии пример температурно-кинетических колебаний в реакторе идеального смешения. Аналогичная система кинетических уравнений получается и для замкнутой системы, но более сложной кинетики двух последовательных реакций:



Если считать, что тепло выделяется только на второй стадии, вторая реакция имеет большую энергию активации и промежуточного продукта мало, то уравнения совпадают:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1 C - k_2 x \equiv \Phi(x, T) \\ \frac{dT}{dt} &= \frac{Q}{c_p \rho} k_2 x - \frac{\alpha S}{c_p \rho w} (T - T_0) \\ k_2 &= A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \end{aligned}$$

Природу возможных колебаний можно пояснить на диаграмме Семенова. При малых x температура мало отличается от T_0 и k_2 , и x накапливается и почти не расходуется. При определенном x может выполниться условие теплового взрыва (кривая тепло-



выделения k_2X от T касается прямой теплоотвода) скорость расхода x резко возрастает и промежуточный продукт выгорает. Затем система охлаждается и цикл повторяется.

6.1.1. Экспериментальное и численное исследование осцилляционного режима при низкотемпературном окислении углеводородно-воздушной смеси

В работе экспериментально и численно исследованы режимы стабильных и затухающих осцилляций и режим стационарного холодно-пламенного окисления бутано-воздушной смеси при атмосферном давлении. Определены области существования этих режимов в зависимости от таких параметров задачи, как температура стенки реактора и скорость подачи смеси.

Исследование механизма низкотемпературного окисления углеводородов представляет собой значительный интерес как с научной точки зрения, так и с точки зрения применения в технологических процессах. Например, «природу детонации в двигателе можно представить как многостадийное воспламенение с достаточно высокой интенсивностью холодных пламен».

Известны различные режимы низкотемпературного окисления углеводородов – режимы стабильных, затухающих осцилляций и стационарных холодных пламен. Среди них мало изученным и одним из наиболее интересных является осцилляционный режим. Периодические изменения давления и температуры были замечены относительно недавно, и их изучение велось экспериментальным путем.

В методе ЭПР в сочетании с техникой вымораживания показано наличие пероксидных радикалов в холодных пламенах, стабилизированных в двухсекционном реакторе и плоской горелке. Не вызывает сомнения, что общая схема окисления во всех режимах холодных пламен представлена одинаковыми реакциями, свободными радикалами и стабильными интермедiantами. Естественно предполагать, что как в режиме стацио-



нарных холодных пламен, так и в режиме осцилляций радикалы играют существенную роль. В осцилляционном режиме обнаружение и изучение радикалов методом ЭПР затруднено инерционностью метода.

С помощью дифференциальных термопар впервые обнаружены колебания концентрации радикалов при холодно-пламенном окислении пропана в режиме осцилляций. Ранее нами исследован осцилляционный режим холодно-пламенного окисления бутана с помощью термопарных измерений. Представляло интерес проведение эксперимента по обнаружению свободных радикалов и изучение их поведения при окислении бутана в режиме осцилляций.

Описание эксперимента. Эксперименты проводились в двухсекционном отдельно обогреваемом, пирексовом реакторе с внутренним диаметром 62 мм. Секции были разделены перфорированной пирексовой пластиной с 50 отверстиями, с суммарной площадью 50 мм². Длина первой и второй секции равнялись соответственно $L=300$ мм и $l=100$ мм. Реактор был расположен вертикально, реагирующая смесь подавалась в первую секцию снизу. Подогрев и регулирование температуры реактора осуществлялись в специально изготовленных термостатах. Термостатирование достигалось путем перемешивания горячих потоков воздуха. Точность регулирования температуры составляла один градус. Термопарный щуп для определения наличия радикалов в реакционной зоне состоял из трех хромель-алюмелевых термопар ($d=50$ мкм), расположенных на одном уровне. Одна из них предназначалась для регистрации температуры, а две другие, включенные дифференциально, – для регистрации наличия радикалов. Термопарный зонд и термопарный щуп перемещали вдоль оси второй секции реактора. Поверхности всех термопар предварительно пассивировались диэтиловым эфиром ортокремневой кислоты по методике. Одна из термопар, включенных дифференциально, после пассивации покрывалась раствором LiCl в этиловом спирте. Запись сигналов от термопарного щупа осуществлялась многоканальным светолучевым осциллографом Н117 с малой инерционностью.



Эксперименты проводились при значениях температуры стенок реактора соответственно первой секции $T_1 = 443-493\text{ K}$ и во второй секции $T_2 = 650-720\text{ K}$ со временем пребывания $t = 50-130\text{ сек.}$ Состав смеси ($\text{C}_4\text{H}_{10}:\text{O}_2=1:p$) варьировался от $p=0.5$ до $p=4$ с шагом 0.5 .

Результаты измерения. Визуальные наблюдения, проводимые в темноте за бледно-голубым свечением слабой интенсивности, показывают, что фронт пламени представляет собой горизонтально расположенный диск толщиной $1-2\text{ мм}$, распространение которого имеет сложный характер. Плоский слабоосвещающийся диск движется сверху вниз с ускорением, доходя до определенной точки, затем происходит смена направления движения, при этом изменяется форма светящейся зоны, которая представляет собой половину псевдосферы с осью, совпадающей с осью второй секции реактора. Ранее была предложена модель, представляющая осцилляционный режим как результат двух последовательных актов: 1) реакции вырожденного разветвления, приводящей к повышению температуры и возникновению фронта пламени, и 2) распространения пламени в направлении свежей смеси с выделением тепловой энергии. Таким образом, в осцилляционном режиме термопары регистрируют периодическое распространение фронта пламени. На рис. 6.1 представлены типичные осциллограммы, наблюдаемые в сечениях реактора $x=8-10\text{ см}$, полученные с термопар в различных осцилляционных режимах: (а) – медленное окисление, (б) – стабильные осцилляции, (с) – затухающие осцилляции и (д) – стационарное низкотемпературное горение. Момент возгорания смеси отмечен пунктирной линией. При медленном окислении (обычная термопара), кривая 1 поднимается на $6-8\text{ C}$: а кривая 2 (дифференциальная термопара) остается неизменной. Ясно, что чувствительность метода недостаточна для определения концентраций радикалов при медленном окислении. На осциллограмме стабильных осцилляций можно различить два пика: первый соответствует распространению фронта пламени вниз, второй – распространению фронта пламени вверх. Сигналы с

дифференциальной термодпары зарегистрировали два локальных минимума и один максимальный пик.

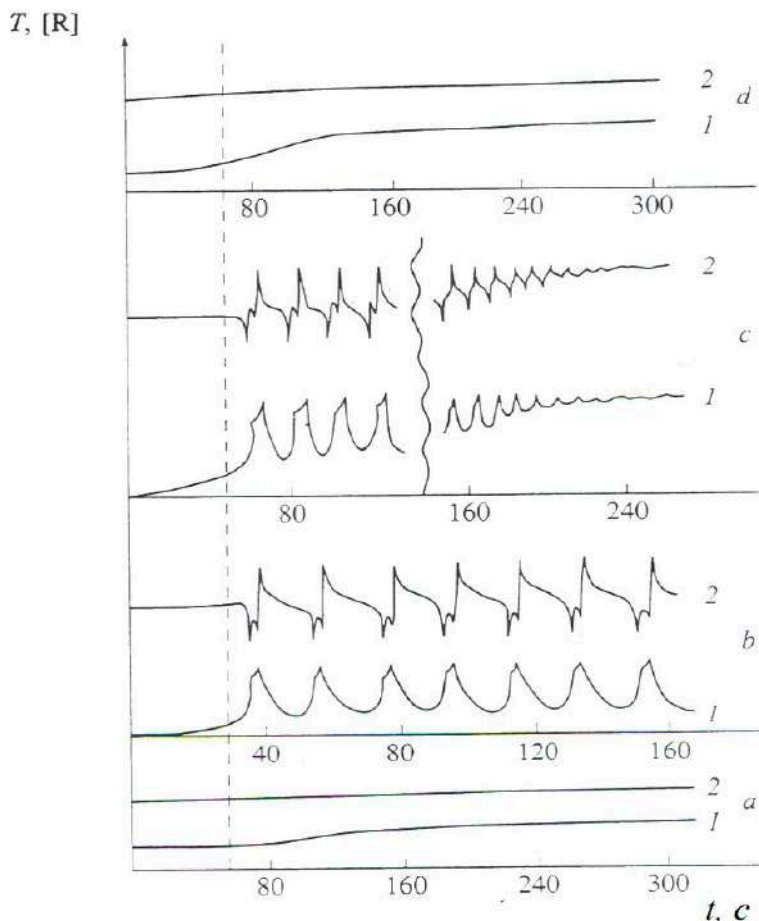


Рис. 6.1. Осциллограммы изменение температуры (1) и концентрации радикалов (2) в различных режимах окисление: а – медленное окисление, б – стабильные осцилляции, с – затухающие осцилляции и d – стационарное низкотемпературное горение

Вначале осциллограмма затухающих осцилляций не отличается от осциллограммы стабильных осцилляций, но со вре-



менем локальный минимум постепенно исчезает и амплитуда осцилляций возрастает относительно нулевой дифференциальной термопары. Одновременно линия температуры 1 достигает порогового значения. В режиме стационарного низкотемпературного горения линии 1 и 2 гладко достигают своего верхнего предела.

На рис. 6.2 представлены осциллограммы изменения температуры и концентрации радикалов со временем в различных сечениях реактора. Концентрации радикалов выражены в относительных единицах, где за единицу принята максимальная величина концентрации, наблюдаемая при $x=10$ см. Фронт пламени образуется в верхней части реактора и движется вниз против потока. Амплитуды профилей температуры и концентрации радикалов постепенно уменьшаются почти до нуля одновременно с изменением формы сигнала. В сечении $x=5$ см амплитуда колебаний температуры была приблизительно равна 5 К, в то время как осцилляции концентраций не регистрировались термопарой, т.к. чувствительность метода находится в этих пределах.

Численное моделирование. Несмотря на достигнутые успехи при экспериментальном исследовании холодных пламен, достаточно широко исследовать проблему из-за ограниченных возможностей эксперимента не удастся. Вследствие этого многие аспекты данного вопроса, такие как область существования и основные характеристики осцилляционных процессов, влияние скорости подачи смеси на процесс окисления, механизм и кинетика окисления углеводородов в режиме осцилляций, остаются пока еще невыясненными и требуют проведения более детальных многосторонних, в том числе численных, исследований в этой области.

Вычислительная модель процесса. Как видно из эксперимента, рассматриваемый процесс протекает при существенно меньшем единицы отношении скорости потока к скорости звука. Известно, что численное моделирование существенно дозвуковых реагирующих течений на основе полных уравнений Навье – Стокса (ПУНС) встречает большие трудности.



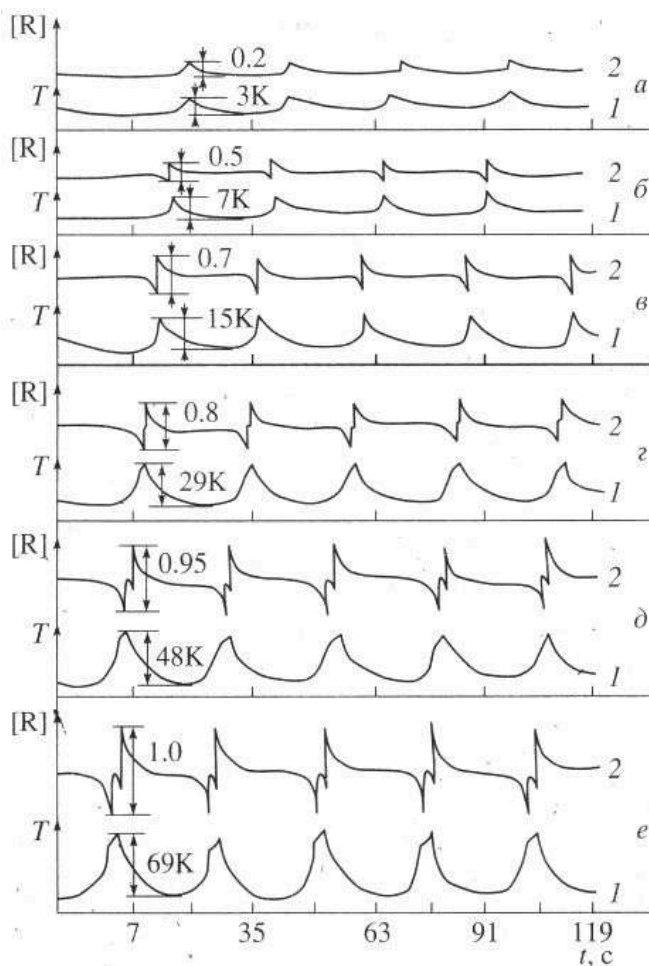


Рис. 6.2. Осциллограммы изменения температуры (1) и концентрации радикалов (2) в различных сечениях x второй секции реактора в режиме стабильных осцилляций ($T_1 = 453$ K, $T_2 = 673$ K, $t_{\text{проб}} = 60$ с, $\text{C}_4\text{H}_{10} : \text{O}_2 = 1:2$):
 a - $x = 5$ см, $б$ - $x = 6$ см, $в$ - $x = 7$ см, $г$ - $x = 8$ см, $д$ - $x = 9$ см, $е$ - $x = 10$ см

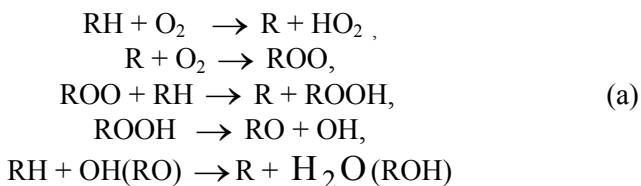
Обусловлено это тем, что при малых числах Маха численные решения ПУНС становятся плохо интерпретируемыми,



т.к. различные матрицы перехода, возникающие при конечно-разностной аппроксимации исходных уравнений, становятся плохо обусловленными. В настоящее время разработаны численные модели динамически несжимаемых реагирующих течений, позволяющие обойти эту проблему. В этой части работы с использованием данной модели численно исследован процесс низкотемпературного окисления углеводородно-воздушной смеси в прямоточном реакторе.

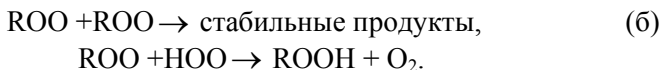
Недостаточность сведений о детальной кинетике окисления рассматриваемого процесса, с одной стороны, и трудности использования подробных схем для анализа основных закономерностей распространения пламени (скорость горения, зависимость от состава смеси, давления и др.), с другой, приводят к необходимости использования упрощенных эмпирических схем химического превращения в пламени. В связи с этим численное моделирование проблемы проводится при следующем двух стадийном механизме низкотемпературного окисления горючей смеси.

Концентрация углеводорода в смеси в результате холодно-пламенного окисления во второй секции, сопровождаемого продолжением цепи и вырожденным разветвлением алкилгидроперекиси во фронте пламени в ходе реакций



уменьшается (соответственно увеличивается концентрация углеводородных радикалов). По мере увеличения концентрации радикалов и температуры смеси во второй секции, одновременно с реакциями (а) начинают идти экзотермические реакции гибели углеводородных радикалов с частичным образованием стабильных продуктов:





Обозначим через Y_1 и Y_2 массовые концентрации углеводорода и радикалов в смеси, а через

$$\begin{aligned} W_1 &= k_1 Y_1 = Y_1 k_{10} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \\ W_2 &= k_2 Y_2 = Y_2 k_{20} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right), \end{aligned}$$

соответственно массовые скорости их уменьшения в реакторе в результате реакций (а) и (б).

Предполагается, что

- процесс одномерный,
- между газом и стенкой осуществляется ньютоновский теплообмен,
- выполняется закон Фика,
- теплоемкости и молекулярные веса всех компонент равны между собой и постоянны, все коэффициенты бинарной диффузии одинаковы и равны коэффициенту температуропроводности:

$$\begin{aligned} c_{pi} &= \text{const} = c_p, \quad m_i = \text{const} = m, \\ D_i &= \text{const} = D, \quad \lambda/c_p = \rho D = \mu_0 T / (\text{Pr } T_1). \end{aligned}$$

При реализуемых в эксперименте скоростях смеси очевидно, что давление в реакторе можно принять равным давлению окружающей среды P_0 . При этих условиях аэротермохимический процесс во второй секции реактора описывается следующей системой уравнений



$$\rho \left(\frac{\partial H}{\partial t} + v \frac{\partial H}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial H}{\partial x} \right) - \alpha (T - T_2), \quad (1)$$

$$\rho \left(\frac{\partial Y_1}{\partial t} + v \frac{\partial Y_1}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D \frac{\partial Y_1}{\partial x} \right) - W_1, \quad (2)$$

$$\rho \left(\frac{\partial Y_2}{\partial t} + v \frac{\partial Y_2}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D \frac{\partial Y_2}{\partial x} \right) + W_1 - W_2, \quad (3)$$

$$P_0 = \rho \frac{R}{m} T = \rho c_p T \frac{k-1}{k}, \quad (4)$$

где $H = c_p T + Q \cdot (Y_1 + Y_2)$, T_2 – температура стенки второй секции, α – коэффициент теплопередачи, $k = c_p / c_v$, Q – теплота реакции разложения (а) и (б).

В рамках модели динамически несжимаемых реагирующих течений скорость газа можно явно выразить через интегралы:

$$v(x, t) = v_0 + \frac{k-1}{kP_0} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} - \lambda(0, t) \frac{\partial T(0, t)}{\partial x} + \int_0^x (QW_2 - \alpha(T - T_2)) dx \right). \quad (5)$$

Граничные условия определяются параметрами смеси на входе во вторую секцию:

$$x=0: H=c_p T_l + QY_{l0}, Y_l=Y_{l0}, Y_2=0, v=v_0$$

и условиями выхода процесса на установившийся режим вниз по течению:

$$x=l: \partial H / \partial x = \partial Y_1 / \partial x = \partial Y_2 / \partial x = 0$$

Начальные условия заданы в виде:

$$t=0: H=c_p T_l, Y_l=Y_2=0, v=v_0.$$



Система уравнений (1)-(3) решается конечно-разностным методом с использованием схемы Кранка – Никольсона в сочетаний с массовым оператором для производных по времени. Это неявная схема, обеспечивая второй порядок точности интегрирования как по пространству, так и по времени, обладает намного лучшими дисперсионными характеристиками, чем классическая схема Кранка-Никольсона. Затем из уравнения (4) определяется плотность. Для достаточно точного разрешения структуры зоны реакции, ширина которой порядка 5 мм., пространственный шаг интегрирования выбран равным $\Delta x = 0.5$ мм.

Шаг интегрирования по времени определяется условием:

$$\Delta t \leq \min(\Delta x / v_{\max}, \Delta t_{chem})$$

и меняется в пределах 0.02-0.04 сек. Имея в виду, что в рассматриваемом процессе число Маха принимает значения порядка $0.2 \div 0.5 \times 10^{-4}$, это в $2 \div 5 \times 10^4$ раз больше шага интегрирования по времени (соответственно, во столько раз меньше объем вычислений), если бы для моделирования данного процесса были бы использованы ПУНС.

Интеграл (5) также вычисляется со вторым порядком точности. Интегрирование по времени проводится до достижения установившегося режима.

Вычислительную эффективность модели (1)-(5) и используемого метода характеризует тот факт, что для решения одного варианта задачи с количеством узлов 200 по пространству и 5000 шагов по времени требуется меньше 2 мин счетного времени ПК i486DX2-66.

Результаты численного исследования. В соответствии с условиями эксперимента численное исследование задачи проведено при следующих значениях термокинетических величин (расчетные значения параметров соответствуют параметрам низкотемпературного окисления бутана): $l = 0.1$ м, $T_l = 450$ К, $P_0 = 10^5$ Н/м², $c_p = 1200$ Дж/(кг · К), $m = 0.0315$ кг/моль, $\mu_0 = 3 \cdot 10^{-5}$ кг/(м · сек), $k = 1.4$, $C_4H_{10}:O_2 = 1:2$, $Y_{l0} = 0.175$, $\alpha = 200$ Дж/(м³ · сек



K). $Q = 2.8 \cdot 10^6$ дж/кг, $E_1/R = 5000$ K, $E_2/R = 15900$ K, $k_{10} = 6.5 \cdot 10^3$ кг/(м³·сек), $k_{20} = 9.9 \cdot 10^8$ кг/(м³·сек.). Также согласно условиям эксперимента температура стенки второй секции реактора менялась в пределах 645–730 K. Кроме того, в численном эксперименте менялась скорость подвода смеси во второй реактор.

На рис. 6.3 приведены изменения температуры смеси со временем в сечении $x = 8$ см при различных значениях температуры стенки второй секций T_2 и скорости смеси на входе, равной $v_0 = 2.5$ мм/сек (время пребывания смеси во второй секций, рассчитанное по скорости газа на входе, равно 40 сек.). Также как и в эксперименте, видно существование различных режимов окисления в зависимости от значения температуры стенки: (а) – медленное окисление, (б) – стабильные осцилляции, (с) – затухающие осцилляции и (д) – стационарное низкотемпературное горение.

Медленное окисление смеси с повышением температуры газа до 680 K на выходе из реактора происходит при относительно низких значениях температуры стенки ($T_2 < 647$ K). При значении $T_2 \approx 647$ K режим медленного окисления почти скачкообразно сменяется режимом стабильных осцилляций (б). С увеличением T_2 амплитуда колебаний температуры газа уменьшается, частота увеличивается (рис. 6.3 и 6.4), составляя соответственно 67 K и 0.043 сек⁻¹ при $T_2 \approx 685$ K, что согласуются с измеренными данными 69 K и 0.05 сек⁻¹ (рис. 6.1 и 6.2). С дальнейшим увеличением T_2 осцилляции становятся затухающими и температура газа на выходе становится равной 740 K, что несколько меньше средней температуры стабильных осцилляций 747 K. При значениях температуры стенки 730 K и больше колебательные процессы затухают практически в самом начале и температура газа на выходе равна 755 K или больше, и наступает тем быстрее, чем выше температура стенки. Такое поведение процесса в целом вполне согласуется с наблюдаемым. Рассчитанная глубина проникновения пламени против потока (рис. 6.4) также соответствует измеренным данным (рис. 6.2).



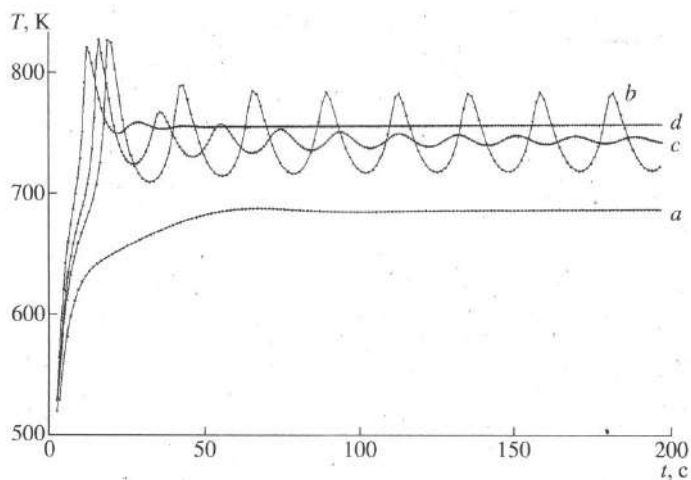


Рис. 6.3. Изменение температуры газа со временем в сечении $x = 8$ см при различных режимах окисления ($v_0=25$ мм/с): а-медленное окисление ($T_2=645$ К); б-стабильные осцилляции ($T_2= 685$ К); с-затухающие осцилляции ($T_2= 700$ К); д-стационарное низкотемпературное горение ($T_2= 730$ К)

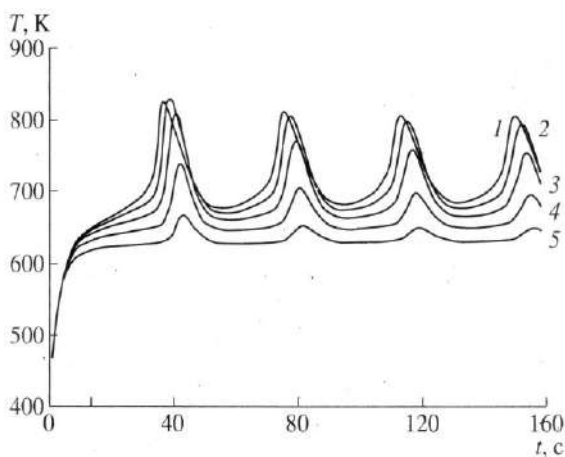


Рис. 6.4. Изменение температуры газа со временем в различных сечениях реактора ($v_0=25$ мм/с, $T_2= 655$ К): 1 – $x = 10$ см, 2 – $x = 8$ см, 3 – $x = 6$ см, 4 – $x = 5$ см, 5 – $x = 4$ см

Таким образом, предложенный упрощенный двух стадийный механизм низкотемпературного окисления богатой смеси бутана достаточно адекватно описывает теплофизические характеристики процесса, такие как существование различных режимов, амплитуда и частота колебаний, глубина проникновения пламени и время пребывания смеси в реакторе. Следовательно, математическую модель процесса вполне обоснованно можно использовать для проведения измерений, по крайней мере, теплофизических характеристик, проведение которых трудно или недоступно при физическом эксперименте.

В численном эксперименте обнаружено, что условия существования различных режимов зависят также и от скорости смеси на входе в реактор, и в плоскости T_2 - v_0 область стабильных осцилляции представляет собой треугольный «остров» (рис. 6.5).

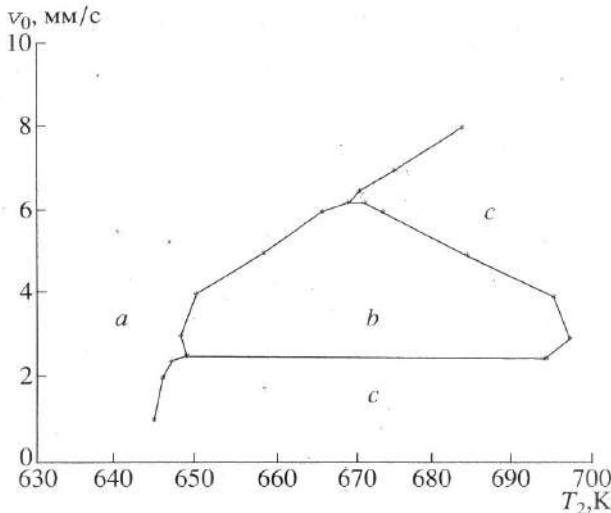


Рис. 6.5. Области существования зон различных режимов окисления в плоскости T_2 - v_0 : а – зона медленного окисления, б – зона стабильных осцилляции, с – зона затухающих осцилляции с переходом к низкотемпературному горению

При этом переход из зоны медленного окисления (а) к зоне стабильных осцилляций (b) происходит скачкообразно, а из зоны (b) к области затухающих осцилляций (с), и в дальнейшем к стационарному низкотемпературному горению – плавно. Ниже приведено изменение продолжительности времени перехода из режима (а) в (b) в зависимости от значений температуры стенки при начальной скорости смеси, равной 5 мм/сек.

T_w, K	664.843	664.845	664.86	664.875
$t_i, \text{с.}$	590	380	190	150
T_w, K	664.95	665	665.5	666
$t_i, \text{с}$	90	75	47	40

Видно, что это время, характеризующее период индукции реакции, крайне чувствительно к изменению температуры стенки.

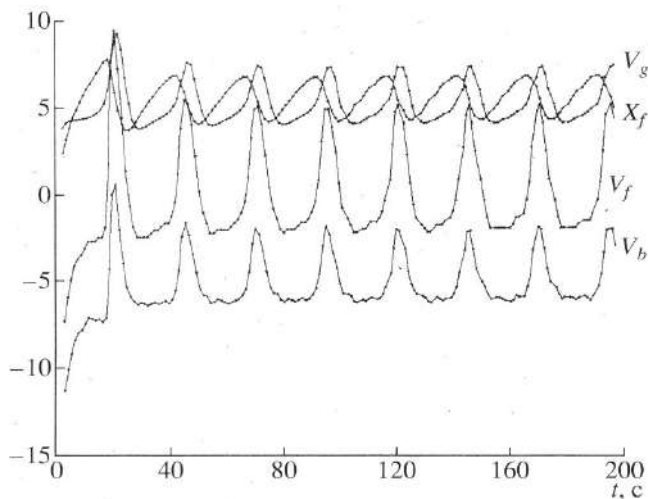


Рис. 6.6. Изменения положения фронта пламени X_f (в см), скоростей распространения пламени V_f , газа V_g и горения V_b (в мм/с) со временем при $v_0 = 25$ мм/с, $T_2 = 685$ К



На рис. 6.6 приведены изменения со временем положения фронта пламени $X_f(t)$, скорости распространения пламени $V_f = dX_f/dt$, скорости газа на фронте пламени $V_g(x=X_f)$ и скорости горения $V_b = V_f - V_g$. Положение пламени определено как место, где скорость реакций W_2 достигает максимума.

Режим стабильных осцилляций характеризуется тем, что холодное пламя, возникнув около выхода из реактора, начинает двигаться против потока с видимой скоростью V_f , т.к. скорость горения V_b по абсолютной величине больше скорости смеси V_g (рис. 6.6). Достигнув приблизительно середины реактора пламя, из-за низкой концентраций радикалов и температуры подаваемой смеси затухает. Затем реактор заполняется свежей, нагретой стенкой смесью и процесс повторяется.

Поведение пламени в затухающем режиме можно описать следующим образом. При более высоких значениях температуры стенки и, соответственно, температуры смеси перед зажиганием реакция начинается при более низких значениях концентрации Y_2 , т.е. раньше по времени, чем в случае стабильных осцилляций. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению температуры пламени, увеличению ширины зоны реакции и уменьшению скорости распространения пламени. Теперь пламя продвигается вверх по потоку на меньшее расстояние, и перед следующим циклом горения температура смеси будет еще выше, чем в предыдущем цикле (рис. 6.4). Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока колебательные процессы полностью не исчезнут.

В плоскости $T_2 - U_0$ область устойчивых колебаний занимает достаточно узкую полосу, т.е. режим стабильных осцилляций является неустойчивым по отношению к возмущениям начальной скорости смеси и температуры стенки. Вместе с тем, данный режим является устойчивым по отношению к изменениям начальных температуры смеси и концентрации радикалов.



6.2. Физико-химические аспекты технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Широкое распространение в последние годы в химической технологии получил СВС-процесс тугоплавких соединений. Суть процесса удобно пояснить на следующем простейшем примере. Из смеси порошков металла, например титана, и неметалла, например сажи, спрессовывается цилиндрический образец. С одного торца к образцу подводится тепловой импульс. В поверхностном слое образца возбуждается химическая реакция и формируется волна синтеза, которая затем распространяется вдоль оси образца с постоянной скоростью. Распространение волны сопровождается ярким свечением. В результате за очень короткое время (секунды) исходная смесь порошков превращается в синтезированное соединение (в данном случае, карбид титана).

Обобщенная химическая схема наиболее распространенного СВС-процесса имеет вид:

$$\sum_{i=1}^m a_i x_i + \sum_{j=1}^n b_j y_j = z + Q$$

x = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W и другие;

y = B, C, N₂, Si, S, Se, Al и другие;

z = бориды, карбиды, нитриды, силициды, халькогениды, твердые растворы и другие.

Элементы X представляют собой порошки металлов, а Y – неметаллы, которые используются в порошкообразном, жидком или газообразном состоянии. Продукты Z представляют собой тугоплавкое соединение и обычно находятся при температуре горения в твердом состоянии. Химическое взаимодействие элементов протекает в конденсированной фазе даже в случае, если один из реагентов – газ.



В большинстве сочетаний взаимодействие X и Y происходит с выделением большого количества тепла и сильно активировано, что и определяет возможность горения – числа β и γ достаточно малы.

В настоящее время изучено три типа СВС. Это *перемешанные конденсированные системы* (смеси порошков), *криогенные конденсированные системы* (в качестве реагента Y используется сжиженный газ) и *гибридные системы* – порошкообразный металл – газообразный неметалл. Некоторые параметры СВС-процессов приведены в таблице 6.1.

Можно еще подчеркнуть, что иногда создаются или достигаются высокие давления (тысяча атмосфер). Все это говорит о том, что СВС следует отнести к категории так называемых *экстремальных процессов*.

Таблица 6.1

Физические параметры СВС-процессов

Максимальная температура в волне синтеза	$T_m = 1500 + 4000^\circ\text{C}$
Скорость распространения волны синтеза	$\eta = 0,5 - 15 \text{ см/с}$
Толщина зоны синтеза	$L = 10^{-2} + 5 \cdot 10^{-1} \text{ см}$
Скорость нагрева вещества в волне	$W = 10^3 + 10^6 \text{ град/с}$
Мощность инициирования	$q_0 = 10 - 100 \text{ кал/см}^2\text{с}$
Продолжительность инициирования	$T = 0,05 - 5 \text{ с}$

Следует отметить, что в последние годы активно развиваются следующие направления СВС:

- технология СВС-порошков (в производстве абразивных и керамических материалов, металлических лигатур, твердых сплавов, при нанесении различных защитных покрытий и т.п.);
- СВС-технология огнеупорных материалов и сложных оксидов (огнеупоров и покрытий из них для защиты деталей металлургического оборудования и оксидов для выращивания монокристаллов для нужд электронной техники);
- СВС-металлургия (литье и плавка);



- производство и применение ферросплавов, азотированных методом СВС
- СВС-сварка (для получения неразъемных изделий);
- газотранспортные СВС-покрытия (для получения покрытий из нитридов, боридов, силицидов металлов, интерметаллидов);
- СВС-катализаторов и носителей катализаторов;
- СВС-пигментов.

Естественное дальнейшее развитие СВС связано с получением ценных веществ и материалов непосредственно из минерально-сырьевых ресурсов, а также применение в качестве сырья для СВС-технологии отходов металлургической и горнодобывающей промышленности.

Это требует постановки нового комплекса исследований в области:

- физико-химического анализа – диагностики и идентификации сырья и промышленных отходов;
- структурной макродиагностики процессов, происходящих при распространении тепловых волн и гетерогенных конденсированных средах;
- химической физики, теплофизики, физико-механики продуктов СВС;
- моделирование структурной макрокинетики.

Почти все особенности горения связаны с сильной экзотермичностью процесса. Она обуславливает высокие температуры реакции, возникающие исключительно в результате саморазогрева. Для осуществления горения необходимо затратить ничтожно малое количество энергии на инициирование процессов – сам процесс идет полностью за счет внутренних энергетических возможностей системы. Отсутствие затрат электроэнергии – важный технологический показатель процесса горения. Простота и надежность оборудования связаны с тем, что отсутствует необходимость вводить энергию извне.



6.2.1. О механизме и макрокинетике реакций при горении СВС-систем

Основной целью процесса СВС является получение материалов и изделий с заданными свойствами. Этим определяется значение исследований по выяснению их механизма и тем больше интерес, которого они заслуживают. С точки зрения химической кинетики изучение механизма означает выявление стадий процесса, а также промежуточных продуктов.

Исследование механизма СВС проводится в трех направлениях:

1) изучение закономерностей и условий распространения волны синтеза, определение физических показателей процесса, исследование устойчивости стационарных режимов распространения волны и условий возникновения нестационарной (автоколебательной) волновой картины, выяснение теплопередачи, уровень теплопотерь, скорость фильтрации и др.

2) физико-химические исследования, устанавливающие связь скорости и полноты осуществления СВС, изучение механизма формирования фазы и структурообразования (развитие превращений не только во времени, но и в пространстве)

3) исследование механизма химической реакции в волне синтеза.

Такие исследования чрезвычайно затруднены. Во-первых, ввиду скоротечности всех явлений, а также высоких температур, при которых они протекают. Во-вторых, из-за ограниченности методических возможностей.

Существуют стационарный и нестационарный, автоколебательный, спиновый режимы горения; на скорость стационарного режима влияют дисперсность, соотношение реагентов, начальная T_0 и др.

Химический механизм превращения веществ сложен, процесс образования конечных продуктов состоит из ряда последовательных и параллельных стадий, при этом устойчивые промежуточные продукты могут быть выделены с помощью закалки.



6.2.2. Термодинамика СВС

Горение в изолированной адиабатической системе характеризуется тем, что энтальпия исходной смеси при начальной температуре T_0 равна энтальпии конечных продуктов при температуре горения $T_{ад}$. Это обстоятельство дает возможность термодинамического расчета состава продуктов и температуры горения:

$$\sum_{i=1}^n [H(T_{ад}) - H(T_0)]_i = Q.$$

Если в процессе СВС образуется один единственный продукт, расчет сводится к определению только температуры горения. Выражение для расчета $T_{ад}$ имеет вид:

$$\int_{T_0}^{T_{ад}} C(T) dT = Q - \sum_{i=1}^n \mu_{\Phi} H_{\Phi} \quad (1)$$

$\mu_i = 0$ при $T_{ад} < T_{\Phi}$; $\mu_{\Phi} = 1$ при $T_{ад} > T_{\Phi}$

C – теплоемкость продукта,

Q – теплота образования продукта (при T_0);

T_{Φ} и H_{Φ} – соответственно температура и теплота фазового перехода в продукте,

μ_{Φ} – доля более высокотемпературной фазы в продукте при $T_{ад} = T_{\Phi}$; n – число фазовых переходов.

Значения $C(T)$ и Q находят из справочных данных. Используя выражения для средней теплоемкости и теплового эффекта процесса

$$\bar{C} = \frac{1}{T_{ад} - T_0} \int_{T_0}^{T_{ад}} C(T) dT; \quad Q_{np} = Q - \sum_{i=1}^n \mu_{\Phi} H_{\Phi} \quad (2)$$



во (2) вместо $\int_{T_0}^{T_{ad}} C(T) dT$ подставляем $Q_{пр}$:

$$T_{ад} = T_0 + Q_{пр}/C \quad (3)$$

$$\text{При } T_{ад} = T_{ф} \quad \mu_{ф} = [Q - \bar{C}(T_{ф} - T_0)]/H_{ф}. \quad (4)$$

Эти простые выражения объясняют многие экспериментальные факты, связанные с влиянием на T_r начальной температуры, образуя, соотношения реагентов, разбавление шихты продуктом, в частности, наличие ступеней на кривых $T_r(T_0)$.

Данный подход нашел широкое применение для оценки температуры процессов СВС из элементов. Общий подход рассматривает химические и фазовые равновесия в многокомпонентных продуктах горения, позволяющий рассматривать не только температуру, но и состав продуктов.

На основании расчетов выявлено большое число высокотемпературных процессов СВС, в которых $T_{ад} > 3000$ К. Расчетные значения часто превышают экспериментальные на 200–400 К вследствие того, что в экспериментах не обеспечены адиабатические температуры. $T_{ад} < T_{пл}$. Например, $Ti+Al$, $Fe + Ti$, то СВС при $T_0 = 298$ К мало вероятен, для осуществления СВС необходимо повысить начальную температуру:

$$T_{ад} = T_{пл}; \text{ Ni+Al; Co+Al – в обычных условиях } T_{ад} > T_{пл}.$$

Стационарное адиабатическое распространение плоской волны может быть описано с помощью системы уравнений:

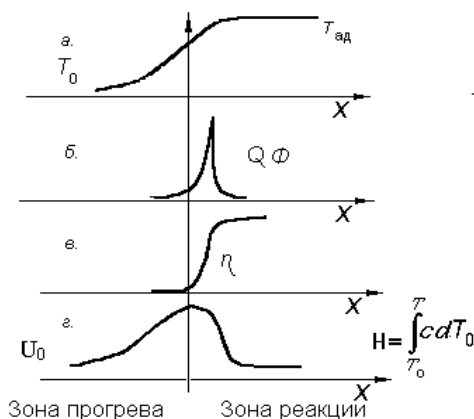
$$\lambda \frac{d^2 T}{dX^2} - C_p U \frac{dT}{dX} + Q_p \Phi(T, \eta) = 0 \quad (5)$$

$$-U \frac{d\eta}{dx} + \Phi(T, \eta) = 0 \quad (6)$$

с условиями $x = -\infty, \quad T = T_0, \quad \eta = 0, \quad x = +\infty, \quad T = T_{ад}, \quad n = \eta\rho$.



Из решения уравнения (5), (6) вытекает типичная структура волны:



Скорость тепловыделения достигает максимума при температурах, близких к $T_{ад}$; реакции намного меньше ($Q\phi$) прогретого слоя, температурный профиль шире концентрационного, полная энтальпия в волне выше, чем в исходных веществах, и достигает максимума в конце прогрева.

6.2.3. СВС-технологии получения материалов

Технология основана на сжигании шихты в специальных реакторах емкостью до 30 л. СВС-продукт, получаемый в таких условиях, представляет собой бесформенную массу – спек или слиток, имеющий практическое значение. Данный технологический прием позволяет получать широкую гамму простых и сложных пористых изделий, в том числе фильтров, поршней, пар трения электроконтактов, катализаторов из интерметаллидов.

Наибольшее распространение получила СВС-технология порошков. Общая технологическая схема получения порошков СВС-продуктов включает в себя следующие операции: подго-



товка шихты (рассев, измельчение, сушка компонентов, смешение); заполнение реактора шихтой и газами; непосредственно синтез после кратковременного теплового инициирования; последующий передел продуктов синтеза (измельчение, кислотное обогащение, рассев, сушка).

По данной технологии в Институте Структурной Макрокинеки и Проблем Материаловедения РАН налажено производство различных порошков: β - Si_3N_4 , α - Si_3N_4 , TiC , TiB_2 , TiN , TiC_xN_y , SiC , B_4C , AlN , SiAlO_xN_y и другие.

СВС-спекание. Одна из перспективных задач – организация спекания образующегося в ходе СВС твердого продукта с целью получения изделий заданной формы и размеров.

Традиционные способы спекания керамических изделий (горячее прессование, газостатическое горячее прессование) отличаются высокими материальными и энергетическими затратами.

Большой интерес представляет получение керамических материалов и изделий прямым синтезом металла или неметалла с газом в режиме горения, минуя стадию предварительного приготовления керамических порошков и последующего уплотнения до заданной формы и размеров. Такой вариант реализуется в специальных СВС-газостатах, позволяющих проводить синтез конечных продуктов и одновременное формирование изделий при давлениях активного газа до 8000 атм. и температурах 1000 – 3000 °С, развивающихся за счет тепла экзотермической реакции.

Основными технологическими параметрами являются давление газа-реагента и степень разбавления шихты конечными продуктами. Эти параметры позволяют обеспечить режим послонного фильтрационного горения и требуемую пористость материала. Пористость может варьироваться в широких пределах: 10 – 50%.

Примерами газостатической СВС-технологии являются:

- получение материалов из бескислородной керамики на основе нитрида кремния β - Si_3N_4 , высокожаропрочной керамики Si_3N_4 - SiC ;



- производство изоляционных втулок из BN для печей направленной кристаллизации, лопаток турбин из Si_3N_4 -TiN-TiC, металлопроводов из керамики на основе TiB_2 -AlN для разлива сталей и шлаков.

К направлению СВС-спекания относится технология производства огнеупорных СВС-материалов и оксидов.

Выбор состава исходной шихты осуществляется исходя из требований, предъявляемых к огнеупорам (огнеупорность, термостойкость), и требований достаточной экзотермичности шихты, небольшой усадки и малой потери массы во время горения. Огнеупорные изделия готовят из смеси хромата щелочноземельного металла (MgCrO_4 , CaCrO_4 , BaCrO_4), металла-восстановителя (Al, Mg) и огнеупорного оксида (Al_2O_3 , MgO, CaO). Смесь формируют, размещают в специальные формы и инициируют реакцию горения на воздухе.

Так получают огнеупорные кирпичи пористостью 30-40% и огнеупорностью до 1900°C . Достижением данного направления явилась возможность нанесения огнеупорных покрытий на поверхности сложного профиля, а также разработка технологий получения пористых плит из композиционных материалов (по реакции типа $\text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}_2 + \text{Al}$) и сложных оксидов для электронной техники – титанаты, цирконаты, ниобаты, ферриты и т. д.

Сущность технологии производства огнеупорных защитных покрытий заключается в приготовлении смеси, ее увлажнении раствором связки (обычно используются водные растворы минеральных солей), нанесении увлажненной массы на защищаемую поверхность, сушку и инициирование процесса горения в смеси. Выбор связки предопределяет режимы сушки, характеристики формовки и свойства (прочность, пористость) конечных изделий.

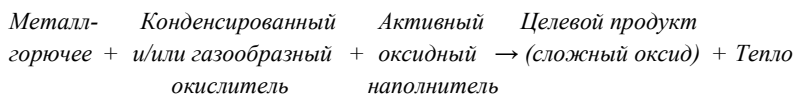
Анализ существующих способов получения соединений для электроники методом СВС показал, что в основном осуществлены два типа реакций.

Реакции первого типа – это реакции с участием пероксидов, являющихся источником активного кислорода, необходимого для горения исходной смеси.



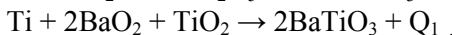
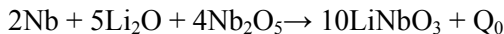
Реакции второго типа – это реакции, протекание которых возможно только при подаче внешнего кислорода. К таким реакциям относятся: получение гранатов, алюминатов, ванадатов и т. д. путем горения исходных смесей в среде газообразного кислорода.

Схему химического синтеза можно представить в виде следующей обобщенной реакции:

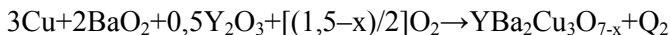


Например:

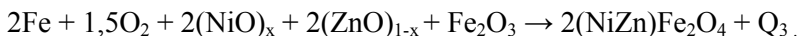
1) Синтез ниобата лития и титаната бария:



2) Синтез высокотемпературных сверхпроводников:



3) Синтез никель-цинкового феррита:

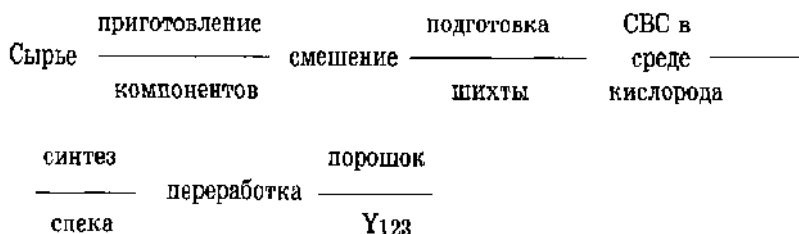


Первые две реакции протекают в режиме горения благодаря низкой температуре диссоциации пероксидов лития и бария.

Технология синтеза ниобатов, танталатов, титанатов имеет высокую производительность и простое аппаратное оформление, поскольку синтез ведется в открытых емкостях на воздухе. Указанные сложные оксиды применяются в электронной технике в основном в качестве монокристаллов.

Технологическая схема синтеза в режиме горения высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) представляет собой совокупность следующих операций:





Основными достоинствами СВС-технологии ВТСП являются: высокая производительность (до 20 кг материала за один синтез); отсутствие энергозатрат и сложного оборудования; удовлетворительное качество порошков.

Синтез проводится при температурах 800 – 950° С в течение нескольких минут. Основными параметрами, влияющими на скорость, температуру горения и на свойства конечных продуктов, являются давление кислорода, плотность шихты, однородность смешения, дисперсность реагентов, в особенности меди, диаметр брикета.

Силовое СВС-компактирование. Для получения беспористых изделий был разработан комплекс приемов, в которых разогретый волной горения СВС-продукт подвергается уплотнению путем обработки давлением.

Способ силового СВС-компактирования представляет большой интерес для создания уникальных материалов, в особенности безвольфрамовых твердых сплавов с метастабильной структурой. Разработан ряд новых составов в широком диапазоне физико-механических свойств. СВС-сплавы имеют высокую чистоту по примесям, совершенную монокристалличность зерен. Эти сплавы получили название СТИМ – синтетические твердые инструментальные материалы.

Достоинством указанного способа является простота проведения процесса. Принципиальные схемы проведения процесса СВС-прессования приведены на рис. 6.7. После приложения к продуктам горения внешнего давления прессования происходит



уплотнение (усадка). Механизм уплотнения продуктов синтеза принципиально определяется составом конечных продуктов. Очевидно, что наибольшее уплотнение происходит в случае прессования продуктов, содержащих жидкий расплав одного из компонентов (связки). Наличие связки значительно ускоряет скольжение карбидных зерен, а жидкая связка выполняет роль смазки. Если продукт синтеза находится в твердом агрегатном состоянии (как в случае $\text{Ta} + \text{C} \rightarrow \text{TaC}$), то уплотнение возможно только за счет скольжения карбидных зерен и диффузионного залечивания пор. Наконец, при компактировании продукта взаимодействия титана и углерода ($\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$) уплотнение осуществляется в несколько стадий:

1. Скольжение зерен.
2. Пластическая деформация зерен.
3. Диффузионное залечивание пор.

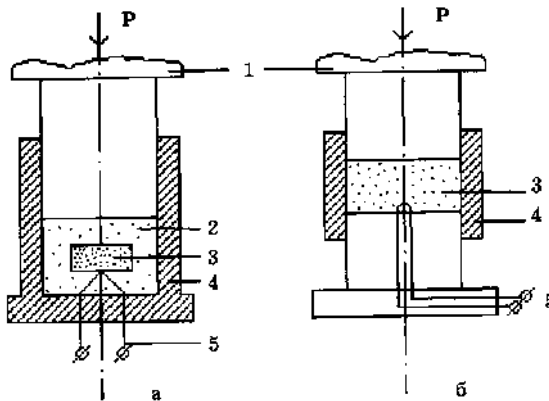


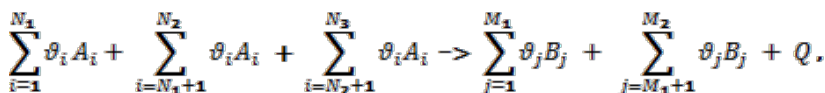
Рис. 6.7. Принципиальные схемы проведения процесса СВС-прессования
а — для тонких заготовок, *б* — для крупногабаритных заготовок;
1 — пуансон, *2* — теплоизолятор, *3* — шихта СВС, *4* — пресс-форма,
5 — иницирующее устройство.

Технология СВС-прессования используется для получения твердосплавных изделий — валков, фильер, прессоснастки, режу-

щих пластин, мишеней для магнетронного и катодного распыления, электродов для электроискрового легирования и др.

СВС-металлургия. Широкий круг смесей оксидов металлов с восстановителем и неметаллом способен гореть. Продуктами их горения являются карбиды, бориды, силициды, нитриды, простые и композиционные оксиды, твердые сплавы, керметы. Для смесей, у которых тепловой эффект > 1000 кал/г, температура горения превышает температуру плавления продуктов горения, и поэтому после кристаллизации они получаются в литом виде.

Химическую схему получения литых тугоплавких соединений и твердых сплавов можно представить в виде:



где $(i + 1) \div N_1$ – исходные оксиды (CrO_3 , TiO_2 , Ni_2O_3 , MoO_3 , FeO);

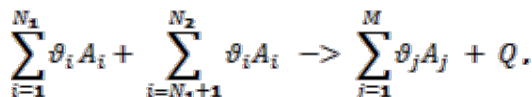
$i = (N_1 + 1) \div N_2$ – металлы-восстановители (Al , Mg ,....);

$i = (N_2 + 1) \div N_3$ – неметаллы (C , B , Si , N_2 , SiO_2 , B_2O_3 ,....);

$j = 1 \div M_1$ – карбиды, бориды, силициды, нитриды Cr , Ti , Ni , Mo ..., твердые сплавы и т.д.;

$j = (M_1 + 1) \div M_2$ – оксиды металлов-восстановителей (Al_2O_3 , MgO ,....) и другие конденсированные и газообразные продукты горения.

Химическая схема получения литых композиционных оксидов имеет вид:

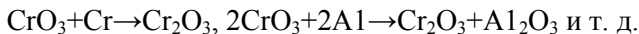


где $i = 1 \div N_1$ – исходные оксиды;

$i = (N_1 + 1) \div N_2$ – металлы-восстановители (Al , Mg , Ti ,....);

$j = 1 \div M$ – низшие оксиды и оксиды металлов-восстановителей. Например:





Технологическая схема подготовки, проведения экспериментов на опытно-промышленных установках и наработки для испытаний для всех вариантов синтеза одинакова и включает сушку компонентов, дозирование, смешение, засыпку в форму, синтез в реакторе (стационарном или центробежном), разборку формы и извлечение литого материала или изделия. При необходимости проводят механическую обработку слитков и изделий.

СВС-сварка. Основной задачей является прочное неразъемное соединение тугоплавких деталей из разнородных или однородных материалов с помощью процессов и продуктов СВС. СВС является источником высокой температуры, а продукт СВС является сварочным материалом.

Обычно для осуществления сварки СВС-процесс проводится в зазоре между свариваемыми деталями так, чтобы образовался высокотемпературный расплав. Для увеличения мощности тепловыделения через шихту обычно пропускают электрический ток и осуществляют электротепловой взрыв.

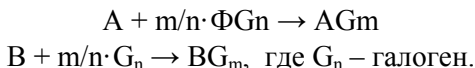
Хороший контакт продуктов горения с деталями обеспечивается поджатием деталей небольшими усилиями.

Основное достоинство СВС-сварки – способность осуществлять неразъемное соединение трудносвариваемых материалов, таких как графит, титан, сталь, вольфрам, молибден и др. Прочность шва находится на уровне прочности свариваемых материалов.

Технология газотранспортных СВС-покрытий. Для реализации технологии в СВС-шихту вводятся газотранспортные добавки (например, йод) и покрываемые детали. В процессе горения осуществляется газотранспортный перенос реагентов к поверхности, на которой происходит химическая реакция (такая же, как и в основной массе вещества) с образованием целевого СВС-продукта в виде покрытия.



За счет основной твердофазной реакции СВС между элементами А и В распространяется фронт горения со скоростью U_r по порошковой смеси. При этом в зоне прогрева волны горения могут протекать реакции типа:



При низких температурах образуются газообразные соединения, а при высоких – эти соединения распадаются. Газообразные соединения вначале осаждаются на поверхности изделия, а образование исходного покрытия $A_x B_y$ происходит при высоких температурах. При этом длина диффузионного пути летучего галогенида одного порядка с шириной зоны прогрева составляет $\sim 0,1$ мм.

Совмещая различные носители, регулируя состав шихты и стадийность ее реагирования, можно в одном процессе получить сложные многокомпонентные покрытия (бориды, силициды, интерметаллиды и другие) толщиной 5-150 мкм.

В настоящее время реализованы два способа нанесения покрытий в режиме горения: реакторный и открытый. Каждый из них имеет свои достоинства. Реактор используется для подачи к смеси инертного газа, предотвращающего от окисления покрытие. В открытом способе используются системы, которые не требуют инертной среды и могут быть реализованы на воздухе. К ним относятся, в первую очередь, алюмино-магнетермические системы.

При реализации газотранспортных СВС-покрытий используется различное сырье. Условно его можно разбить на три класса:

1. Элементы в виде смеси металлов и металла с неметаллом (Ni+Al, Ti+Al, Ti+B, Zr+Si).
2. Оксидные системы (Cr_2O_3 +Al, B_2O_3 +Al).
3. Руды и отходы производства.

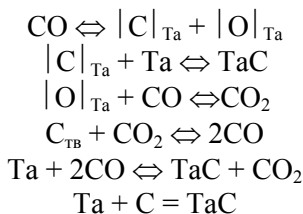


6.2.4. Исследование закономерностей горения смеси тантала с углеродом

Исследование закономерностей горения смеси тантала с углеродом имеет большое практическое значение. Система Та-С относится к классу «безгазовых» систем, горящих по твердофазному механизму. Режим горения – автоколебательный. В результате реакции горения образуются монокарбид ТаС и полукарбид Та₂С, имеющие самые высокие температуры плавления (Т плавления ТаС – 4270 К, Та₂С – 3770 К). Такие реакции применяются в твердосплавной промышленности и при создании жаростойких конструкционных материалов.

Исследовалось влияние давления инертного газа Р, диаметра, размеров частиц исходных материалов, Т₀ и других факторов на скорость, режим горения и степень недогорания (ε). Изготавливались цилиндрические образцы диаметром от 8 до 20 мм. Порошок размером частиц 2 мкм, сажа – 0,1 мкм. Давление от 0,1 до 100 атм. Продукты горения исследовались с помощью химического и рентгенофазового анализа. Частота колебаний ν измерялась по фоторегистрограммам, толщина чешуек измерялась микрометром.

Одна из интересных особенностей систем, горящих по такому механизму – независимость скорости горения от давления инертного газа. Однако, как показали эксперименты, скорость горения смесей Та + С и 2Та + С возрастает с повышением давления аргона и только начиная с некоторого значения «насыщается». При взаимодействии сажи с оксидными пламенами на поверхности металла можно предположить такую схему:



Для устранения влияния газов на протекание процесса горения исходные образцы (из смеси $2\text{Ta} + \text{C}$) сжимались с торцов. В этих условиях скорость не зависела от давления, ее абсолютная величина значительно возрастала. Частота колебаний усилилась настолько, что определение ее по фоторегистрограммам не представлялось возможным: образец спекался и не расслаивался на отдельные чешуйки. Газы, отобранные после сжигания смесей подвергались спектральному анализу, который показал наличие H_2 , CO , CO_2 , N_2 и др.

Степень недогорания падает с ростом давления, вследствие уменьшения теплотеря с ростом скорости горения.

6.3. Кинетика горения водорода

Соединение водорода с кислородом при малых давлениях может происходить при самых разнообразных внешних проявлениях. Иногда это обычное горение в волне реакции, сопровождающееся слабым свечением и большим выделением тепла. Иногда это типичный взрыв с ударными волнами и сильным звуковым эффектом. Иногда наблюдается очень медленная реакция окисления.

Форма проявления этой реакции зависит от внешних условий. Известен, например, такой эффективный эксперимент. Стехиометрическую смесь водорода и кислорода при атмосферном давлении помещают в стеклянный сосуд и, поддерживая постоянную температуру $440\text{--}500^\circ\text{C}$, постепенно уменьшают давление. Вначале смесь практически стабильна, но при давлении $10\text{--}50\text{ мм рт. ст.}$ происходит внезапный и резкий взрыв. То же самое наблюдается при повышении давления от долей миллиметра до $1\text{--}2\text{ мм рт. ст.}$

Как будет показано ниже, изменение характера реакции объясняется изменением ее механизма. Оказалось, что такая, казалось бы, простая реакция, как соединение водорода с кислородом, является цепной и идет с участием многих промежуточных веществ.

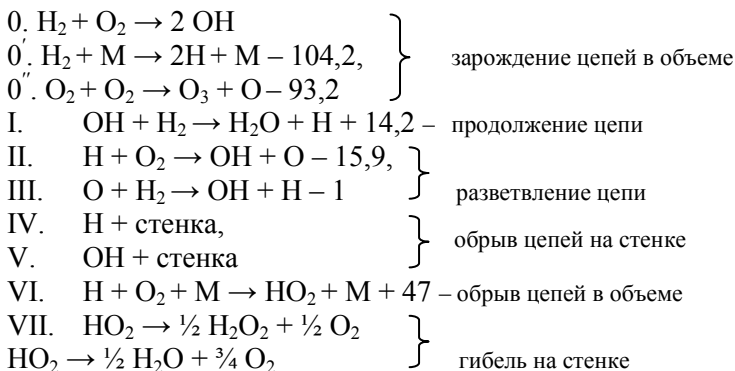


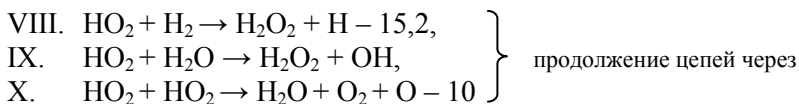
В настоящее время механизм реакции при давлении, меньшем атмосферного, изучен весьма подробно. Большим вкладом в решение этой проблемы является работы советских ученых и других. По выражению

В.Н. Кондратьева, эта реакция может рассматриваться как модельная в том смысле, что многие ее особенности встречаются в реакциях окисления углеводородов и других веществ. На этой реакции, как на своеобразном эталоне, апробируется все основные положения теории цепных реакций.

На основе этих реакций можно количественно объяснить большинство экспериментальных результатов, наблюдаемых при горении водорода при малом давлении, включая такие, как порядок концентрации отдельных частиц (Н, ОН и др.), пределы воспламенения по давлению и температуре, влияние материала стенок и формы сосуда и многие другие.

Гетерогенные процессы на стенке (IV, V, VII и VIII) имеют решающее значение при очень малых давлениях, когда сильно облегчается диффузия активных центров из объема к стенке. Различают диффузионный и кинетический режимы гетерогенных процессов. В первом случае лимитирующим фактором является скорость диффузии рассматриваемой частицы к стенке. Предполагается, что каждая частица, продиффундировавшая к стенке, сразу же адсорбируется или вступает в реакцию с ранее адсорбированной частицей. При этом концентрация частиц у стенки очень мала.





При кинетическом режиме лимитирующим фактором является скорость адсорбции. В этом случае частица испытывает многократные соударения со стенкой, прежде, чем «прилипнет» к ней. Концентрация частиц у стенки близка к концентрации n в объеме.

Кинетический режим определяется условием:

$$\frac{\varepsilon d}{l_M} < 1, \quad (1),$$

где d – диаметр реакционного сосуда, l_M – длина свободного пробега данной частицы М, ε – вероятность адсорбции частицы при ударе о стенку. При $T = 700\text{--}800\text{ К}$ ε меняется в широких пределах: от 1 (платина, графит для Н, стенка, промытая КСl и др. для HO_2) до 10^{-5} (свежепроплавленное стекло для Н и HO_2). Вообще ε зависит от T экспоненциально [например, для атомов водорода $\varepsilon \approx \varepsilon_0 \exp(-\frac{8000}{RT})$]. В этом случае

$$k_4 = B \frac{\varepsilon u}{d} \text{ сек}^{-1},$$

где B – постоянный множитель, равный 1 для цилиндрического сосуда и $2/3$ для сферического, u – средняя тепловая скорость активного центра. Для диффузионного режима должно соблюдаться условие $\varepsilon d/l_M > 1$. Тогда

$$k_4 = A \frac{D}{d^2},$$



где D [$\text{см}^2/\text{сек}$] – коэффициент диффузии, $A = 23$ для цилиндрических сосудов и 39 для сферических.

Если известно k_4 , то скорость гибели частицы на стенке вычисляется по уравнению первого порядка:

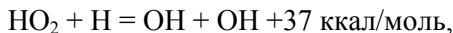
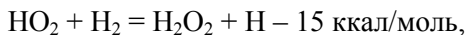
$$W = k_4 n \frac{\text{молекула}}{\text{см}^3 \cdot \text{сек}} \bullet$$

При еще большем повышении давления меняется механизм гибели активных частиц: тройные столкновения



HO_2 – инертно в химическом отношении, успевает продиффундировать к стенкам сосуда раньше, чем он вступит в реакцию. Реакцию (2) можно рассматривать как реакцию обрыва цепи. Гибель HO_2 зависит существенно от материала стенки. С увеличением давления частота тройных столкновений возрастает быстрее, чем частота двойных соударений, и скорость гибели радикалов при некотором давлении превышает скорость их образования.

При дальнейшем увеличении давления диффузия затрудняется и радикал HO_2 , еще не достигая стенок сосуда, вступает в химическую реакцию:



В двух последних реакциях выделяется значительное количество тепла, также приводящее к увеличению скорости реакции, что в свою очередь вызывает еще больший разогрев смеси. При превышении тепловыделения над скоростью охлаждения произойдет тепловой взрыв, который обуславливает третий предел.



Таковы основные представления, касающиеся реакции окисления H_2 , которую можно считать модельной реакцией для изучения особенностей цепных реакций.

6.4. Сажеобразование при горении углеводородов

Актуальность исследования сажеобразования связана с:

- тем, что сажа является целевым продуктом;
- экологическими аспектами процесса;
- выделением смога, изменением видимости, работой двигателей из-за отложения сажи на стенках камеры сгорания.

При горении температура, при которой образуются сажевые частицы, составляет $1500-2500^\circ C$ и ниже. Время образования сажевых частиц t – миллисекунды.

Образуемые сажевые частицы характеризуются следующими величинами:

- объем сажевой частицы $\Phi \text{ см}^3 \text{сажи} / \text{см}^3$;
- число сажевых частиц $N (\text{см}^{-3})$;
- размер частиц d .

Форма сажевых частиц – шаровидная или близкая к ней.

$d \approx 200-300 \text{ \AA} \sim 1 \text{ млн атомов C}$. Агрегация происходит через прямые или боковые цепи.

Изучение физико-химических свойств сажи и процессов, происходящих в пламени при сажеобразовании, является объектом многочисленных исследований на протяжении более 100 лет [1-3] и не теряет своего значения и актуальности по настоящее время. Это определяется следующими причинами: во-первых, сажа – промышленный продукт, который производится в мировом масштабе в количестве 10^7 тонн в год. Черная сажа (технический углерод) используется в качестве наполнителя для эластомеров (90% технического углерода расходуется в этих целях, из них $2/3$ – в производстве шин) и, кроме того, широко применяется в копировальных аппаратах и лазерных принтерах; во-вторых, сажа является канцерогенным загрязнителем окружающей среды при сжигании углеводо-



родного топлива в энергетических установках. Например, дизельные двигатели (с прямым впрыском) $\approx 10\text{-}20\%$ введенного топлива вначале превращают в сажу [2]. Параллельно с сажеобразованием в процессе горения образуются фуллерены и нанотрубки, механизм образования которых конкурирует с механизмом сажеобразования [4]. Знание условий и механизмов формирования сажи, фуллеренов, графенов, нанотрубок в пламени позволяет, меняя условия горения, смещать процессы в сторону преимущественного образования частиц сажи, фуллеренов, графенов или нанотрубок.

Природа сажи остается предметом интенсивных исследований как для физики и химии различных форм твердого углерода, так и для объяснения ряда фундаментальных явлений, имеющих место в конденсированных средах с различным масштабом структурного упорядочения. Изучение структуры сажистых пламен дает ценную информацию о химических и физических процессах, происходящих до и во время сажеобразования.

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по процессам сажеобразования и предложены различные феноменологические модели [6,7]. Несмотря на это, все еще остается много неясностей в механизме сажеобразования. Даже в простых случаях, например, гомогенного пиролиза углеводородов, нет полного понимания процесса, поскольку он связан с большим количеством быстропротекающих параллельных реакций, ведущих к образованию новой твердой фазы – частиц сажи (например, время конверсии метана с молекулярной массой 16 а.е.м. в частицы сажи с молекулярной массой более 10^6 а.е.м. составляет $10^{-4} - 10^{-2}$ с).

Для понимания сложных процессов сажеобразования нужны адекватные модели, для тестирования которых требуются измерения таких параметров, как концентрация частиц, их распределение по размерам, объемная доля [8]. При этом важно, чтобы перечисленные величины измерялись *in situ* невозмущающими методами. Для указанных целей лучше всего подходят оптические, особенно лазерные, диагностические методы.



Они не только являются практически невозмущающими, но и обладают высокой пространственной и временной разрешающей способностью, что особенно полезно при исследовании образования и окисления сажи в турбулентных пламенах.

Являясь важным технологическим сырьем, сажа производится в промышленных масштабах различными способами [9]. Для получения сажи, в основном, используется метод термического разложения при сжигании с недостатком кислорода жидких и газообразных углеводородов при температурах $\sim 1500^\circ\text{C}$ с последующим быстрым охлаждением продуктов разложения. Такая сажа состоит из отдельных замкнутых частиц, где первичными являются шаровые глобулы диаметром от 9 до 600 нм, которые способны химически связываться друг с другом и образовывать вторичную структуру, объединяясь в агрегаты типа линейных ветвящихся цепочек, спиралей, гроздей, так называемые *фрактальные кластеры*. Величина частиц сажи, удельная поверхность и степень структурированности (т.е. разветвленность сажевых цепочек) зависят от условий ее образования [10,11]. Форма частиц большинства видов сажи близка к сферической. Однако микрокристаллиты в сажевой частице расположены неупорядоченно, и выходят на поверхность под различными углами, вследствие чего поверхность сажи весьма неоднородна. На ней могут находиться свободные валентные связи атомов углерода, боковые цепи насыщенных и ненасыщенных углеводородов и соединения, содержащие кислород и серу.

Исследования сажеобразования проводились в различных условиях: пламенах (предварительно перемешанных и диффузионных) при горении в дизельных двигателях, высокотемпературных реакторах, ударных трубах.

6.4.1. Феноменология сажеобразования

Вид топлива, температура горения, давление в системе, соотношение горючего и окислителя являются определяющими при сажеобразовании. По законам термодинамики в предварительно перемешанной топливно-воздушной системе при



нормальной температуре пламени твердый углерод должен появиться при соотношении горючего к окислителю (отношение атомов углерода к кислороду) $C/O \approx 1,0$ [6], что не всегда соблюдается. Образование сажи начинается, за исключением процесса детонации, при отношениях C/O , которые явно меньше единицы и зависят от вида топлива и температуры [6,7]. Установлено, что большинство пламен в бунзеновской горелке, за исключением пламени C_2H_2 – воздух, выделяет сажу на вершине конуса. Различные значения порога сажеобразования $(C/O)_{cr}$ в горелках двух типов (бунзеновская горелка и горелка плоского пламени) обусловлены различием процессов образования полиячеистого пламени и различием температур (табл. 6.2). Результаты показывают, что сажеобразование контролируется кинетикой и происходит в пламенах при окислении. При этом не наблюдается различия в составе послепламенных газов при горении смеси при отношении C/O немного ниже пороговых значений сажеобразования и смеси с отношением $C/O > (C/O)_{cr}$. Следовательно, главные процессы сажеобразования в пламенах происходят в основной реакционной зоне, где конкурируют процессы окисления и образования достаточных концентраций высших углеводородов.

Таблица 6.2

Порог сажеобразования $(C/O)_{cr}$ для перемешанных пламен
($p = 1$ бар, $t = 293$ К) [6]

	$(C/O)_{cr}$	
	Бунзеновская горелка	Плоское пламя
C_2H_6 – воздух	0.48	0.47
C_3H_8 – воздух	0.47	0.531 ^{*)}
C_3H_8 – O_2	–	0.671 ^{*)}
C_2H_4 – воздух	0.6	0.62
C_2H_4 – O_2	–	0.7
C_4H_8 – воздух	0.48	–
C_6H_6 – воздух	0.57	0.621 ^{*)}
Метилнафталин – воздух	0.42	–
C_2H_2 – воздух	–	0.83

^{*)}Полиячеистые пламена



Пороги сажеобразования зависят от температуры и давления [12]. При этом установлено, что существует не один, а два порога для отношения C/O при двух различных температурах. Минимум отношения $(C/O)_{cr}$ смещается с увеличением давления в направлении стехиометрической смеси ($C/O = 0.33$ для смеси C_2H_4 – воздух). В более низкотемпературной области наблюдаются рост значений $(C/O)_{cr}$ с уменьшением температуры. Ниже температуры 1350 – 1400 К в сгоревшем газе присутствует вещество с высокой молекулярной массой, но при такой низкой температуре он не может трансформироваться в сажу за время контакта $t < 0,1$ с. Для указанного вещества отношение H/C примерно равно единице, но его составляющие не идентифицированы. Необходимо заметить, что эта низкая «пороговая температура» подобна наблюдаемой на центральной линии ламинарных диффузионных пламен в начале появления сажи. С увеличением избытка углерода сверх соответствующих порогов сажеобразования наблюдается значительный рост доли конечного объема сажи и растет эффективность его перехода в сажу для различных топлив.

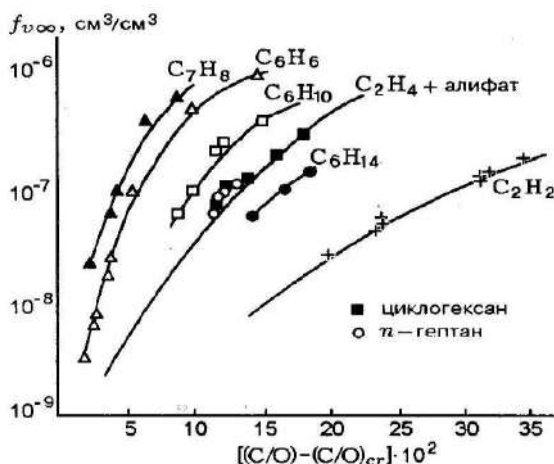


Рис. 6.8. Конечная объемная доля сажи в зависимости от избытка углерода для топливно-воздушных пламен, полученных на плоских горелках при нормальном давлении [12]. $f_v^\infty, cm^3/cm^3$



При движении от порога сажеобразования, где концентрация массы сажи около 10^{-9} г/см³, в направлении высоких значений C/O наблюдается сильный рост доли конечного объема сажи f_v^∞ относительно объема газа пламени. Зависимости на рисунке 6.8 на качественном уровне показывают, как эффективно избыток углерода сверх соответствующих порогов сажеобразования конвертируется в сажу для различных топлив [12].

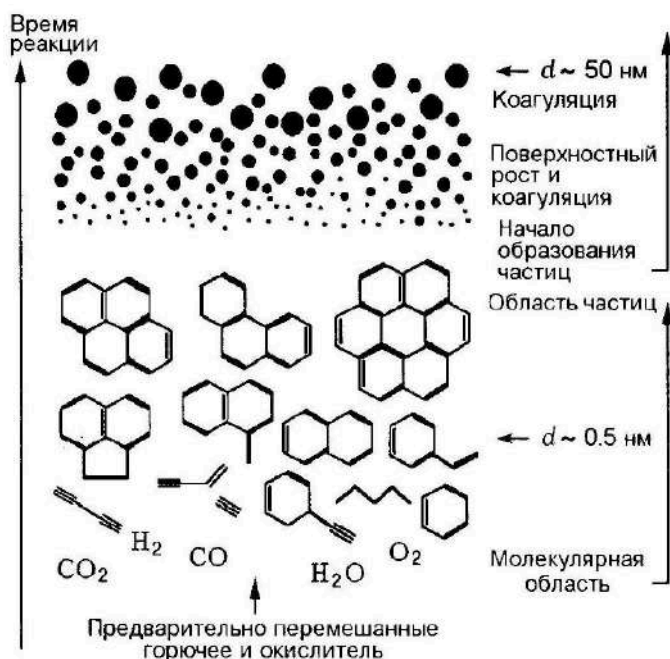


Рис. 6.9. Схематическое изображение процесса сажеобразования в гомогенных системах или в пламенах предварительно перемешанной смеси [13]

Наглядная информация о конверсии углеводородных топлив в полициклические ароматические углеводороды (ПЦАУ) и сажу при горении представлена на общей схеме сажеобразования, разработанной Бокхорном (H. Bockhorn) в 1994 г. [13]. Обычно ПЦАУ образуются в условиях богатой смеси и могут обладать



канцерогенными свойствами (как, например, бензпирен). В настоящее время принято считать, что они являются основными предшественниками (зародышами) образующихся частиц сажи с молекулярной массой 500-2000 а.е.м. Затем частицы растут за счет поверхностного роста в реакциях со многими молекулами ацетилена и коагуляции.

6.4.2. Холоднопламенное сажеобразование при горении углеводородов и структура фронта пламени

Область холодных пламен, как известно [14], охватывает температурный режим от 500-800 К для длинноцепочных углеводородов и до 800-1200 К – для метана. На верхней температурной границе холодных пламен часто наблюдается сажеобразование, но в связи с трудностью изучения таких пламен, меняя экспериментальные условия, можно всегда выйти из режима сажеобразования. Вместе с тем сажеобразование никогда не рассматривалось как переходное явление между холодным и горячим пламенами, а само низкотемпературное сажеобразование детально не исследовалось.

В процессах горения обычно рассматривается высоко-температурное сажеобразование, когда происходит полное превращение топлива в сажу. Представляет интерес ранее низкотемпературное сажеобразование, когда в продуктах наблюдается ПЦАУ и сажа.

В [15] при изучении холоднопламенного окисления пропанкислородной смеси в соотношении 1:1, начиная с 720 К до 800 К, наблюдался осцилляционный режим окисления, сопровождавшийся сажевыделением. Из сравнения продуктов окисления (табл. 2) можно предположить определенную связь сажевыделения с повышением концентрации этилена и оксида углерода, а также возможное изменение механизма превращения при незначительном повышении температуры реактора.



Таблица 6.3

Зависимость концентрации продуктов окисления пропана
от температуры второй секции реактора ($P=40$ кПа, $T_1=300$ К, $t=10$ с)

T, К	C_3H_8	C_3H_6O	C_3H_4	C_2H_4O	CH_3O	CH_3CHO	CO	CO_2	CH_2O	Сажка
663	1,02	0,08	0,1	-	0,05	0,04	0,2	-	0,04	-
684	0,97	0,05	0,08	-	-	-	0,16	-	-	-
696	1,28	0,11	0,16	-	-	-	0,38	-	-	-
723	2,25	0,36	0,61	0,05	0,1	0,06	1,22	0,05	0,09	+
740	2,97	0,57	1,22	0,11	0,19	0,09	2,03	0,08	0,16	+
768	2,61	0,4	2,6	0,2	0,3	0,2	2,93	0,15	0,25	+



В [16] подчеркивается, что свойства «холодных сажистых пламен» отличаются от свойств горячих пламен и имеют общие черты с пиролизом ароматических соединений. Указано на необходимость детального изучения «холоднопламенных сажевых частиц» для понимания природы и механизма низкотемпературного сажеобразования.

6.4.2.1. Методика эксперимента и методы анализа

В [17] приведены описание реактора и методика эксперимента, а также данные по идентификации полициклических ароматических углеводородов (ПЦАУ) при низкотемпературном сажеобразовании в богатых пламенах бутана и пропана, соответствующие верхней температурной границе холодных пламен. Для изучения сажеобразования в пламени богатой метанкислородной смеси использована методика стабилизации пламени в двухсекционном раздельнообогреваемом реакторе [17,18].

Эксперименты проведены при атмосферном давлении и изменении температуры первой секции T_1 от 723 до 873 К, а во второй – $T_2 = 973 \div 223$ К. Время контакта $t = 2,5 \div 10,2$ с, соотношение компонентов $\text{CH}_4:\text{O}_2$ изменялось от 1,5:1 до 2:1.

Установлено, что в ходе низкотемпературного сажеобразования при горении пропан-кислородной смеси наблюдается пороговая максимальная температура пламени, независимая от величины температуры второй секции реактора, что, возможно, свидетельствует о лимитирующей стадии в режиме горения при образовании сажи.

6.4.2.2. Рентгенография частиц сажи

Анализ дифракционных спектров (ДРОН-1,5 с модифицированной коллимацией, CuK_α -излучение) всех изученных саж [17] представляет суперпозицию трех рентгеноаморфных фаз: кислородсодержащая О-фаза, характеризующаяся положением пиков (002) при $\Theta_1 = 3,7^\circ$, богхедова или углеводородная Б-фаза с



$\Theta_2=9,4\div10,0^\circ$ и прографитовая кристаллическая Г-фаза с $\Theta_3=12,0^\circ$. Сравнительный анализ показал, что дифракционные спектры изученных саж значительно отличаются от промышленных образцов технического углерода, и прежде всего, присутствием в них фаз О и Б. С другой стороны, состав и количественное соотношение рентгеновских фаз оказываются близкими природным угольным образованиям – антрацитам. Проведенный количественный анализ констатирует близкий состав всех изученных саж, при этом содержание О-фазы колеблется от 12 до 14%, Б-фазы – от 27 до 31 % и Г-фазы – от 57 до 60%. Коэффициент дифракции, характеризующий фазы, $M=63\div75\%$. Результаты рентгенографического анализа проб сажи приведены в таблице 6.4. [17]. Значения величин области когерентного рассеяния L_a , L_c и величин d_{002} , характеризующих структуру сажевого пакета, из которых составлена частица образца, рассчитаны из рентгенограммы. Здесь L_a – длина поперечника сажевого пакета, L_c – его высота и d_{002} – расстояние между двумя соседними слоями в сажевом пакете.

Таблица 6.4

Результаты рентгенографического анализа проб сажи [17]

T_2, K	t, c	$L_a, \text{\AA}$	$L_c, \text{\AA}$	$D_{002}, \text{\AA}$	Кол-во плоских решеток	Вид образца
973	7	54	15,5	3,64	4	Саж
1103	7	50,7	22	3,62	6	Саж
973	7	42,7	24,3	3,55	7	Пироуглерод

*Примечание. Состав смеси $CH_4 : O_2 = 2:1$; $T_1 = 723 K$.

6.4.2.3. Образование ПЦАУ в низкотемпературных сажистых пламенах

В таблице 4 приведены данные по экстракции саж, образующихся из пламени метана и пропана [17,18], из которой видно, что если наибольшее количество ПЦАУ метановой сажи



равно 22,31%, то в пропановой саже оно равно 50,25 %. Кроме того, из таблицы видно, что при переходе от пламени метана к пламени пропана температура реактора, при которой наблюдается максимальное содержание ПЦАУ, понизилась на 100 К при значительном уменьшении T_1 . Рассмотренные данные позволяют предположить, что в режиме низкотемпературного горения метана и пропана предшественниками сажи являются ПЦАУ.

При экстрагировании полученных саж (технического углерода) обнаружено, что от 20 до 30% вещества переходят в экстракт. Из данных хроматографического группового анализа видно, что экстракт содержит до 70% полиароматических соединений, до 17% смол, 10-11% асфальтенов и 1-2% парафиновых и нафтеновых углеводородов.

Анализ экстрактов саж проведен ИК- и УФ-спектроскопическими методами. Относительно надежно идентифицированы такие соединения, как антрацен, антантрен, 1-12-бензперилен, пирен, коронен, флуорантен. В спектрах поглощения имеется также ряд полос, идентификация которых затруднена, т.е. в экстрактах полученных саж имеются смеси различных полиароматических соединений, соотношение которых зависит от условий получения сажи.

Таблица 6.5

Результаты экстракции саж, полученных при низкотемпературном горении метана и пропана (масса экстрагируемой сажи 1 г, расход CH_4 - 2000 $\text{см}^3/\text{мин}$, C_3H_8 - 1600 $\text{см}^3/\text{мин}$) [17,18].

№ образца	Расход O_2 , $\text{см}^3/\text{мин}$	T_1 , К	T_2 , К	Масса сухого остатка, мг	Выход сухого экстракта, %
1	2	3	4	5	6
Метан					
1	1150	832	873	223,1	22,31
2	1150	832	973	214,0	21,40
3	1150	832	1023	177,4	17,74
4	1400	298	298	301,5	30,15



1	2	3	4	5	6
Пропан					
5	2450	423	773	502,5	50,25
6	2450	423	873	410,2	41,02
7	2450	423	973	220,0	22,00

Сняты спектры флюоресценции растворов экстракта сажи в изооктане ($\lambda=294$ и 405 нм) (рис. 6.10). В спектрах флюоресценции наблюдаются интенсивные полосы с четкой колебательной структурой и главными максимумами при 429, 456, 487 и 510 нм. Квантовый выход наблюдаемой флюоресценции близок к 0,3. Поскольку в растворе имеется смесь полиароматических продуктов, отнесение полос флюоресценции к индивидуальным соединениям затруднено. Тем не менее, можно говорить о том, что в процессе сажеобразования происходит синтез ПЦАУ, имеющие высокие квантовые выходы флюоресценции в голубой и зеленой области спектра.

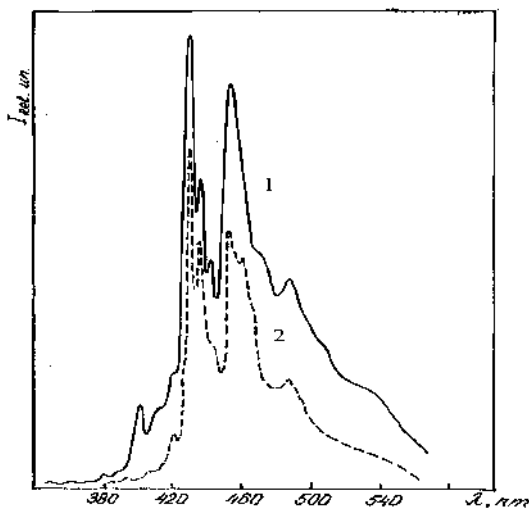
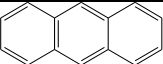
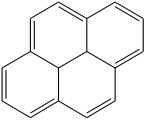
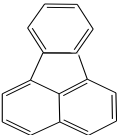
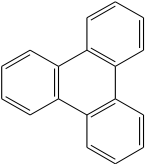
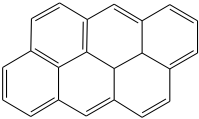
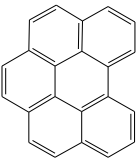
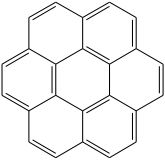


Рис. 6.10. Спектры флюоресценции растворов экстракта сажи в изооктане ($\lambda=294$ и 405 нм) [17]



Таблица 6.6 [18]

ПАН	Structural formula	Molecular weight
Anthracene $C_{14}H_{10}$		178
Pyrene $C_{16}H_{10}$		202
Fluoranthene $C_{16}H_{10}$		202
Triphenylene $C_{18}H_{12}$		228
Anthanthrene $C_{22}H_{12}$		264
1,12-benzperylene $C_{22}H_{12}$		264
Coronene $C_{24}H_{12}$		288



6.4.3. Фуллерены и их образование в режиме горения

Фуллерены – полностью углеродный класс, полиэдральный, с закрытой оболочкой – были определены как ионизированные частицы в богатых топливом плоских предварительно смешанных ацетиленовых и бензоло-кислородных пламенах низкого давления с использованием молекулярно-пучкового отбора проб в сочетании с масс-спектрометрическим анализом [19].

Позднее экстракция растворителями сажи, произведенной в предварительно смешанных ламинарных бензоловых пламенах низкого давления, позволила идентифицировать макроскопические количества различных фуллеренов не только таких, как C_{60} , C_{70} [20], но и более крупных видов до $-C_{116}$ [21].

Реакции образования фуллеренов и сажи при дуговом разряде могут иметь много общего с реакциями, происходящими в богатых топливом пламенах. Лукообразные фуллеренные наноструктуры, которые образуются наряду с фуллеренами и сажой, были определены в саже посредством просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) [21,22].

На рисунке 6.11. представлены профили концентраций фуллеренов, сажи и температурный профиль в бензол-кислород-аргоновом пламени для соотношения $C/O = 0.88$. Как видно, фуллерены образуются после основной стадии образования сажи. При увеличении отношения C/O от 0.88 до 0.96 наблюдается монотонно возрастающий профиль концентрации фуллеренов [23].

Было обнаружено, что во фронте пламени количество структур с закрытой оболочкой в саже так же, как и концентрация молекул фуллерена в газовой фазе, возрастает с ростом времени пребывания. Выше 70 мм над горелкой концентрация фуллеренов снизилась так же, как и содержание структур с закрытой оболочкой, наблюдаемое между 60 и 120 мм. Высокоупорядоченные наноструктуры, такие как нанотрубки и фуллереновые луковицы, были найдены в твердых образцах, собранных со стенок и верхней части камеры горения, что указывает на их образование в процессах внутреннего перерас-



пределения, происходящих в твердой фазе углерода, за время не больше 100 мс [23].

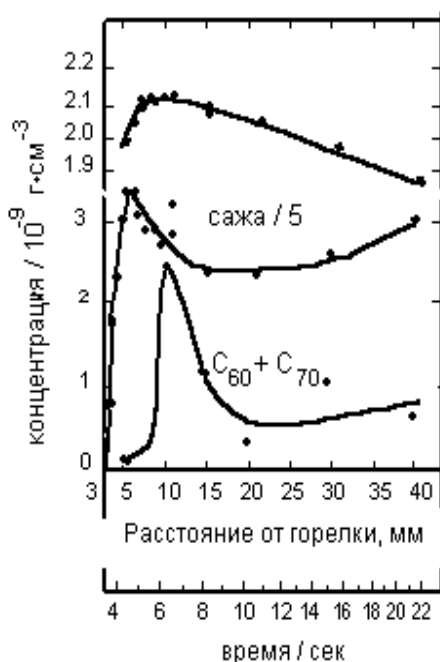


Рис. 6.11. Профили концентраций фуллеренов, сажи и профиль температуры в бензол-кислород-аргоновом пламени [23]. C_i , г · см⁻³; δ , мм; t , с; T , К

В противоположность предположения о роли фуллеренных структур как предшественников сажи [21], результаты [22] указывают на параллельный газофазный рост молекул фуллерена вдоль вертикальной траектории в пламени и зародышеобразование сажевых частиц, сопровождающееся отложением фуллеренов на растущих сажевых частицах.

В основном обсуждаются два пути, объясняющие образование фуллеренов в пламенах. Ученые Френклах и Эберт [23] предлагают последовательное увеличение изогнутых структур, т.е. ПЦАУ, содержащих пяти – и шестичленные кольца, веду-

щее к образованию фуллеренов. Они считают, что «изогнутые» ПЦАУ должны быть менее распространенными, чем плоские ПЦАУ, в пламенах, что согласуется с измерениями концентраций ПЦАУ (включая кораннулен – искривленную молекулу) в фуллеренообразующих пламенах [24].

Кораннулен представляет собой подсистему почти всех фуллеренов и поэтому вызывает особый интерес как предшественник фуллерена. Хотя кораннулен появляется в определяемых концентрациях и в этилен-воздушном пламени при атмосферном давлении, в котором фуллерены не были обнаружены, но кораннулен был обнаружен в больших концентрациях в фуллеренообразующих бензоловых пламенах низкого давления [25].

Кинетическая достоверность образования фуллеренов путем последовательной однородной газофазной реакции была показана в работе [26] с использованием вычислений для реактора поршневого режима и экспериментальных концентраций частиц разных видов в качестве входных данных. Авторы указанной работы описали образование фуллеренов C_{60} и C_{70} , начиная с флуорантена, и их рост, обеспечиваемый путем последовательного выделения водорода/добавления C_2H_2 и с использованием кораннулена в качестве промежуточного соединения.

Образование фуллеренов C_{60} и C_{70} посредством отщепления водорода/присоединения C_2H_2 также было протестировано моделированием фуллеренообразующего плоского предварительно перемешанного бензол-кислород-аргонового пламени низкого давления при эквивалентном отношении 2.4 [26].

Профили концентраций фуллеренов характеризуются двумя локальными максимумами. Основываясь на эволюции концентраций фуллеренов, ПЦАУ и сажи с увеличением расстояния над горелкой, авторы [26] пришли к выводу, что первый максимум может быть вызван активной коагуляцией ПЦАУ, сопровождающейся внутримолекулярной конденсацией, включая дегидрирование, перестановку и образование колец.

Большая часть расходования ПАУ, очевидно, связана с сажеобразованием, и намного меньшая часть приводит к образованию фуллеренов. Авторы [32] пришли к выводу, что второй,



наиболее крупный максимум концентраций, относящийся к области наиболее интенсивного образования фуллеренов, не может быть объяснен путем реакции с участием только ПЦАУ, чьи концентрации в этой области находятся на пределе или ниже предела обнаружения аналитического оборудования, но может быть объяснено поэтапным присоединением ацетилена к ПЦАУ.

Детальные исследования для объяснения путей образования фуллеренов в пламенах проведены группой Хоманна, изучавшей структуры пламени в основном с использованием прямого ввода в масс-спектрометр ионных и нейтральных частиц [27]. Они исследовали предварительно смешанные пламена ацетилена [27], бензола [28], бутадиена и нафталина с кислородом при низком давлении с использованием молекулярно-пучкового отбора проб в сочетании с масс-спектральным анализом. Была выявлена важная роль в росте фуллеренов бимолекулярных реакций между двумя ПЦАУ с согласованным отщеплением водорода, так называемый *механизм «застёжки-молнии»* (zipper) [27]. Реакция начинается с сэндвичеподобного расположения двух переконденсированных ПЦАУ (рис. 6.12) и имеет отличительную особенность образования – точно 12 пятиугольников; независимо от размера ПЦАУ они больше или равны коронену ($C_{24}H_{12}$). В то же время по механизму «застёжки-молнии» пятиугольники должны быть приведены в наиболее энергетически подходящие положения, к примеру, методом перераспределения пирациклена Стоун-Уолса [29]. Были получены некоторые экспериментальные доказательства механизма «застёжки-молнии». Таким образом, были предсказаны гидрированные виды, такие как $C_{60}H_x$ ($1 < x < 6$) [27], а форма и расположение профилей их концентраций согласуются с их предшественниками для соответствующих фуллеренов. В дополнение был предложен новый класс углеродных молекул, так называемые *аромеры* – отрицательно заряженные ионы, которые являются продуктами реакции между двумя ПЦАУ. Аромеры представляются как богатые водородом ПЦАУ-



частицы с относительно низким уровнем структурного уплотнения и прямые предшественники фуллеренов [28].

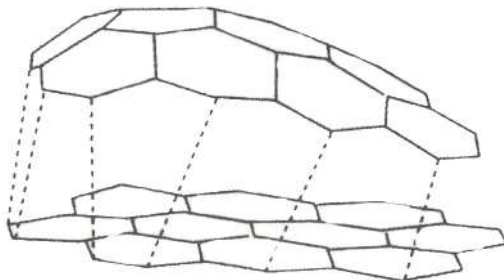


Рис. 6.12. Модель образования пяти и шестичленных колец через связь двух ПЦАУ с помощью механизма «застежка-молния»

Образование фуллеренов требует ряда пошаговых мономолекулярных реакций, таких как реакция замыкания C_{30} ячеек, разрыв связей С-Н, внутримолекулярные перестановки, и поэтому высокая температура процесса наиболее предпочтительна. В заключение может быть представлен комбинированный механизм образования фуллеренов. При учете геометрической несовместимости большинства аромеров для роста фуллеренов, как конечных продуктов реакции между различными ПЦАУ, полагают, что реакции с ацетиленом могут привести к дальнейшему росту молекул до геометрической совместимости для замыкания ячейки.

6.4.3.1. Образование фуллеренов при горении бензол-кислород-аргонной смеси при низком давлении в электрическом поле

В работе [30] указывается, что при традиционном способе организации горения значительно увеличить выход фуллеренов практически невозможно. В качестве нового подхода для организации процесса горения с точки зрения повышения выхода



фуллеренов был применен метод воздействия на пламя электрическим полем [31]. Установлено [32], что на синтез фуллеренов, образующихся в плазме электрической дуги, положительное влияние оказывает электронная плотность и ионизационная неустойчивость, сопровождающаяся изменением концентрации электронов в пределах 10^{10} - 10^{11} см⁻³. Несмотря на то, что условия образования фуллеренов в пламени отличаются от условий их формирования в электрической дуге, у них есть общее начало – это наличие ионизованных исходных продуктов. Наложение электрического поля на пламя меняет концентрацию электронов и температуру пламени, и создаются условия для повышения выхода фуллеренов.

Была проведена серия экспериментов по исследованию выхода фуллеренов при воздействии на предварительно перемешанное бензол-кислород-аргонное пламя продольного электрического поля в области темного, коронного и тлеющего разрядов при следующих условиях [31]: $C/O = 1.0$, $P = 40$ Торр, расход бензола $Q_1 = 250$ см³/мин, расход кислорода $Q_2 = 758$ см³/мин, расход аргона $Q_3 = 101$ см³/мин (10 % от объема горючей смеси), скорость выхода холодной смеси из перфорированного стабилизатора $v = 18.4$ см/с. При данных условиях создавалось устойчивое горение с отрывом фронта пламени от горелки $\delta = 0.5$ - 0.8 см. Исследования проводились в диапазоне напряжений 0.5-20 кВ с электродными системами игла-плоскость и кольцо-плоскость при различных межэлектродных расстояниях, изменяющихся в пределах 1-18 см. Продолжительность одного эксперимента составляла $\tau = 20$ мин. После завершения эксперимента сажу собирали с камеры горения и с фильтра сажесборника, взвешивали, экстрагировали навеску сажи в бензоле и исследовали физико-химическими методами.

Был установлен факт преимущественного влияния отрицательной полярности на выход фуллеренов по сравнению с положительной полярностью верхнего электрода [31]. В эксперименте, проведенном при отрицательной полярности верхнего электрода в области темного, коронного и тлеющего разрядов при межэлектродном расстоянии $H = 18$ см с использованием



электродной системе игла-плоскость, выход фуллеренов существенно не повысился. При межэлектродном расстоянии $H = 18$ см верхний электрод расположен на 10-11 см выше верхнего края пламени. При таком расположении электрода электрический разряд действовал на верхнюю часть пламени, где находится наименьшее количество ионов [8,33] и процессы формирования выходных продуктов горения практически завершены. Расчетная плотность электронов в данном случае не превышает $\sim 10^5 - 10^7 \text{ см}^{-3}$ (см. рис. 6.13).



а



б

а – вид пламени без разряда, б – при наложении разряда ($U = 7$ кВ)

Рис. 6.13. Действие тлеющего разряда на выход фуллеренов при расположении катода в виде кольца в средней части пламени



Исследования, проведенные при непосредственном наложении верхнего электрода на светящуюся зону пламени, показали повышение выхода фуллеренов [31]. Изучалось влияние типа электрода и его расположение по высоте пламени, обеспечивающих наибольший выход фуллеренов. Применялся электрод в виде иглы или кольца. Исследование проводили при отрицательной полярности верхнего электрода при условии: $U = 7$ кВ, $H = 1-9$ см (с шагом в 1 см). При наложении катода на разной высоте пламени, независимо от вида электрода, появлялся тлеющий разряд, вызывающий интенсивное свечение всего объема пламени (рис. 6.13). При этом средняя температура пламени повышалась до значения $T = 1200^\circ\text{C}$ (без поля $T = 950^\circ\text{C}$).

Таким образом, при непосредственном наложении верхнего электрода на пламя, используется преимущество прикатодной области тлеющего разряда, оказывающее наибольшее воздействие на процессы, протекающие в пламени. Анализ экстрактов сажи методом ИК-спектроскопии показал, что длины волн, соответствующие фуллеренам C_{60} ($\lambda - 528, 577, 1183, 1429, \text{см}^{-1}$), проявлялись все без исключения [31].

Таблица 6.7

**Результаты идентификации фуллеренов
по масс-спектрам**

Формула вещества	Масса по расчету, а.е.м.	Масса по спектрам, а.е.м.
C_{24}	288,26	288,3
$C_{16}H_{10}$ (пирен, флуорантен)	202,26	202,4
$C_{18}H_{10}$ (циклопентапирен, бензофлуорантен)	226,28	226,4
$C_{20}H_{10}$ (кораннулен)	250,3	250,3
$C_{70}O$	856,77	856,7
$C_{70}H_2$	842,78	842,6
C_{78}	936,8	936,8
C_{94}	1129,03	1128,9
$C_{94}O$	1145,59	1145,5



Повышение выхода фуллеренов при наложении кольцевого электрода на периферийную часть реакционной зоны пламени происходит за счет создания тлеющим разрядом условий, соответствующим эффективному синтезу фуллеренов. Это предположение основывается на ранее проведенных исследованиях [28], показывающих, что если нагревать периферийную зону бензольного пламени каким-нибудь внешним источником, например, лазерным лучом, который не просто сжигает сажу, а создает такие же условия, как и в середине пламени, то концентрация фуллеренов увеличивается.

Масс-спектрометрическое исследование бензольных экстрактов сажи было проведено на масс-спектрометре ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье типа FT ICR MS Bruker "Apex Qe" с электроспрейной ионизацией. Исследования показали присутствие оксидов фуллеренов $C_{60}O$, $C_{60}O_2$, $C_{60}O_3$, $C_{70}O$, $C_{94}O$ и наличие высших фуллеренов (C_{74} , C_{78} , C_{90} , C_{94}) [31]. Результаты идентификации фуллеренов по масс-спектрам приведены в таблице 6.

Таким образом, установлено, что выход фуллеренов повышается при наложении электрода (игла или кольцо) непосредственно на пламя при воздействии тлеющего разряда и наибольший выход фуллеренов происходит при использовании электрода в форме кольца при его наложении на среднюю часть фронта пламени. Максимальный выход фуллерена C_{60} составил $\beta = 15\%$ от образующейся сажи.

6.4.4. Образование углеродных нанотрубок и нанонитей в пламенах

В 1976 году М. Ендо наблюдал образование углеродных волокон при пиролизе бензола, а в 1991 году С. Ииджима обнаружил углеродные нанотрубки (УНТ) при дуговом разряде графита, в результате их популярность резко возросла, и это



стало началом эры УНТ, которые благодаря уникальному сочетанию различных свойств привлекательны как с точки зрения фундаментальной, так и прикладной науки.

В последнее время ряд исследователей опубликовали результаты по синтезу углеродных нанотрубок в пламени, которое используется как источник тепла. Производство углеродных наноматериалов (таких, как нанотрубки и нанонити) в пламени имеет ряд преимуществ над методами производства с применением электричества. Во-первых, при использовании пламени нет необходимости в дорогом электричестве как источнике тепла. Во-вторых, пламенный синтез, по сути, является более простым, чем методы с использованием электричества. Юан и др. [33] обнаружили многостенные углеродные нанотрубки на никель-хромой проволоке и на сетке из нержавеющей стали в диффузионных пламенах.

Ван-дер-Ваальс и др. [34] использовали относительное влияние электронной структуры и химического состава диффузионных пламен C_2H_2 на структуру УНТ с использованием Cu, Fe и Ni в качестве катализатора на подложки из Al_2O_3 , CaO, SiO_2 и TiO_2 . Они указали, что электронное взаимодействие между частицей металлического катализатора и поддерживающей подложкой значительно влияет на увеличение плотности, однородность и структуру углеродных нанотрубок. Ван-дер-Ваальс и др. [33] также использовали обогащенное топливом предварительно смешанное пламя как источник тепла и сетку из тонкой проволоки из нержавеющей стали, покрытой кобальтом, в качестве катализатора. Послепламенная газовая смесь была исследована с различными топливами в равных пропорциях с целью определения оптимальных условий роста нанотрубок при использовании углеводорода. Они пришли к заключению, что мольные доли примерно 0.105 для CO и H_2 являются оптимальными и могут быть реализованы при использовании этилен-воздушной смеси в пропорциях в 1,62.

А. Кеннеди сделал всеобъемлющий обзор по синтезу УНТ в противоточных диффузионных пламенах. Савельев и др. сооб-

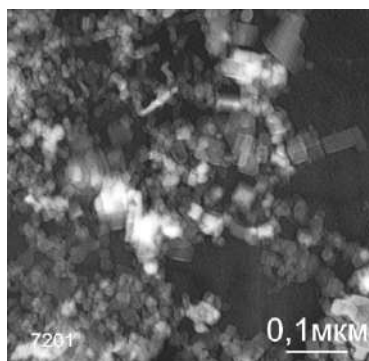


щили о синтезе углеродных нанотрубок в обогащенных кислородом противоточных пламенах метана. Хорошо выровненные, похожие на «бобовые стручки» связки нанотрубок были синтезированы Юан и др. [33] с использованием диффузионного пламени метана. Мерхан-Мерхан и др., воздействуя электрическими полями на противоточное пламя, обнаружили толстый слой вертикально выпрямленных углеродных нанотрубок на поверхности каталитической пробы.

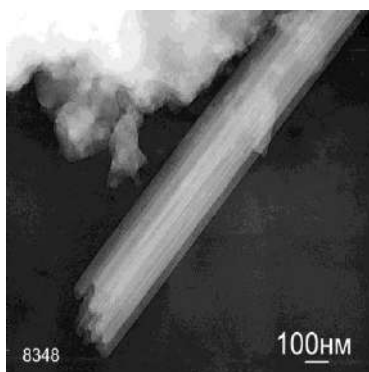
В работе [35] на горелке на встречных струях изучены условия получения различных наночастиц в пропан-кислородных пламенах, а также различные режимы подачи катализатора. Подача катализатора осуществлялась с помощью ультразвукового распылителя Projet. Аэрозоль, образованный в ультразвуковом распылителе, подавался по шлангу и далее через кварцевый наконечник поступал в зону фронта пламени. Расход катализатора определялся взвешиванием навески до и после эксперимента. Максимальный расход каталитического раствора составлял $0.9 \text{ см}^3/\text{мин}$, а минимальный – $0.3 \text{ см}^3/\text{мин}$. В качестве катализаторов использовались $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и спиртовой раствор $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$. Также в качестве подложки для роста углеродных нанотрубок и наночастиц металлов была использована нихромовая проволока диаметром 0.7 мм. Были определены области эффективного синтеза наноматериалов в противоточном пламени.

Некоторые из полученных образцов представлены на электронно-микроскопических снимках. Полученные частицы металла, изображенные на рисунке 6.14, представляют собой частицы размером 30-70 нм. Данные частицы получены в противоточном пламени при распылении 20%-го спиртового раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора на расстоянии 6 мм от фронта пламени так же в «зоне топлива»; характерная температура для данной зоны 400-500 °С. При таких же условиях горения и подачи катализатора в образцах обнаружены жгуты углеродных нанотрубок (рис. 6.14) [35].





а



б

Рис. 6.14. Электронно-микроскопический снимок образца с частицами Ni (а) и образца со жгутом УНТ (б). Катализатор – 20% спиртовой раствор $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (аэрозоль)

6.4.5. Синтез супергидрофобной углеродной поверхности в режиме горения

Проведено экспериментальное исследование осаждения сажи на подложку из кремния и никеля при горении пропан – кислородной смеси [36]. На рис. 6.15 показана фотография и схематическое изображение экспериментальной установки.





Рис. 6.15. Схема и фотография экспериментальной установки
Время экспозиции воздействия пламени варьировалась от 4 до 10 мин.

На поверхности подложки идет осаждение сажи с толщиной в среднем 1-1,5 мм. На поверхности подложки визуальнo можно наблюдать разделение осевшей сажи на три зоны. Центральная серая зона (1) окружена коричневой зоной (2), которая, в свою очередь, была охвачена черной внешней закопченной зоной (3). Электронно-микроскопические снимки сажи, взятые с поверхности подложки, показали наличие нанобисеров ($d = 20-30$ нм), концентрация которых преобладает в коричневой зоне. При этом средний размер сажевых частиц увеличивается от центра к краю.

Из полученного спектра комбинационного рассеяния установлено, что в образце наблюдается несколько модификаций углерода. Пики КР в районе 1350 см^{-1} (D – аморфный) и 1590 см^{-1} (G – графитовый) соответствуют фазе аморфного углерода, который наблюдали в [37].

Были сделаны фотографии капель жидкости на супергидрофобной (рис. 6.16 а) и гидрофильной поверхностях (рис. 6.16 б).

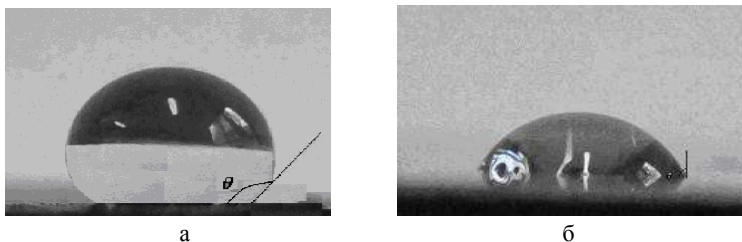


Рис. 6.16. Капля жидкости на супергидрофобной (а)
и гидрофильной поверхностях (б)



Капля воды, нанесенная на диск, который был в пламени, представленная на рис. 9а и показывает гидрофобность. Нами было обнаружено, что гидрофобность поверхности очень стабильная. Внешний угол контакта θ (схематически изображенного на рис. 6.16 а) лежит в диапазоне 152,4-157,1⁰ для всех случаев. Аналогичные капли воды были нанесены на гидрофильную поверхность кремния, который имеет внешний угол контакта 50.1⁰, как показано на рисунке 6.16 б.

Для выявления влияния воздействия электрического поля на гидрофобность или гидрофильность образующейся сажевой поверхности провели исследования с воздействием электрического поля. При наложении электрического поля получена сажа с углом смачивания $> 170^0$.

6.4.6. Синтез графенов в пламени при низких давлениях

Графен состоит из одного слоя sp^2 -связанных атомов углерода. Однослойный и несколько слоев графена обладают уникальными свойствами, которые представляют широкий спектр их применения. Известны различные способы синтеза графеновых слоев, тем не менее, рост графена на больших площадях остается сложной задачей. Синтез графенов в пламени дает возможность масштабирования производства. Имеются исследования по синтезу графенов в двойном пламени и в обратном пламени на медной и никелевой подложках [38].

Исследования синтеза слоев графенов в пламени проводили при давлении 40-100 Торр при горении предварительно перемешанной бутан-кислородной смеси с добавлением бензола. Горелка помещалась в трубу из кварцевого стекла, в которой создавалось пониженное начальное давление 5 Торр. Исследования проводили при следующих условиях: расход бутана – 450 см³/мин, расход кислорода – 740 см³/мин и расход бензола – 70-120 см³/мин, что соответствовало соотношению C/O=0,8-0,9. Температура пламени в зоне синтеза графенов находилась в



пределах 900-950 °С. В качестве подложки была применена никелевая пластина толщиной 0,2 мм. Пластинку размещали вертикально по отношению к оси пламени в центральной части. Подложку вводили в пламя при полной стабилизации горения и выдерживали от 30 секунд до 3 минут. Образцы углеродных структур, синтезированных на никелевых подложках, были исследованы на Раман спектрометре (NTEGRA Spectra Raman, $\lambda = 473$ нм), оптическом (DFC 490), атомно-силовом (NTEGRA Force Microscope) и сканирующем (Quanta 3D200i) микроскопах.

Таблица 6.8

Значения отношений I_G/I_{2D} и I_D/I_G Раман-спектров графенов, полученных в бутан- кислородном пламени с добавлением бензола ($C/O = 0.8$, $t = 3$ мин)

Давление, Торр	45	55	60	65	90
Значения I_G/I_{2D}	0.99-1.27	0.58-1.25	1.1-1.25	1.2-1.35	1.27-1.33
Значения I_D/I_G	0,6	0,49	0,67	0,6	0,63
Количество слоев	1-2	1-2	2-3	2-3	2-3

Анализ результатов исследований синтеза графенов при различном давлении при времени экспозиции 3 минуты показал, что с увеличением давления при одних и тех же условиях эксперимента наблюдается рост числа слоев графена на никелевой подложке. При этом в исследованном диапазоне давления 40-100 Торр максимальное число слоев графена не превышало трех, что определялось по соотношению интенсивностей пиков I_G/I_{2D} . Установлено, что при давлении в системе 45-55 Торр наблюдается преимущественное образование однослойного графена. Результаты анализа Раман-спектров полученных графеновых слоев показаны в таблице 6.2. и на рисунке 6.17. Степень дефектности графена, определяемая соотношением I_D/I_G , находится в пределах 0.49-0.67.



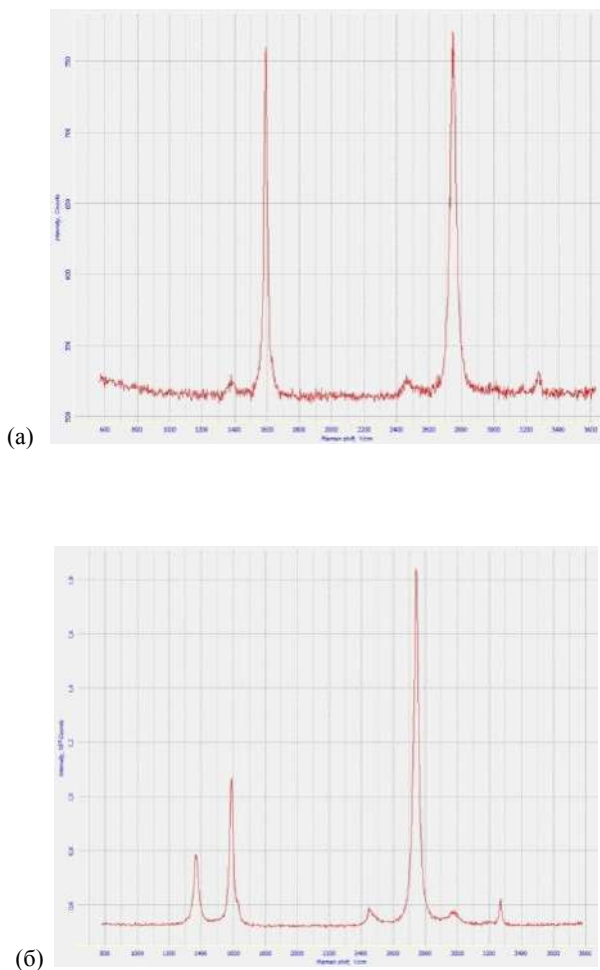


Рис. 6.17. Раман-спектры однослойного графена, синтезированных C_4H_{10}/O_2 пламени с добавлением бензола, при давлении:
а – 45 Торр ($I_G/I_{2D}=0.99$), б – 55 Торр ($I_G/I_{2D}=0.58$)

Согласно проведенным исследованиям установлено, что при давлении в системе 45-55 Торр наблюдается преимущественное образование однослойного графена [38].



6.4.7. Механизм сажеобразования

Многие исследователи рассматривают в качестве предшественников зародышей сажевых частиц сажи полициклические ароматические углеводороды. Так, в [7] в диффузионном пламени ацетилена с кислородом обнаружены два типа полиароматических молекул:

- 1) полициклические ароматические соединения без боковых цепей: нафталин, аценафталин, коронен, фенантрен;
- 2) полициклические ароматические соединения с боковыми цепями (молекулярная масса 150-500).

Концентрация полиароматических соединений первой группы практически не менялась в зоне сажеобразования, в то время как концентрация ПЦАУ второй группы резко повышалась.

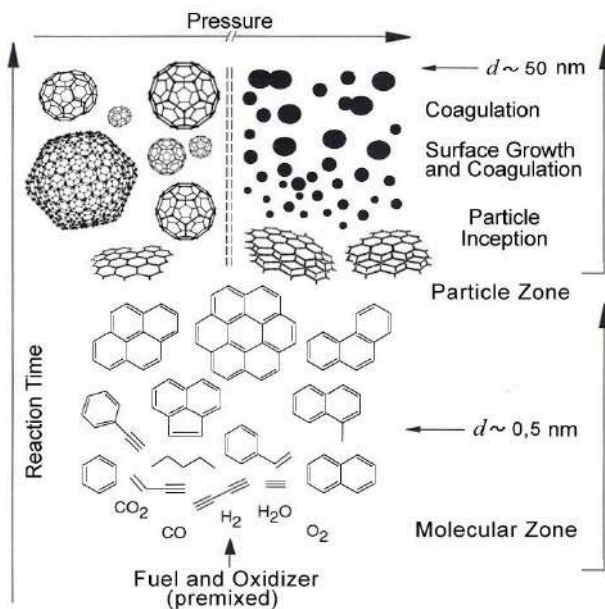


Рис. 6.18. Модифицированная общая схема сажеобразования, фуллеренов и графенов [40]



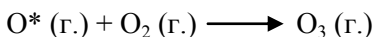
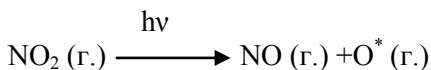
На основе представлены новых экспериментальных данных по синтезу фуллеренов и графенов в пламени представляется возможным модифицировать общую схему сажеобразования предложенным Н. Voskhorn [13] для богатых топлив, а именно: внести координату давления, которая учитывает образования фуллеренов и однослойного графена при низких давлениях, и многослойных графенов и сажи при атмосферном и высоких давлениях (рис. 6. 18) [39,40].

6.5. Загрязнение окружающей среды оксидами азота

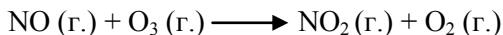
Оксиды азота считаются *первичными загрязнителями* атмосферы. Они попадают в воздух при сгорании различных топлив на тепловых электростанциях, нефтеперерабатывающих заводах; это также дымовые газы промышленных предприятий и выхлопные газы автомобильного транспорта. Оксиды азота N_xO_y способны вызывать двойное загрязнение окружающей среды.

Во-первых, они растворяются в воде с образованием азотистой и азотной кислоты. Эти кислоты принадлежат к числу *вторичных загрязнителей* и наряду с сернистой и серной кислотами приводят к возникновению кислотных дождей.

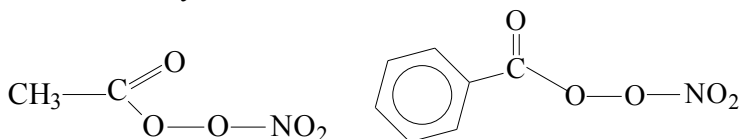
Во-вторых, оксиды азота могут соединяться с углеводородами, что приводит к возникновению *фотохимического смога*. Углеводороды, сажа тоже попадают в атмосферу в результате сжигания горючих ископаемых и поэтому являются первичными загрязнителями. Фотохимический смог возникает в результате протекания сложной последовательности реакций с участием *радикалов*. Для протекания первой стадии этого сложного процесса необходимо наличие ультрафиолетового солнечного излучения:



Озон – токсичный газ как для животных, так и для растений. Он представляет собой вторичный загрязнитель атмосферы. Если в ней отсутствуют углеводороды, озон соединяется с монооксидом азота, в результате чего снова происходит образование диоксида азота:



Таким образом, в указанном «замкнутом цикле» содержание диоксида азота в атмосфере поддерживается на одном уровне. Однако при наличии в атмосфере углеводородов этот цикл нарушается. Озон, реагируя с ненасыщенными углеводородами, образует органические радикалы, которые соединяются с оксидами азота с образованием альдегидов и нитратных органических соединений следующего типа:



Наряду с озоном подобные соединения представляют собой вторичные загрязнители атмосферы, которые приводят к возникновению фотохимического смога (рис. 6.19).

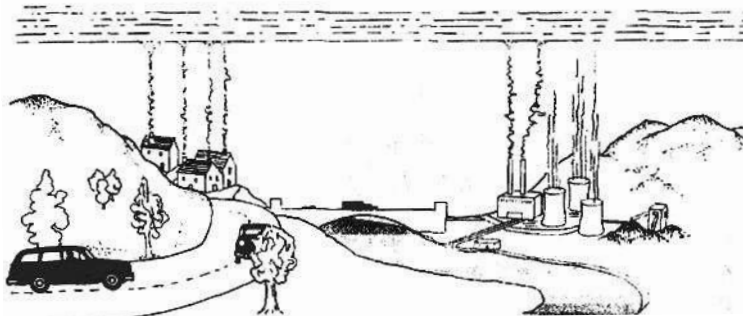


Рис. 6.19. Атмосферные условия, благоприятствующие образованию фотохимического смога



Во многих городах мира эта проблема осложняется образованием в атмосфере так называемого *инверсионного слоя*. Он представляет собой слой нагретого воздуха, который располагается над городом и не дает выхода нижнему слою более холодного воздуха. Этот нагретый слой обычно не содержит влаги и обладает максимальной прозрачностью для солнечного излучения.

В результате происходит накопление вторичных загрязнителей, удерживаемых в нижнем слое воздуха. Возникающий в таких условиях фотохимический смог нередко можно наблюдать как дымку, висящую над городом в жаркую погоду. Эта дымка обусловлена частицами смога.

6.5.1. Образование оксидов азота

Поскольку использование углеводородных топлив в процессах горения постоянно возрастает, продукты сгорания со всей очевидностью становятся мощным источником загрязнения окружающей среды. Основными продуктами сгорания являются углекислый газ (двуокись углерода — CO_2) и вода. До недавнего времени эти продукты рассматривались как абсолютно безвредные. В настоящее время даже углекислый газ становится важным компонентом в балансе атмосферы, и именно с увеличением его концентрации в атмосфере связан рост глобального парникового эффекта.

Оксиды азота также являются продуктами сгорания, хотя и образуются не в таких больших количествах. Во второй половине XX столетия стало очевидно, что оксиды азота NO и NO_2 , называемые все вместе NO_x , являются основными реагентами в образовании фотохимического смога и озона в атмосфере городов и вообще в тропосфере. Кроме того, NO_x участвуют в цепных реакциях, удаляя озон из стратосферы. Это вызывает рост ультрафиолетового излучения, достигающего поверхности Земли. Следовательно, уменьшение образования оксидов азота стало одной из наиболее важных проблем в горении. Как и раньше,

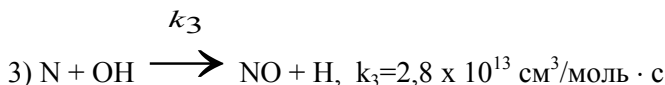
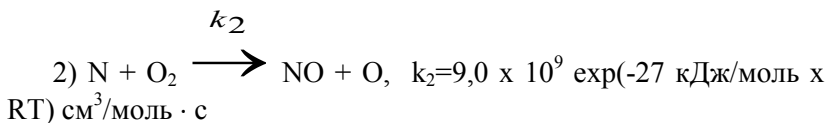
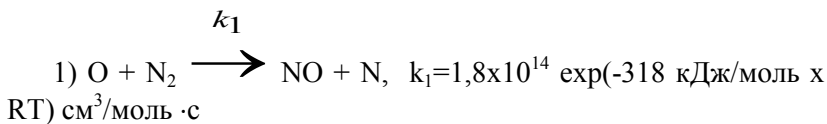


надежду на уменьшение выбросов оксидов азота связывают с развитием все более детальных и сложных механизмов химических реакций, описывающих образование NO_x , и с пониманием процесса взаимодействия химической кинетики и газодинамики. Такого рода модели указывают новые пути снижения этих вредных выбросов.

В настоящее время различают четыре различных пути образования NO_x . Это термический путь, быстрое образование NO , образование оксидов азота через образование N_2O и образование оксидов азота из топливного азота. Каждый из этих путей мы обсудим последовательно. Кроме того, приведем примеры некоторых первичных способов снижения количества образующихся оксидов азота NO_x (модификация собственно процесса горения) и некоторых вторичных способов (процессы дожигания топлива), которые химически преобразуют NO в безвредные продукты (такие как H_2O и N_2).

6.5.2. Термический путь образования NO (образование NO по механизму Зельдовича)

Термический путь образования NO , или образование NO по механизму Зельдовича (постулированному в 1946 г. Я. Б. Зельдовичем), состоит из следующих элементарных реакций:



Название «термический» используется потому, что реакция 1 имеет очень высокую энергию активации из-за сильной тройной связи в молекуле N_2 , и поэтому она является достаточно быстрой только при высоких температурах. Поскольку скорость реакции 1 достаточно низкая, это лимитирующая стадия процесса термического образования NO.

На рис. 6.20 приведены результаты измерений концентрации NO в водородно-воздушных пламенах предварительно перемешанной смеси и их сравнение с результатами расчетов (на расстоянии $z = 3$ см за фронтом пламени) по схеме реакций 1-3. Получено согласие расчетных и экспериментально измеренных концентраций; это свидетельствует о том, что константы скорости k_1 , k_2 и k_3 известны достаточно хорошо.

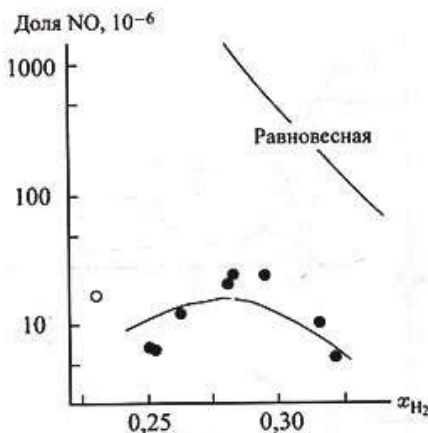


Рис. 6.20. Экспериментально измеренные и рассчитанные концентрации NO в водородно-воздушных пламенах в зависимости от стехиометрического отношения

В то время, как концентрации H_2O или CO_2 можно грубо предсказать, используя предположение о достижении равновесного состояния, концентрацию NO возможно предсказать лишь очень неточно из предположения о равновесии. Реакция 1 настолько медленная, что равновесие достигается лишь для времен,



которые гораздо больше, чем типичные времена нахождения смеси в области высокой температуры (обычно несколько миллисекунд).

В соответствии с реакциями 1-3, для скорости образования NO получаем

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_1[O][N_2] + k_2[N][O_2] + k_3[N][OH]. \quad (1)$$

Поскольку

$$\frac{d[N]}{dt} = k_1[O][N_2] - k_2[N][O_2] - k_3[N][OH]. \quad (2)$$

и можно предположить, что для атомов азота выполняется условие квазистационарности (быстрые реакции 2 и 3), т.е.

$$\frac{d[N]}{dt} = 0,$$

для скорости образования NO находим:

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2k_1[O][N_2] \quad (3)$$

Таким образом, концентрацию NO можно минимизировать путем уменьшения концентраций $[N_2]$, $[O]$ или k_1 (например, уменьшая температуру).

Концентрация N_2 может быть достаточно точно измерена при помощи зонда или же точно оценена в предположении равновесия в сгоревшем газе. Для концентрации атомов кислорода весьма привлекательно предположить, что достигается состояние равновесия, которое легко рассчитывается из термодинамических данных. Однако предположение о достижении состояния равновесия, особенно при относительно низких давлениях, дает ошибку в оценке концентрации атомов кислорода $[O]$ более чем



в 10 раз. Эта сверхравновесная концентрация создается химическими реакциями во фронте пламени.

Лучшей аппроксимацией для концентрации атомов кислорода $[O]$ является предположение о частичном равновесии. В результате получаем:

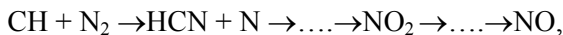
$$[O] = \frac{k_{H+O_2} \cdot k_{OH+H_2} \cdot [O_2][H_2]}{k_{OH+O} \cdot k_{H+H_2O} \cdot [H_2O]}. \quad (4)$$

Таким образом, концентрация атомов O может быть вычислена по концентрациям H_2O , O_2 и H_2 , которые легко измеряются или рассчитываются, поскольку все эти продукты стабильны. Как показано ранее, концепция частичного равновесия справедлива только для высоких температур (выше 1700 К). Здесь это ограничение не очень важно, поскольку константа скорости k_1 мала при $T < 1700$ К.

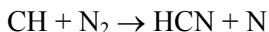
6.5.3. Быстрое образование NO (образование NO по механизму Фенимора)

Механизм быстрого образования NO был предложен С. Фенимором (1979 г.), исходя из результатов измерений концентрации $[NO]$ над плоским углеводородным пламенем. Он отметил, что концентрация $[NO]$ не достигала нулевого значения, когда зонд достигал фронта пламени снизу по течению со стороны несгоревшей свежей смеси, как это предсказывал механизм Зельдовича. Дополнительный механизм быстрого образования NO во фронте пламени более сложный, чем механизм термического образования NO, поскольку в нем участвуют радикалы CH , которые ранее рассматривались как несущественный промежуточный компонент, т.е. NO образуется по сложной схеме реакций. Радикалы CH , образующиеся как промежуточные компоненты только во фронте пламени, реагируют с азотом воздуха с образованием цианисто-водородной кислоты, которая далее реагирует с образованием NO:





Точные данные о лимитирующей стадии



представлены на графике аррениусовской зависимости константы скорости этой реакции на рис. 6.21. В настоящее время данная константа известна с точностью до коэффициента 2.

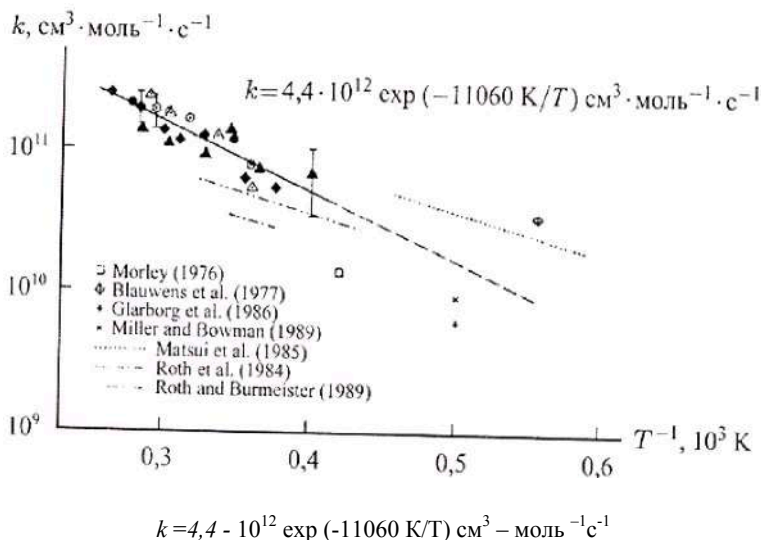


Рис. 6.21. Константы скорости для реакции $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$

Предсказания механизма образования NO Фенимора менее точны. Это видно из рисунка 6.22, на котором показаны профили мольных долей компонентов в пламени низкого давления стехиометрической смеси C_3H_8 -воздух. Точки обозначают результаты экспериментов, а линии – результаты расчетов.

На рисунке 6.23 показано образование NO при горении метана в реакторе смешения. Расчеты выполнены для чисто тер-



мического и полного механизмов (механизмов Зельдовича и Фенимора), так что разницу между концентрацией NO, образованной по термическому механизму, и полной концентрацией NO можно отнести на счет механизма быстрого образования NO.

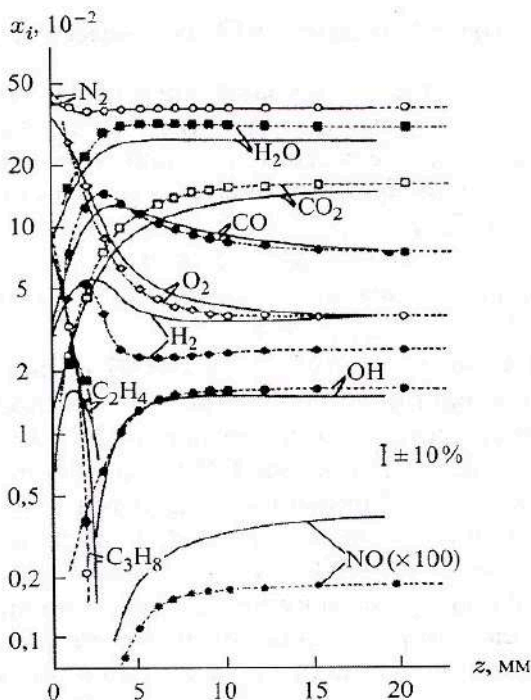


Рис. 6.22. Профили молярных долей компонентов в пламени стехиометрической пропано-воздушной смеси

Энергия активации реакции $CH + N_2 \rightarrow HCN + N$ всего около 75 кДж/моль ($T_a \sim 9000$ К), по сравнению с 318 кДж/моль ($T_a = 38200$ К) для термического образования NO. Поэтому, в отличие от термического, быстрое образование NO происходит и при относительно низких температурах (около 1000 К).

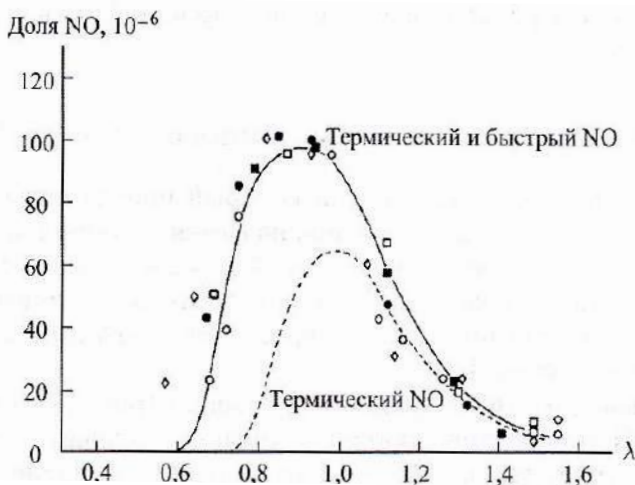


Рис. 6.23. Образование NO в реакторе смешения; зависимость от величины $\lambda = 1/\Phi$ обратной эквивалентному отношению Φ ; $\lambda > 1$ характеризует бедные смеси

6.5.4. Уменьшение выхода NO за счет модификации процесса горения

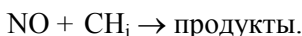
Применяя результаты исследований, приведенные выше, инженеры разработали такие модификации устройств, использующих процессы горения, которые позволяют минимизировать количество образующихся оксидов азота NO. Естественно надеяться, что они не потребуют больших финансовых затрат и введения в горючую смесь дополнительных компонентов. С другой стороны, такие модификации обычно связаны с изменением геометрических характеристик камеры сгорания устройства, а изменить эти характеристики для уже спроектированных и изготовленных устройств на практике чрезвычайно трудно. Таким образом, первичные методы обычно используются только для вновь разрабатываемых устройств. В случае уже работающих устройств имеется возможность использовать вторичные методы, которые будут описаны ниже.



Результаты, описанные ранее, используются в технологии ступенчатого сжигания. На первой стадии для организации процесса горения создаются условия, типичные для богатой смеси (эквивалентное отношение около $\Phi = 1,4$), для того чтобы образовалось минимальное количество соединений:



Затем создаются условия обогащения смеси кислородом для получения стехиометрических условий для горения смеси. Молекулы азота (N_2), образующиеся на первой стадии, не превращаются в NO по термическому механизму, поскольку температура горения постоянно понижается за счет излучения и конвективного переноса тепла. Дальнейшее уменьшение содержания NO может быть достигнуто, если на второй стадии создать определенный избыток воздуха. Затем можно использовать третью стадию горения, добавив топливо (процесс дожигания) и уменьшив содержание NO за счет реакций



Из-за высокой энергии активации ($T_a \sim 38200$ K) реакции термического образования NO любая схема, которая снижает максимальные температуры, будет снижать и выход NO. В струйных пламенах предварительно неперемешанной смеси излучение от фронта пламени, которое снижает максимальную температуру, оказывает очень сильное воздействие на образование NO. Весьма заманчивым представляется ввести «инертный» газ-разбавитель, например азот или воду, чья теплоемкость дополнительно снизила бы максимальную температуру. Для этих целей инертными можно считать отработанные газы. Когда указанный эффективный процесс организуется в поршневых двигателях, он называется *рециркуляцией выхлопных газов*, а в случае тепловых установок – *рециркуляцией топочных газов*. Несмотря на успешное применение процесса рециркуляции выхлопных газов, высокая температура и давление в дизельных двигателях и



двигателях внутреннего сгорания способствуют образованию оксидов азота NO. По этой причине устройства, в которых горение происходит при низких температуре и давлении, привлекают все возрастающее внимание.

Такие устройства включают паротурбинные агрегаты (циклы Ренкина и Калина), газотурбинные двигатели, двигатели Стирлинга и топливные элементы.

Добавки воды устойчиво снижают выход NO_x до тех пор, пока массовый расход воды не будет приблизительно равен массовому расходу топлива; тогда количество CO и несгоревших углеводородов быстро возрастает до неприемлемого уровня. Дальнейшие улучшения были достигнуты при использовании пламен предварительно перемешанной смеси при низких температурах в условиях бедных смесей. То, что в условиях бедных смесей можно ожидать низкий выход NO, видно из рис. 6.24, где представлены результаты для пламен бедных, предварительно перемешанных смесей. Отметим, что образующиеся оксиды азота почти не зависят от типа стабилизатора пламени. Последнее согласуется с концепцией о том, что большая часть NO образуется из CH (по механизму Фенимора) и сверхравновесных атомов кислорода O (по механизму образования NO из N_2O) в реакциях, происходящих во фронте пламени.

Конечно, для любой системы, использующей процесс горения, чем дольше время пребывания смеси при высокой температуре, тем ближе система к достижению равновесной концентрации NO. Следовательно, оптимальное время необходимо выбирать так, чтобы все топливо было окислено, а образование таких промежуточных компонентов, как CO и NO, было бы прервано быстрым охлаждением.

Для горения бедных, предварительно перемешанных смесей важно, чтобы топливо было хорошо перемешано. Результаты, представленные на рис. 6.8, показывают, что для данной средней концентрации топлива c меньше всего NO_x образуется, когда величина c'^2 равна нулю. Степень неперемешанности смеси U равна величине c'^2 , нормированной на ее максимально возможное значение для данной концентрации топлива c . Послед-



няя может быть определена из соотношения Хаусдорфа: $c'^2_{\text{тах}} = c(1 - c)$; величина $c'^2_{\text{тах}}$ достигает нулевого значения, когда концентрация c равна нулю или единице. При $U = 0$ скалярные величины полностью перемешаны и гомогенны; при $U = 1$ перемешивания не происходит, даже если величина c'^2 мала.

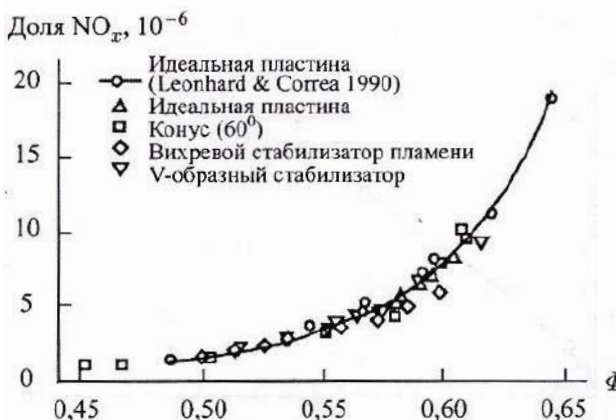


Рис. 6.24. Выход NO_x как функция эквивалентного отношения Φ для различных типов стабилизаторов пламени ($T = 615$ К, $p = 10,2$ бар)

Как показывает рис. 6.24, низкий выход NO_x можно получить, если постоянно увеличивать степень обеднения смеси. На практике этому препятствуют два обстоятельства. При увеличении степени обеднения смеси конечная температура пламени становится более низкой и, таким образом, выход NO_x уменьшается. В то же самое время уменьшается скорость превращения CO в CO₂. Таким образом, существует нижняя граница для величины эквивалентного отношения Φ , когда концентрация образующегося CO становится неприемлемо высокой. Более пристальное изучение этого явления показывает, что реакция $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ имеет неожиданно низкую энергию активации. Для температуры пламени 1500 К аррениусовский член, $\exp(-E_a/RT)$, по существу равен единице, и константа скорости при этом уже не зависит от температуры. Сильная температур-

ная зависимость конверсии СО объясняется сильной температурной зависимостью концентрации ОН. Таким образом, низкая скорость окисления СО объясняется уменьшением концентрации ОН, а не уменьшением константы скорости в отличие от скорости образования NO_x .

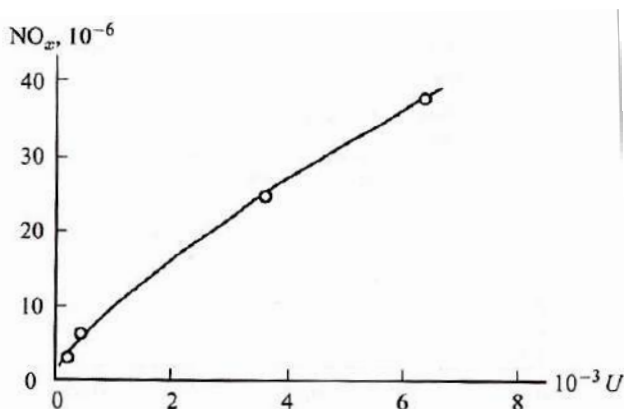


Рис. 6.25. Качественное соотношение между количеством образовавшегося NO_x и параметром неперемешанности смеси U

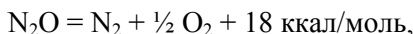
Вторым препятствием к уменьшению выхода NO_x за счет увеличения обеднения смеси в газотурбинных двигателях является появление больших флуктуаций давления в камере сгорания. Для камеры сгорания газотурбинного двигателя, работающего при давлении 15 бар, часто наблюдаемые флуктуации давления ± 2 бар просто повредят двигатель. При уменьшении величины Φ скорость распространения пламени уменьшается. При этом пониженные скорости химических реакций становятся все более чувствительными к изменениям температуры и концентрации, которые наблюдаются при осцилляциях давления в камере сгорания. Осцилляции давления в камере сгорания, которые обычно происходят с частотами, определяемыми акустическими модами камеры (от $\nu = 100$ до 1000 Гц), обуславливают низкие скорости реакции и, следовательно, скорость тепловыде-



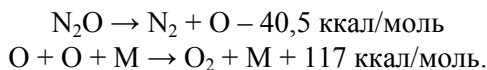
ления будет изменяться с той же частотой, потенциально усиливая осцилляции давления. Волны сжатия от камеры сгорания могут вызывать модуляции потока топлива на входе и воздушного потока. Эти модуляции также могут усиливать осцилляции давления в камере сгорания.

6.5.5. Реакция распада. Распад оксида азота (I)

Эта реакция, протекающая по уравнению:



идет в две последовательные стадии:



Большая эндотермичность первой стадии требует большой энергии активации, которая, по экспериментальным данным, равна ~ 53 ккал/моль. Кроме того, сам механизм распада молекулы N_2O существенно отличается от рассмотренных выше реакций в том отношении, что в момент реакции реагирующая система представляет собой не комплекс из двух или трех молекул, а только одну молекулу, обладающую достаточной энергией для разрыва одной из ее химических связей. Реакции такого типа называются *мономолекулярными*.

Каким образом может молекула N_2O приобрести энергию в 53 ккал/моль, необходимую для реакции? Очевидно, что только за счет перераспределения энергии при столкновениях с другими молекулами.

Скорость реакции пропорциональна мгновенной концентрации таких богатых энергией молекул N_2O^* . Скорость их образования равна:

$$Z \text{ N}_2\text{O} + \text{M} e^{-\frac{53000}{RT}},$$



где Z_{N_2O+M} – число столкновений молекул N_2O с любой молекулой системы.

При равновесии скорость образования активных молекул равна сумме скоростей реакций распада N_2O^* на N_2 и O и скорости дезактивации, т.е. полному числу столкновений, испытываемых этими активными молекулами:

$$Z_{N_2O+M} e^{-\frac{53000}{RT}} = Z_{N_2O^*+M} + kn_{N_2O^*}.$$

Полагая, что

$$Z_{N_2O+M} = \zeta n_{N_2O} n \text{ и } Z_{N_2O^*+M} = \zeta n_{N_2O^*} n$$

(ζ – число столкновений, рассчитанное на 1 см^3 , равное, согласно кинетической теории газов, приблизительно $10^{10} 1/\text{см}^3 \text{сек}$), и k – константу скорости распада N_2O^* , равной $1/\tau^*$, где τ^* – среднее время жизни молекулы N_2O^* , найдем:

$$n_{N_2O^*} = \frac{\zeta n e^{-\frac{53000}{RT}}}{\frac{1}{\tau^*} + \zeta n}$$

$$W = \frac{n_{N_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn_{O_2}}{dt} = \frac{1}{\tau^*} n_{N_2O^*} = \frac{\frac{1}{\tau^*} e^{-\frac{53000}{RT}}}{1 + \frac{1}{\tau^* \zeta n}}$$

При больших давлениях (т.е. при больших n) вторым членом знаменателя можно пренебречь, и мы получим для скорости реакции выражение:

$$W_{\infty} = \frac{1}{\tau^*} e^{-\frac{53000}{RT}} n.$$

Для рассматриваемой реакции еще при p , равном 8000 мм Hg и $T = 938 \text{ K}$, знаменатель несколько больше единицы. Численные значения равны:



$$\tau^* = 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ сек}, \quad \zeta = 1.6 \cdot 10^{-10} \frac{\text{см}^3}{\text{сек}}.$$

Для реакции 1% N_2O при этих условиях понадобилось бы приблизительно пять секунд.

При более низких давлениях, наоборот, второй член в знаменателе может стать много больше единицы, и скорость реакции окажется пропорциональной n^2 , т.е. реакция станет бимолекулярной. Для реакции распада N_2O такой переход в бимолекулярную область осуществляется уже при давлениях порядка 200-300 мм Hg .

Для других мономолекулярных реакций распада больших, состоящих из большого числа атомов, молекул, среднее время жизни возбужденных молекул τ^* на один два порядка больше. Потому что, даже если такая молекула в целом и обладает достаточно большой энергией, вероятность того, что эта энергия сосредоточится на нужные связи, может быть весьма мала (тем меньше, чем больше число атомов). Поэтому эти реакции подчиняются мономолекулярному закону до более низких давлений.

Контрольные вопросы

1. Какие физико-химические аспекты имеет СВС?
2. Как происходит горение смеси тантала с углеродом?
3. Как оксиды азота загрязняют окружающую среду?
4. Каким газом является озон?
5. Объясните механизм образования оксидов азота по Зельдовичу.
6. Как образуются NO по механизму Фенимора?
7. Объясните механизм реакций при горении СВС-систем.
8. Как происходит кинетика горения водорода?

Литература

1. Thomson J.J. On the masses of the ions in gases at low pressures // Phil. Mag. (ser.5). – V. 48. – 1899. – P. 547-561.
2. Wilson H.A. The electrical properties of flames and incandescent solids. London, University Press, 1912.



3. Z.A. Mansurov. Soot formation: textbook // Almaty: Kazakh University, 2012. – p. 167.
4. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М.: Физматлит, 2003. – 352 с.
5. Мансуров З.А. Сажеобразование в процессах горения: обзор // Ж. Физика горения и взрыва, 2005. – Т. 41. – № 6. – С. 137-156.
6. Haynes B.S., Wagner H. Gg. Soot formation // Prog. Energy Comb. Sci. 1981. – V. 7. – P. 229-273.
7. Homann K.H., Wagner H.G. Some aspects of soot formation // Dynamics of Exothermicity / J. Ray Bawen (Ed.). (Combust. Sc. Technol. Book Series; V. 2). Carbon and Breach Publishers, 1996. – P. 151-184.
8. Calcote H.F. The role of ions in soot formation // Abstr. of the III Intern. Seminar on Flame Structure. – Alma-Ata, 1989.
9. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.
10. Mansurov Z.A. Cool sooting flames of hydrocarbons // J. Thermal Science, 2001. – Vol. 10. – № 3. – P. 269-280.
11. Вагнер Х.Г., Мансуров З.А. Сажеобразование в процессах горения // Химия и химическая технология. Современные проблемы: ежегод. обзор статей ученых-химиков / под ред. проф. З.А. Мансурова. – Алматы, 2004. – С. 35-68.
12. Bonig M., Feldermann C., Jander H., et al. Soot formation in premixed C_2H_2 flat flames at elevated pressure // 23 Symp. (Intern.) on Combustion. – Pittsburgh: The Combust. Inst., 1991. – p. 1581.
13. Soot Formation in Combustion, Round Table Discussion / H. Bockhorn (Ed.). – Heidelberg Springer Verlag, 1991.
14. Штерн В.Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. – М.: Изд-во АН СССР, 1960.
15. Погосян М.Д., Симонян Т.Г., Арсентьев С.Д., Манташян А.А. Закономерности тепловыделения и накопления радикалов в области холоднопламенного и высокотемпературного окисления пропана. – Новосибирск: ИТПМ СО АН СССР, 1988.
16. Bohm H., Hesse D., Jander H., et al. The influence of pressure and temperature on soot formation in premixed flames // 22 Sump. (Intern.) on Combustion, 1988. – P. 403-411.
17. Mansurov Z.A. Combustion, detonation, shock waves // Zeldovich Memorial. 1994. – V. 2. – P. 51-54.
18. Mansurov Z.A. Cool sooting flames of hydrocarbons // J. Thermal Science, 2001. – Vol. 10. – № 3. – P. 269-280.
19. Gerhardt P., Löffler S., Homann K.H. The formation of polyhedral carbon ions in fuel-rich acetylene and benzene flames // 22 Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1988. – P. 395-401.



20. Howard J.B., McKinnon J.T., Makarovskiy Y., et al. Fullerenes C_{60} and C_{70} in flames // *Nature* 1991. – V. 352. – P. 139-141.
21. Richter H., Labrocca A.J., Grieco W.J., Taghizadeh K., Lafleur A.L., Howard J.B. Generation of higher fullerenes in flames. *J Phys Chem B* 1997; 101: 1556-1560.
22. Grieco W.J., Howard J.B., Rainey L.C., Vander Sande J.B. Fullerenic carbon in combustion-generated soot. *Carbon* 2000; 38:597-614.
23. Frenklach M. Ebert L.B. Comment on the proposed role of spheroidal carbon clusters in soot formation // *J Phys. Chem.* 1988. – V. 92. – P. 561-563.
24. Lafleur A.L., Howard J.B., Marr J.A., Yadav T. Proposed fullerene precursor corannulene identified in flames both in the presence and absence of fullerene production // *J Phys Chem* 1993. – V. 97. – P. 13539-13543.
25. Pope C.J., Howard J.B. Further testing of the fullerene formation mechanism with predictions of temperature and pressure trends // 25th Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1994. – P. 671-678.
26. Baum T., Löffler P., Weilmunster P., Homann K.H. Fullerene ions and their relation to PAH and soot in low-pressure hydrocarbon flames. *Ber Bunsenges Phys. Chem.* 1992; 96:841-857.
27. Ahrens J., Kovacs R., Shafranovskii E.A., Homann K-H. Online multi-photon ionization mass spectrometry applied to PAH and fullerenes in flames. *Ber Bunsenges Phys Chem* 1994; 98:265-268.
28. Bachmann M., Wiese W., Homann K-H. PAH and aromers: precursors of fullerenes and soot. Twenty-sixth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute. Pittsburgh. 1996. p. 2259-2267.
29. Stone A.J., Wales D.J. Theoretical studies of icosahedral C_{60} and some related species. *Chem Phys Lett* 1986;128:501-503.
30. Золотухин И.В., Густов А.В. Анализ методов получения фуллеренов // *Перспективные материалы.* – 2002. - № 2. – С. 5-12.
31. Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Мансуров З.А. Образование фуллеренов в пламени при воздействии газового разряда // *Известия НАН РК: серия химическая.* – 2006. – № 2. – С. 15-18.
32. Степанов К.Л., Станкевич Ю.А., Станчиц Л.К. и др. Влияние электронной плотности на кинетику образования фуллеренов в углеродной плазме // *Письма в журнал технической физики.* – 2003. – Т. 29. – Вып. 22. – С. 10-15.
33. R.L. Vander Wal, T.M. Ticich, V.E. Curtis. Substrate-support interactions in metal-catalyzed carbon nanofiber growth // *Carbon* 39 (2001) 2277-2289.
34. L. Yuan, K. Saito, W. Hu, Z. Chen. Ethylene flame synthesis of well-aligned multiwalled carbon nanotubes. // *Chem. Phys. Lett.*, 2001. – V. 346. – P. 8.



35. Mansurov Z.A., Prikhodko N.G., Lesbaev B.T., Chenchik D.I. Control of the synthesis of fullerenes and nanotubes in hydrocarbon flames // Bock of abstracts. First Asian carbon conference. – Delhi, (2009). – P. 9.
36. М. Нажипкызы, З.А. Мансуров, И.К. Пури, Т.А. Шабанова, И.А. Цыганова. Получение супергидрофобной углеродной поверхности при горении пропана // Нефть и газ. – 2010. – № 5 (59) . – С. 27-33.
37. Levesque A., Binh V.T., Semet V., guillot D., Filit R.Y., Brookes M.D. et al. Mono disperse carbon nanopearls an a foam-like arrangement: a new carbon nano-compound for cold cathodes // Thin Solid Folms. – 2004; 464-465: 308-14.
38. N. G. Prikhodko, B. T. Lesbaev, M. Auelkhankyzy, and Z. A. Mansurov Synthesis of Graphene Films in a Flame // Russian Journal of Physical Chemistry B, 2014. – V. 8. – No. 1. – P. 61–64.
39. Mansurov Z.A., Prikhodko N.G., Auyelkhankyzy M., Lesbayev B.T., Nazhipkyzy M. Synthesis of single and few layer graphenes in flames // 7th European Combustion Meeting. March 30-2 April, 2015, Budapest, Hungary.
40. Mansurov Z.A. Soot formation: textbook. – Almaty: Kazakh University, 2015. – P. 167.
41. Гарел Д., Гарел О. Колебательные химические реакции. – М.: Мир, 1986.
42. Жаботинский А.М. Концентрационные колебания. – М.: Наука, 1974.
43. Мансуров З.А., Приходько Н.Г., Савельев А.В. Образование ПЦАУ, фуллеренов, углеродных нанотрубок и сажи в процессах горения. – Алматы: Қазақ университеті, 2012. – 383 с.
44. Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М.: Изд-во «Бином», 1999.
45. Химия синтеза сжиганием: пер. с японск. / под ред. М. Коидзуми. – М.: Мир, 1998.
46. Варнатц Ю., Масс У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / пер. с англ. Г.Л. Агафонова; под ред. П.А. Власова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 352 с.
47. Henning B. Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models. – Springer London, Limited, 2011. – p. 606.
48. Johannes J., Amsini S., Michael S. Flow and Combustion in Advanced Gas Turbine Combustors. – Springer, 2013. – p. 492.
49. Bockhorn H. Soot Formation in Combustion: Round Table Discussion / ed. Heidelberg. – Springer Verlag, 1994.
50. Mansurov Z.A. Combustion, Expolsion and Shock Waves. – Vol. 48. – №5. – P. 561-569. – 2012.
51. Mansurov Z.A. Advanced Materials Research. – Vol. 486. – 2012. – Pp. 134-139.



52. Mansurov Z.A. Cool sooting flames of hydrocarbons // J. of Thermal Science. – 2001. – Vol. 10. – № 3. – P. 269-280.
53. Slavinskaya N. A. and Frank P. A modelling study of aromatic soot precursor formation in laminar methane and ethane flames // J. Combust. – Flame. 2009. – Vol. 156. – Pp. 1705–1722.
54. Мансурова З.А., Калтаева А., Шакибаева Н. Экспериментальное исследование колебательного режима окисления бутана // Химическая физика. – № 3. – 1999. – С. 79.
55. Зельдович Я.Б., Воеводский В.В. Тепловой взрыв и распространение пламени в газах / под общ. ред. Я.Б. Зельдовича. – Алматы: Казак университеті, 2004. – 200 с.



7. НАНОКРИСТАЛЛЫ

7.1. Введение

Раздел посвящен малым кристаллам, в которых значительная доля атомов (молекул, ионов) расположена на поверхности или в приповерхностном слое. Так как размеры малых кристаллов L находятся в пределах $10^0 < L < 10^2$ нм, то их называют *нанокристаллами*. К нанокристаллам относят отдельные частицы, наноразмерные кристаллические блоки в компактных материалах, а также тонкие пленки и нити, один из размеров которого находится в нанодиапазоне (рис. 7.1).

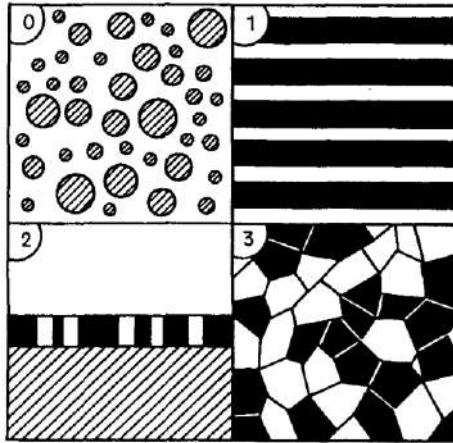


Рис. 7.1. Различные структуры наноматериалов: порошки в различных средах, многослойные материалы, пленки на подложках, нити, трехмерные композиты

Свойства нанокристаллов отличаются от свойств крупных кристаллов и блоков по двум причинам: 1) из-за значительной



доли поверхностных атомов и 2) малости геометрических размеров (размерный эффект).

Долю атомов на поверхности характеризует величина удельной поверхности $S_{уд}$, равная отношению площади поверхности кристалла $S_{кр}$ к его объему $V_{кр}$ или к массе:

$$S_{уд} = S_{кр} / \rho V_{кр} \quad \text{или} \quad S_{уд} = f (1/\rho \cdot L);$$

приближенно

$$S_{уд} \sim 1000/L, \text{ м}^2/\text{г}.$$

Здесь ρ – плотность; f – коэффициент, величина которого определяется формой кристалла. Для сферических частиц $f=3$, для кубиков $f=6$ и т.д. В последней приближенной формуле L выражено в нм.

Геометрические размеры играют существенную роль в нанокристаллах, длина, ширина или высота которых соизмеримы или меньше характеристических размеров для каких-либо свойств кристаллов. Например, для магнитных свойств это размер магнитных доменов, для оптических – размер или длина пробега экситонов и т.д. Размерный эффект наблюдают в трехмерных нанокристаллах, в пленках и нитях. Для этого достаточно, чтобы существовал критический размер хотя бы вдоль одной из осей координат, превышение которого сопровождалось изменением физических, физико-химических или химических свойств вещества.

Таким образом, несмотря на жесткую взаимосвязь между величинами S (доля поверхностных атомов) и L (размер кристаллов), они могут играть роль независимых друг от друга факторов, которые по различным механизмам воздействуют на свойства нанокристаллов.

Ниже различия в свойствах нанокристаллов и массивных кристаллических блоков рассмотрены на нескольких примерах.



7.2. Рост кристаллов

Наиболее ярко влияние поверхности на термодинамические свойства твердого тела проявляется в процессах образования и роста кристаллов. Изменения термодинамического потенциала на начальной стадии роста кристаллов из расплава или из насыщенного раствора иллюстрирует схема на рис. 7.2.

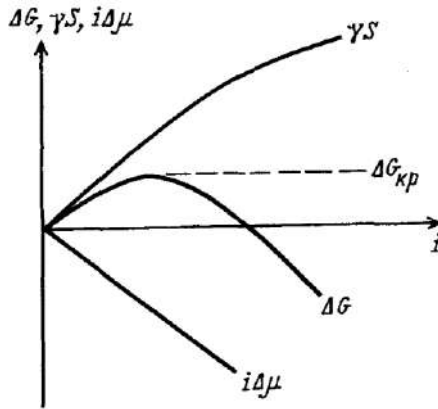


Рис. 7.2. Изменение термодинамических функций при образовании зародыша новой фазы

В упрощенной модели Фольмера термодинамический потенциал ΔG растущего кристалла отсчитывают от уровня среды (расплав, насыщенный раствор, насыщенный пар). Величина ΔG складывается из приращений химического потенциала атомов при переходе из расплава в объем кристалла ($\Delta\mu = \mu_{\text{кр}} - \mu_{\text{ср}}$) и на его поверхность (γS).

Тогда избыточный (по сравнению со средой) термодинамический потенциал формирующегося кристалла $\Delta G(i)$, кДж/моль равен сумме вкладов объемных и поверхностных атомов:

$$-\Delta G(i) = i\Delta\mu - \gamma S.$$



Здесь i – число атомов, перешедших из раствора в кристалл, $\Delta\mu = \mu_{\text{ср}} - \mu_{\text{кр}}$, $\mu_{\text{кр}}$ и $\mu_{\text{ср}}$ – химический потенциал атомов в кристалле и расплаве соответственно, γ – поверхностная энергия, S – площадь поверхности кристалла, пропорциональная $S \approx i^{2/3}$. На схеме рис. 7.2 изменения каждого слагаемого описывают кривые $i\Delta\mu$ и γS .

Как видно, зависимость термодинамического потенциала $\Delta G(i)$ растущего кристалла от числа атомов в системе кристалл / расплав проходит через максимум. Точка максимума делит нанокристаллы по числу атомов в них на две части. Слева от точки максимума в частицах «слишком много» поверхностных атомов и они энергетически невыгодны относительно расплава. Справа от точки максимума, наоборот, атомам из расплава энергетически выгодно присоединиться к кристаллу. Нанокристаллы, размер которых соответствует точке максимума на зависимости $\Delta G(i)$, называют *критическими зародышами*. Число атомов в критическом зародыше i^* достигает $10^3 - 10^6$.

Здесь же следует подчеркнуть, что величина ΔG в рассмотренном примере отсчитывается от уровня среды, а основная роль в наблюдаемом явлении принадлежит поверхности, а не размерному эффекту.

7.3. Внутренняя энергия

В малых частицах кристаллическое поле, связывающее атомы твердого тела в единое целое, слабее, чем в крупных блоках. Этот вывод следует из модели, использованной при расчете потенциальной энергии $U(R)$ неметаллов (R – межатомное расстояние). В приближении парных взаимодействий, энергия кристаллической решетки $U(R)$ равна произведению средней энергии атома ϕ_i на полное число атомов N :

$$U(R) = 1/2 N \cdot \phi, \text{ где } \phi = \sum \phi_i.$$



В свою очередь, энергия атома ϕ_i является суммой энергий парных взаимодействий этого атома со всеми остальными атомами. Суммирование производится по всем атомам кристалла, включая 1-ю, 2-ю, 3-ю и все последующие координационные сферы. В нанокристаллах число координационных сфер в окружении атомов ограничено размером частицы. Поэтому энергия ϕ , приходящаяся в среднем на один атом нанокристалла меньше, чем в массивном кристалле.

О границах и масштабе эффекта, вызванного снижением внутренней энергии, можно судить не только по изменению термодинамического потенциала кристалла относительно расплава, но и по результатам измерений параметра решетки, плотности, теплоемкости, температуры плавления нанокристаллов. Эффект перехода в нанокристаллическое состояние, в котором термодинамические характеристики кристалла зависят от его размеров, регистрируют и на компьютерных моделях и наблюдают экспериментально.

На рис. 7.3 показаны результаты компьютерных расчетов температурной зависимости внутренней энергии U , эВ/молек. и теплоемкости c_V , k_B частиц льда из 40 молекул H_2O . Вблизи 210 К наблюдаются небольшой скачок внутренней энергии и максимум на кривой теплоемкости, свидетельствующие о плавлении, как фазовом переходе в структуре льда. В макрокристаллах льда плавление сопровождается размораживанием трансляционной (диффузия), ориентационной и вращательной подвижности. В компьютерных частицах $(H_2O)_{40}$ трансляционная подвижность не может быть реализована и структурный переход отражает лишь появление ориентационного беспорядка. В постоянном электрическом поле, которое препятствует разориентации диполей H_2O , признаки фазового перехода при 210 К сглажены до неузнаваемости.



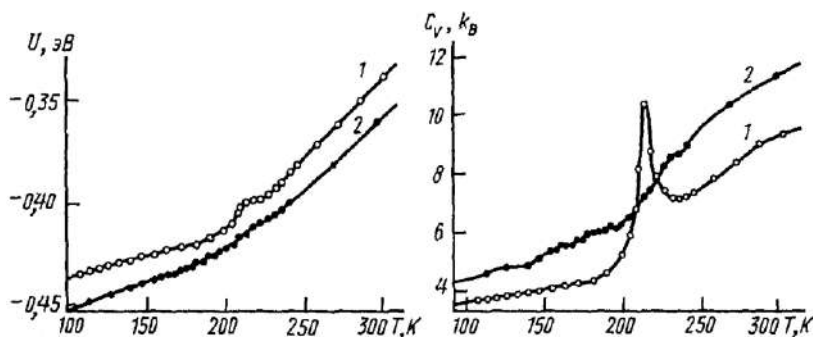


Рис. 7.3. Внутренняя энергия и теплоемкость кластеров льда $(\text{H}_2\text{O})_{40}$ в интервале 100-300 К 1 – без электрического поля; 2 – в однородном электрическом поле напряженностью $E = 10^7$ В/см.

Результаты компьютерных расчетов $T_{\text{пл}}$ ряда нанокристаллов (см. таблицу 1) указывают на то, что плавное снижение $T_{\text{пл}}$ металлов начинается в частицах из тысяч атомов и резкий спад – в частицах из десятков-сотен атомов.

Таблица 7.1

Температура плавления нанокристаллов, состоящих из N атомов или молекул (результаты компьютерных расчетов)

Ag		Pb		H ₂ O	
N, ат	$T_{\text{пл}}, \text{К}$	N, ат	$T_{\text{пл}}, \text{К}$	N, ат	$T_{\text{пл}}, \text{К}$
∞	1234	∞	601	∞	273
459	700	4033	550	40	210
146	600	201	450	24	110

К аналогичному выводу приводят результаты экспериментов. Данные рис. 7.4 демонстрируют зависимость $T_{\text{пл}}$ сульфида кадмия от размеров частиц. Заметное снижение температуры плавления начинается при размерах $L_{\text{нано}} < 2$ нм. При $L_{\text{нано}} \approx 1.5$ нм температура плавления снижается примерно в два раза.

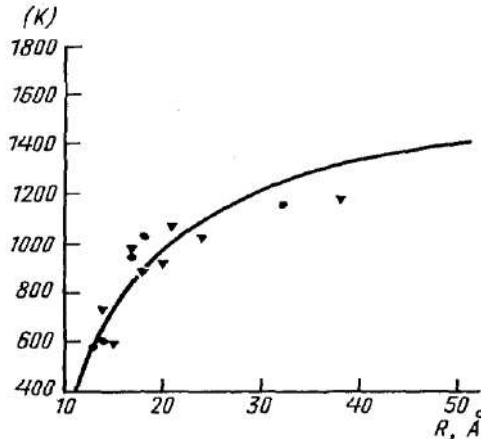


Рис. 7.4. Зависимость температуры плавления CdS от размера нанокристаллов

7.4. Структурные дефекты

Межзеренные границы и межфазные поверхности служат обрамлением наноразмерных кристаллических блоков, а в их объеме могли бы существовать точечные и линейные дефекты. Однако для распределения вакансий и дислокаций в нанокристаллах существуют определенные ограничения.

Средняя по поликристаллу концентрация точечных дефектов, например вакансий, может оказаться недостаточной для поштучного распределения их по всем нанокристаллическим блокам. Действительно, в кристаллическом блоке размером 10–20 нм содержится до 10^4 атомов. Следовательно, только при равновесной концентрации вакансий $n_v \geq 10^{-4}$, т.е. при температуре, близкой к температуре плавления, число наночастиц окажется соизмеримым с количеством вакансий. При $T \ll T_{пл}$ будет испытываться недостаток в вакансиях для распределения их по всем частицам.



Для линейных дефектов ситуация в малых частицах также неблагоприятна, так как наноразмерные кристаллические области в поликристаллах слишком малы для действия источников размножения дислокаций.

Следует также отметить, что стабилизации точечных и линейных дефектов в нанокристаллах препятствуют так называемые силы изображения, стремящиеся вытолкнуть их из объема к поверхности. Для пояснения этого эффекта рассмотрим винтовую дислокацию, оказавшуюся в объеме наночастицы. Ее энергия зависит от расстояния до поверхности l по закону:

$$W/L = (\mu b^2 / 4\pi) \ln(\alpha l / b).$$

Здесь W – энергия дислокации, L – ее длина, μ – модуль сдвига, α – множитель, учитывающий энергию ядра, b – параметр решетки, l – расстояние от линии дислокации. Отсюда сила, действующая на дислокацию вблизи поверхности наноблока и стремящаяся ее продвинуть к ней, равна:

$$F/L = -d(W/L)/d(-l) = \mu b^2 / 4\pi l.$$

Следовательно, благодаря действию упругих напряжений, которые создают вокруг себя структурные дефекты, свободная поверхность притягивает их к себе. Действующие вблизи поверхности силы называют *силами изображения*. Для дислокаций силы изображения обратно пропорциональны расстоянию до поверхности.

Таким образом, из-за ограничений, возникающих по причине малости нанокристаллов и действию сил изображения, вероятность стабилизации структурных дефектов в их объеме ничтожно мала. Электронно-микроскопические наблюдения подтверждают этот вывод.



7.5. Механические свойства

Механическая прочность и пластичность относятся к структурно-чувствительным свойствам твердого тела. Величины максимального разрывного напряжения (σ_{\max}) и предела текучести (σ_T) зависят от содержания структурных дефектов и размеров кристаллических блоков.

Прочность реальных материалов в 10^2 - 10^3 раз меньше теоретического значения прочности межатомных связей. Например, прочность С-С связи равна 110 ГН/м^2 , а прочность вытянутого полиэтилена при 80 К составляет всего $1,5 \text{ ГН/м}^2$. Катастрофически низкий уровень прочности по сравнению с теоретическими значениями вызван присутствием различных структурных дефектов. На дефектах концентрируются механические напряжения, зарождаются и развиваются трещины. Поэтому бездефектные одномерные материалы малой толщины (нити) отличаются высокими механическими показателями.

Нити толщиной меньше мкм с защищенной поверхностью выращивают или вытягивают в строго контролируемых условиях. Чем тоньше нить, тем меньше вероятность ее неконтролируемого разрыва. Вопреки поговорке «где тонко, там и рвется», прочность тонких нитей близка к теоретическому значению (см. таблицу 7.2). Рекордно высокой прочностью обладают недавно обнаруженные графитовые нанотрубки.

Для пластичности также характерен размерный эффект, но, в отличие от прочности, предел текучести σ_T тем выше, чем больше в материале содержится линейных дефектов – дислокаций. Рост σ_T вызван отталкиванием дислокаций друг от друга, что затрудняет развитие пластической деформации. Так как дислокации накапливаются в материале при развитии пластической деформации, то эффект называют *деформационным упрочнением*.



Таблица 7.2

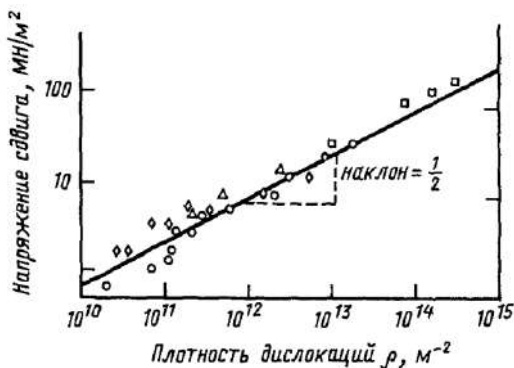
Максимальное разрывное напряжение нитей.

Расчет σ_m по формуле: $\sigma_m = \epsilon_1 E$ (ϵ_1 - упругая деформация, предшествующая разрушению, E - модуль Юнга)

Материал	σ_m , ГН/м ²	E , ГН/м ²	ϵ_1	$\sigma_{теор}$
Cu	2.9	190	0.015	39
Ni	10.0	200	0.05	
Fe	13.1	260	0.049	46
Al ₂ O ₃	15.2	460	0.03	46
Графит*)	1050	7000	0.15	

* – графитовые нанотрубки.

Опыт показывает (см. рис. 7.5), что величина σ_T прямо пропорциональна корню квадратному из плотности дислокаций $\rho_{D, м^{-2}}$, или, что тоже самое, обратно пропорциональна среднему расстоянию между дислокациями L_D ($L_D = 1/\rho_D^{1/2}$; ρ_D – плотность дислокаций).

**Рис. 7.5.** Эффект Холла – Питча

Объединение дислокаций в межзеренные границы (полигонизация) приводит к формированию поликристаллической



структуры, в которой микро- или нанокристаллические блоки размером $L_{\text{НАНО}}$ разделены дислокационными границами. В такой структуре зависимость предела текучести материала σ_T от размера зерен $L_{\text{НАНО}}$ описывает уравнение Холла-Питча:

$$\sigma_T = \sigma_0 + k (L_{\text{НАНО}})^{0.5},$$

где: σ_0 – предел текучести макрокристалла, k – параметр, характеризующий данный материал в определенном диапазоне значений L (при снижении $L_{\text{НАНО}} < 10$ нм справедливость уравнения Холла-Питча изучена недостаточно). Значения константы k для различных материалов находятся в пределах $(6 - 20) \cdot 10^4 \text{ Н/м}^{3/2}$. Как следует из уравнения Холла-Питча, для увеличения предела текучести «среднего» материала до 1 ГН/м^2 необходимо снизить размер блоков примерно до 400 нм.

Таким образом, явление деформационного упрочнения кристаллов обусловлено размерным эффектом: чем меньше расстояние между дислокационными границами или чем тоньше нить, тем выше прочность. Для механических свойств размерный эффект проявляется не только в области нм, но и мкм.

7.6. Электронное возбуждение

В электронной подсистеме диэлектриков и полупроводников размерный эффект наблюдают для ширины запрещенной зоны, размера экситона и длины свободного пробега экситонов.

Энергия электронного возбуждения неметаллов (т.е. ширина запрещенной зоны), как правило, меньше энергии возбуждения атомов или молекул, составляющих кристалл. Для полупроводников различие в энергиях возбуждения атомов (молекул) и кристаллов максимально и достигает нескольких эВ. Другими словами, для полупроводников характерен значительный и четко выраженный размерный эффект, который заключается в сни-



жении энергии электронного возбуждения по мере объединения атомов (молекул, ионов) друг с другом и дальнейшем росте формирующегося кристалла. Изменения системы электронных уровней неизбежно сопровождаются совершенствованием атомной структуры при переходе от нерегулярных ассоциатов (кластеров) к нанокристаллам.

На рис. 7.6 представлены результаты расчетов энергии электронного возбуждения нанокристаллов при увеличении их размера. Короткой горизонтальной линией отмечена ширина запрещенной зоны нанокристаллов, т.е. разность энергий между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости. Как видно, формирование электронной структуры нанокристаллов завершается в интервале их размеров от 15 до 50 нм. Дальнейшее увеличение размеров кристаллов не приводит к изменению ширины запрещенной зоны.

В электронно-возбужденных кристаллах диэлектриков и полупроводников электрон в зоне проводимости и положительно заряженная дырка в валентной зоне, расположенные рядом друг с другом, образуют пары ($h^+ \dots e^-$), аналогичные атомам позитрония. Их называют *экситонами*. Энергию $E_{\text{экс}}$, необходимую для того, чтобы разделить электрон и дырку, а также эффективный радиус $R_{\text{экс}}$ экситона можно оценить, воспользовавшись уравнениями Бора для атома водорода, в котором дырка h^+ играет роль ядра. В этом приближении выражения для энергии и радиуса экситона в среде с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{\text{сх}}$ имеют вид:

$$E_{\text{экс}} = e^2 / 2\epsilon_{\text{ef}} R_{\text{экс}} \quad \text{и} \quad R_{\text{экс}} = eh^2 / \epsilon_{\text{ef}}^2 \mu_{\text{ef}}.$$

Здесь: e – заряд электрона, h – постоянная Планка, μ_{ef} – эффективная масса экситона, ϵ_{ef} – эффективная диэлектрическая проницаемость. Положение энергетических уровней экситона (см. схему рис. 7.6) в запрещенной зоне кристалла аналогичны линиям серии Бальмера $E = E_{\text{экс}} / n^2$.



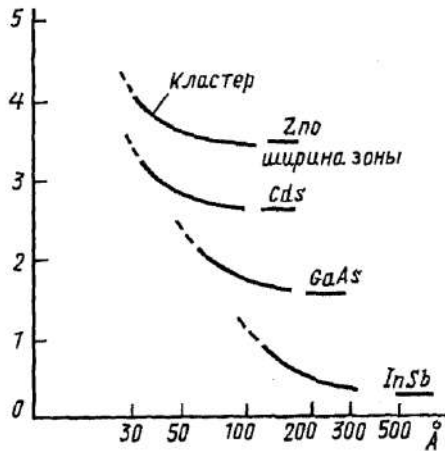


Рис. 7.6. Изменение энергии нижнего возбужденного электронного состояния в зависимости от размера кластера

Таким образом, электронные возбуждения (экситоны) в кристаллах диэлектриков и полупроводников подобны квазичастицам определенного размера с уровнями энергии в запрещенной зоне. Экситоны способны мигрировать в пределах запрещенной зоны и переносить энергию возбуждения (пробег $L_{\text{экс}}$) или излучать ее при своей гибели.

В кристаллах полупроводников и диэлектриков величины $R_{\text{экс}}$ и $L_{\text{экс}}$ достигают десятков и сотен нм соответственно. При $R_{\text{экс}} < L_{\text{нано}}$ расстояние в паре $(h^+..e^-)$ становится меньше равновесного, экситон сжат и его энергия E повышена по сравнению со значением $E_{\text{экс}}$. На рис. 7.7 продемонстрирован размерный эффект в нанокристаллах полупроводника CdS: положение максимума в спектрах экситонного оптического поглощения смещается в сторону высоких энергий при снижении размеров нанокристаллов от 4,0 до 2,1 нм. Наибольший эффект увеличения $E_{\text{экс}}$ достигается в наноразмерных пленках и нитях.



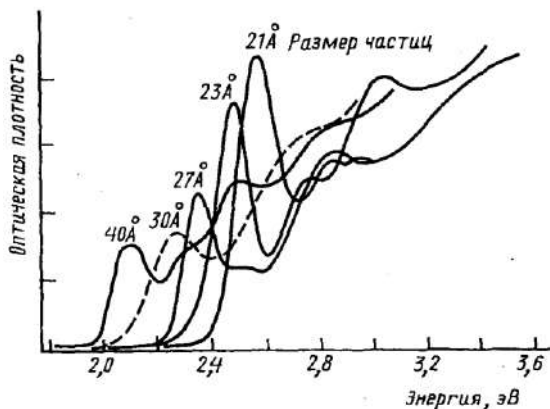


Рис. 7.7. Экситонные спектры образцов, содержащих нанокристаллы CdS размером 32 (1), 2,3 (2), 1,5 (3) и 1,2 (4) нм

Ситуация $L_{\text{экс}} > L_{\text{нано}}$ широко используется в фото- и радиационном катализе. В условиях, когда длина пробега экситона больше размера кристалла вся энергия электронного возбуждения, поглощенная в объеме, достигает поверхности, где может быть использована в химических и физико-химических превращениях с максимальным выходом. Это явление называется *фото- или радиационным катализом*.

7.7. Магнитные свойства

Ферромагнетизм в кристаллах возникает в результате взаимной ориентации магнитных моментов ядер атомов Fe, Ni или Co. Области кристалла, в которых магнитные моменты атомов направлены параллельно друг другу (домены, их размер L_D), стабильны только ниже определенной температуры T_C – температуры Кюри. Выше T_C тепловое движение размывает установившийся порядок в направлениях магнитных моментов атомов и материал переходит в неупорядоченное парамагнитное состояние. Чем меньше упорядоченные области, тем легче нарушить в них магнитный порядок.



В наноразмерных кристаллах – как в отдельных частицах, так и в блоках поликристаллического материала – может оказаться, что размер кристаллических областей $L_{\text{НАНО}}$ станет меньше размера доменов в массивном кристалле. При $L_{\text{НАНО}} < L_D$ дальний порядок во взаимной ориентации магнитных моментов в наночастице легче разрушить, чем в доменах. Поэтому температура Кюри по мере снижения размеров кристаллических областей в область $L_{\text{НАНО}} < L_D$ падает.

Например, в массивных железных материалах температура Кюри T_C равна 1090 К, а в нанокристаллических образцах с размером блоков 6-7 нм T_C оказывается ниже комнатной температуры и составляет всего 170 К. Поэтому может оказаться так, что в нанокристаллическом материале при комнатной температуре дальний магнитный будет порядок нарушен. Столь же ярко проявляется размерный эффект в величинах магнитной проницаемости, коэрцитивного поля (см. рис. 7.8), магнитной анизотропии и др.

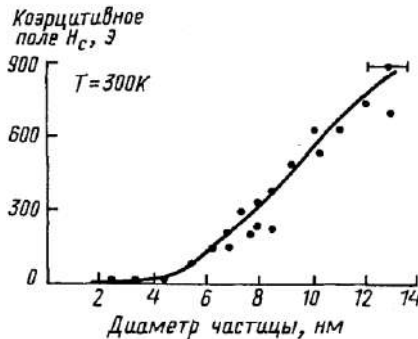


Рис. 7.8. Зависимость коэрцитивного поля, H_c , Э от диаметра частиц железа при 300 К

7.8. Реакционная способность

Существует несколько путей проявления размерного эффекта в кинетике гетерогенных химических реакций. Рассмотрим лишь эффекты, связанные с:



- 1) кинетическим описанием бимолекулярных реакций между молекулами, адсорбированными на поверхности наночастиц;
- 2) фотохимическими реакциями;
- 3) реакциями молекул среды с наночастицами;
- 4) экзотермическими реакциями.

1) В реакциях между молекулами на поверхности наночастиц, реакционная система является набором множества малых площадок, отделенных друг от друга и содержащих каждая лишь ограниченное число реагирующих молекул. На каждой грани наночастицы может разместиться и реагировать друг с другом до нескольких десятков молекул. Законы больших чисел и, соответственно, привычное уравнение скорости бимолекулярной реакции, основанное на законах больших чисел, для расчета константы скорости в этих условиях не пригодно. Необходим стохастический подход, основанный на анализе случайных событий в каждом микрореакторе с последующим суммированием по всей системе.

Результаты компьютерных расчетов скорости бимолекулярной реакции на поверхности наночастиц, выполненные методом Монте-Карло, представлены на рис. 7.9. Здесь по оси абсцисс – размер нанокристаллов, а по оси ординат – значения константы скорости, рассчитанные по классическим уравнениям химической кинетики и компьютерным методом. Как видно, при размерах наночастиц более 20 нм результаты обоих методов совпадают, а при $L < 20$ нм четко проявляется размерный эффект: компьютерная константа, отражающая реальный процесс, превышает ожидаемую скорость химического превращения.

2) При фото- и радиационном облучении макроскопических кристаллов длина пробега экситонов $L_{\text{экс}}$ ограничена встречами с дефектами структуры. Поэтому лишь малая часть их достигает поверхности. В нанокристаллах при $L_{\text{нано}} < L_{\text{экс}}$ все экситоны достигают поверхности. Поэтому при облучении вся поглощенная в объеме энергия электронного возбуждения выносится на поверхность, где используется в химических или физико-химических превращениях. На этом эффекте основаны явления фото- и радиационного катализа.



3) В гетерогенных химических реакциях тв/тв, тв/ж или тв/г обычно принимают, что скорость превращения dN/dt прямо пропорциональна площади поверхности S одного из реагентов:

$$dN/dt = k \cdot S.$$

Для демонстрации размерного эффекта в этом уравнении удобно представить число реагирующих атомов N и площадь контакта реагентов S как $N = (R/b)^3$ и $S = (R/b)^2$. Тогда уравнение скорости реакции примет вид:

$$-dR/dt = f \cdot kR \quad \text{и} \quad \tau_{\text{fin}} = R/(f \cdot k).$$

Здесь R – размер частицы, b – параметр кристаллической решетки, k – константа скорости реакции, f – множитель, величина которого определяется формой частицы, τ_{fin} – характерное время реакции. Следовательно, продолжительность жизни частицы в химической реакции прямо пропорциональна ее размеру. Это проявление размерного эффекта используют, например, в реакциях окисления.

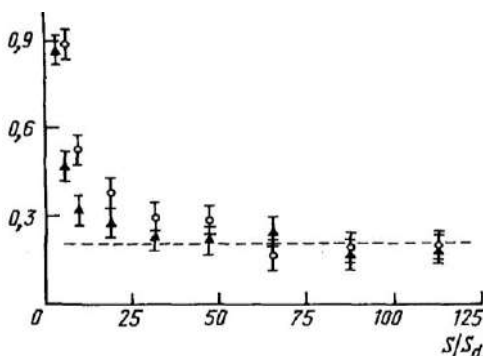


Рис. 7.9. Константа скорости бимолекулярных реакций на поверхности плоских наночастиц
Расчет методом Монте-Карло. S/S_d – отношение площади диска к сечению реакции. Пунктир – скорость бимолекулярной диффузионно-контролируемой реакции

4) В экзотермических гетерогенных реакциях выделяющаяся на поверхности теплота может вызвать тепловое самоускорение реакции. Действительно, из условия теплового баланса следует, что в начальный момент, когда в реакцию вступит поверхностный слой вещества, максимальный разогрев частицы ΔT_{MAX} составит:

$$\Delta T_{\text{MAX}} = \alpha \beta Q / C_m (L_{\text{NANO}} / b).$$

При записи этого соотношения принято, что лишь часть β от теплоты поверхностной реакции Q , кДж/моль, поглощается в объеме и расходуется на разогрев частицы размером L_{NANO} , а скорость выравнивания температуры в объеме частицы – больше скорости реакции. Коэффициент α характеризует отношение поверхности частицы к ее объему ($\alpha \approx 3$ для сферы, 6 для кубика и, примерно, 20 для пластинки). C_m – мольная теплоемкость.

Как видно из ориентировочных оценок, при $Q \geq 20$ кДж/моль и произведении коэффициентов $\alpha \beta \approx 1$, частицы толщиной в десятки атомных слоев в начальный момент могут разогреваться до сотен градусов. Следовательно, для каждой наноразмерной реакционной системы существуют свои критические значения Q , L_{NANO} и температуры, определяющие условия перехода реакции в режим теплового самоускорения.

Четырьмя примерами, выбранными для демонстрации, вовсе не ограничивается влияние размеров частиц на реакционную способность твердых веществ. В нанокристаллическом состоянии частицы твердых веществ максимально раскрывают свою химическую активность и известны случаи, когда химически инертные материалы в нанокристаллическом состоянии превращаются в аномально активные реагенты.

7.9. Кластеры

Крайнее место на шкале размеров твердых частиц принадлежит кластерам. Кластеры представляют собой ассоциаты из нескольких десятков атомов. Их размеры не превышают несколько



ких нм и все или почти все атомы в кластерах находятся в приповерхностном слое. Тот факт, что малые ассоциаты из атомов получили свое отдельное название, указывает на существование их особых свойств.

Кластеры металлов изомерны, т.е. одно и то же количество атомов может быть сложено по-разному и обладать различной энергией. Кроме того, в непрерывном ряду кластеров из увеличивающегося числа атомов, устойчивы лишь отдельные структуры строго определенного состава. Их наблюдают в парах вещества над расплавом методом масс-спектроскопии. Спектры соответствуют существованию в парах лишь небольшого числа нескольких избранных ассоциатов. Числа атомов в относительно стабильных ассоциатах называют *магическими*.

При испарении углерода и некоторых других тугоплавких веществ с направленными межатомными связями формируются стабильные кластеры. В парах углерода они состоят из 60 и более атомов С. Их называют *фуллеренами* и обозначают C_{60} , C_{70} и т.д. нижний индекс указывает число атомов в кластере.

7.9.1. Структура фуллеренов

Фуллерены C_{60} и C_{70} впервые были обнаружены в 1985 году в масс-спектрах продуктов, полученных в результате лазерного испарения графита. В 1990 году для получения фуллеренов был применен простой метод по получению больших (объемных) количеств сажи, содержащей фуллерены, путем распыления графита в инертной среде гелия при низком давлении в плазме электрической дуги. Для выделения фуллеренов от сажи были использованы методы экстракции и сублимации. В последующем дуговой метод был усовершенствован с целью повышения выхода фуллеренов.

Фуллерены представляют собой полые замкнутые оболочки сферической или более сложной 3D формы, построенные из гекса- и пентагональных углеродных ячеек (C_{2n} , $n \geq 15$), каждая из которых имеет 60 или больше углеродных атомов. Молекуляр-



ная группа, известная как фуллерены, содержит другие трехмерные молекулы углерода, включая C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{84} и т.д. Среди этих молекул C_{60} наиболее часто встречающийся фуллерен, состоящий из 20 гексагонов и 12 пентагонов. Фуллерен C_{60} – это устойчивая сферическая кристаллическая молекула с радиусом 0,357 нм и является третьей аллотропной модификацией углерода после алмаза и графита (рис. 7.10, а).

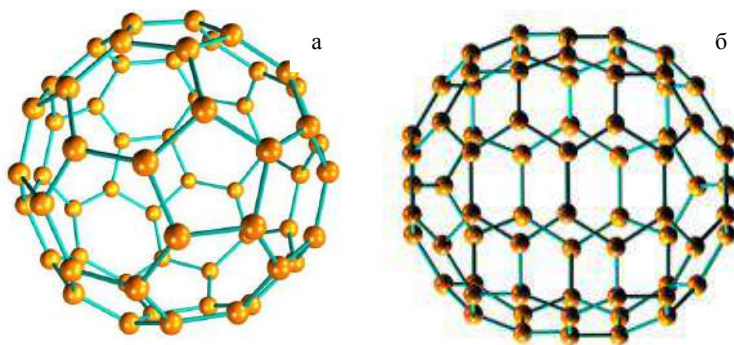


Рис. 7.10. Структура фуллерена C_{60} и C_{70}

Изучение кристаллической структуры порошков и тонких пленок фуллеренов показало, что при комнатной температуре кристалл C_{60} может иметь следующие фазы: ГЦК (гранецентрированная кубическая) – с параметром элементарной ячейки $a = 14,26 \text{ \AA}$; ГПУ (гексагональная плотноупакованная) – с параметрами $a = 10,03 \text{ \AA}$ и $c = 16,435 \text{ \AA}$; орторомбическую – с параметрами $a = 10,93 \text{ \AA}$, $b = 8,98 \text{ \AA}$ и $c = 7,62 \text{ \AA}$; кубическую – с параметром $a = 12,08 \text{ \AA}$. Как правило, ГЦК-решетка характерна для первичной кристаллизации, а термообработка (нагревание до 800°C) приводит к появлению ГПУ-фазы. Кристаллический фуллерен C_{70} встречается также в следующих модификациях: ГЦК с параметром $a = 14,89 \text{ \AA}$ и ГПУ с параметрами $a = 10,53 \text{ \AA}$ и $c = 17,24 \text{ \AA}$. Данные разных авторов по параметрам решеток различаются в пределах $0,5 \text{ \AA}$. Возможной причиной такого раз-



личия может быть то, что силы Ван-дер-Ваальса, удерживающие молекулы в кристалле, слабы, и деформирующие напряжения, возникающие в процессе роста, могут сильно влиять на параметры кристаллической решетки. Поэтому при сравнении результатов необходимо учитывать способ получения кристаллического фуллерена. В молекуле фуллерена C_{60} первое координационное число равно трем. Все атомы углерода находятся в кристаллографически эквивалентных положениях – в вершине одного пятиугольника и двух шестиугольников. Диаметр молекулы C_{60} – 0,71 нм, диаметр внешней полости – 0,5 нм, длина связи С-С в пятиугольнике – 0,1434 нм (связь одинарная), в шестиугольнике – 0,1386 нм (двойная на границе двух гексагонов) и 0,1434 нм (одинарная на границе гексагона и пентагона).

Фуллерен C_{70} образуется в количествах в 5-6 раз меньших, чем C_{60} , при электродуговом способе. По форме он близок к эллипсоиду, размер осей которого – 0,788 и 0,682 нм (рис. 7.10, б).

В C_{70} имеются атомы углерода пяти типов, то есть имеется пять кристаллохимически неэквивалентных позиций атомов углерода (например, есть вершины, где сходятся только шестичленные кольца). Длины связи С-С принимают значения 0,138-0,146 нм. Молекула C_{70} обладает более низкой симметрией, чем молекула C_{60} . Фуллерен C_{70} при комнатной температуре образует гексагональную плотную упаковку. Молекулы фуллерена совершают вращательные движения вокруг положения равновесия с частотой 10^{12} Гц. С понижением температуры ГЦК-решетка переходит в простую кубическую.

Дифрактограммы фуллеренов C_{60} и C_{70} приведены на рисунке 7.11, а значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей в зависимости от угла отражения для фуллеренов представлены в таблице 7.3.



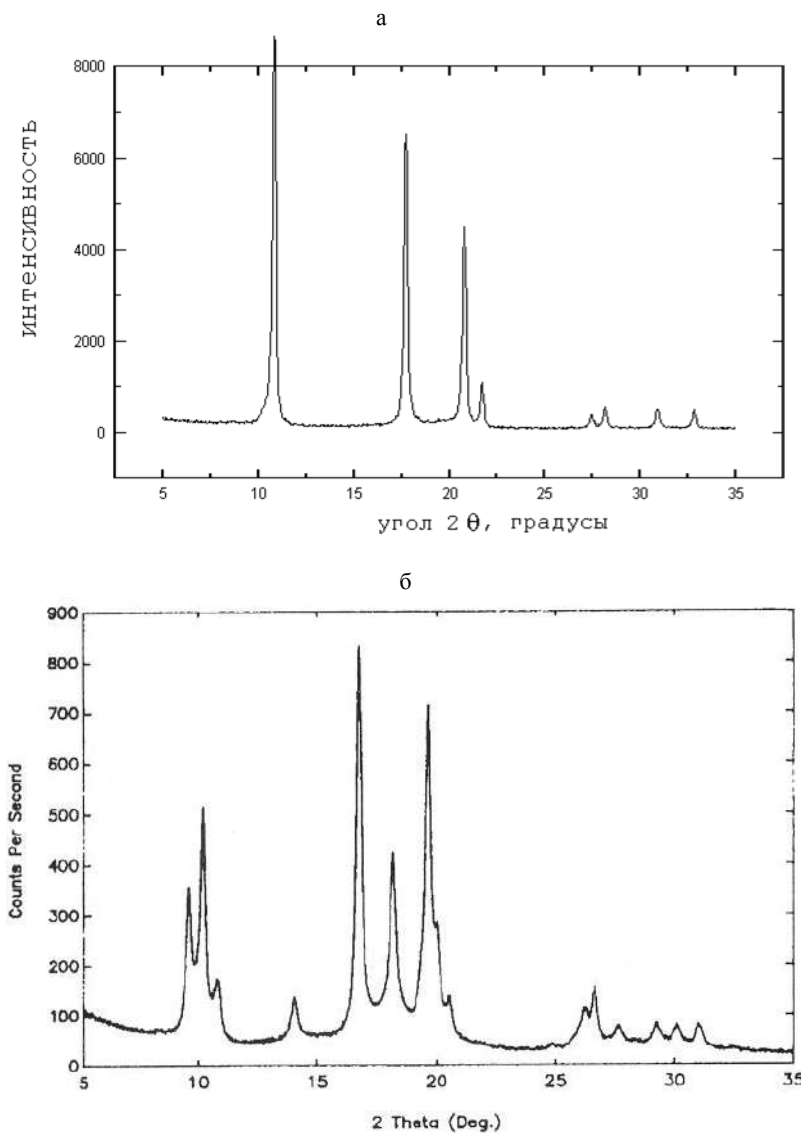


Рис. 7.11. Рентгенограмма порошка фуллерена C_{60} (а) (ГЦК, $a=14,26 \text{ \AA}$) и C_{70} (б) (ГПУ, $a = 10,03 \text{ \AA}$ и $c = 16,435 \text{ \AA}$), CuK_{α} -излучение



Таблица 7.3

Значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей в зависимости от угла отражения для фуллеренов разной кристаллической фазы

C ₆₀ – ортором- бическая фаза			C ₆₀ – кубическая фаза			C ₆₀ – гексагональная фаза			C ₇₀ – гексаго- нальная фаза		
2θo	d, Å	I/Ii	2θo	d, Å	I/Ii	2θo	d, Å	I/Ii	2θo	d, Å	I/I i
11,6	7,6	2	12,7	6,9	6	10,1	8,7	35	9,6	9,2	61
	3		6	4		6				1	
14,1	6,2	61	14,6	6,0	10	10,8	8,1	100	10,	8,6	77
	5		2	6		2	8	b	27		
20,0	4,4	10	20,7	4,2	6	17,7	5,0	75	10,	8,1	41
	3		8	8			1		8	9	
23,3	3,8	25	40,4	2,2	10	20,7	4,2	65	14,	6,2	30
	1			3	0		8		13	6	
28,2	3,1	2				21,6	4,1	10	16,	5,2	10
	6					2	1		8	8	0
30,8	2,9	27				28,0	3,1	10	18,	4,8	67
						6	8		27	5	
31,5	2,8	12				30,8	2,9	5	19,	4,5	75
	3					4			74		
34,9	2,5	4				32,6	2,7	5			
	7					8	4				
42,4	2,1	39									
	4	b									

Структура всех остальных фуллеренов при $n > 70$ образуется путем добавления определенного числа атомов углерода, при этом каждая молекула содержит 12 пятиугольников и различное число шестиугольников. Молекулы характеризуются еще более низкой симметрией и наличием изомеров. Суммарное количество фуллеренов с числом атомов углерода больше, чем 70, в смеси обычно не превышает 1-2%. Несмотря на большое разнообразие теоретически возможных изомеров высших фуллеренов



(например, для C_{78} – пять изомеров, 24 – для C_{84} , 46 – для C_{90}), большинство из них являются нестабильными и полимеризуются в процессе их выделения.

Существуют разновидности фуллереновых соединений: эндофуллерены, гетерофуллерены и экзофуллерены, приведенные на рисунке 7.12.

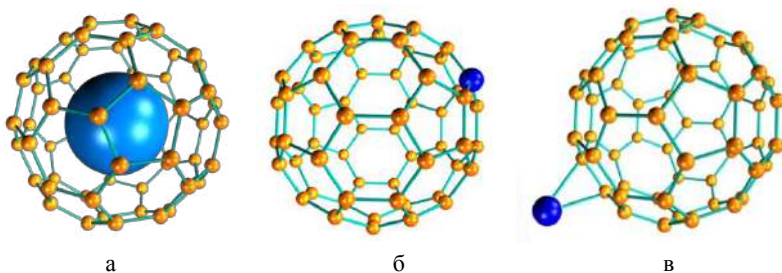


Рис. 7.12. Структура молекул эндофуллерена (а), гетерофуллерена (б) и экзофуллерена (в)

Эндофуллерены $M_m@C_n$ – молекулы фуллеренов, в которых m атомов других химических элементов (М) расположены внутри молекулы фуллерена (C_n), где $m \geq 1$ (рис. 7.12, а). *Гетерофуллерены* M_mC_{n-m} – молекулы фуллеренов, в которых m атомов углерода замещено на атомы других элементов (рис. 7.12, б). *Экзофуллерены* M_mC_n – молекулы фуллеренов, в которых m атомов других элементов присоединены к молекуле фуллерена снаружи (рис. 7.12, в). При получении экзофуллеренов, растворимых в воде, молекулы имеют более сложную структуру.

7.9.2. Свойства фуллеренов

Растворимость фуллеренов. Фуллерены обладают заметной растворимостью в широком классе органических растворителей. Такая особенность объясняется необычной структурой фуллеренов, обладающих повышенной химической активностью. Инте-



рес исследования поведения фуллеренов в растворах объясняется тем, что фуллерены являются единственной растворимой формой углерода, что имеет как прикладное, так и фундаментальное значение. Уникальность фуллеренов проявляется также в том, что в растворах они образуют кластеры, состоящие из нескольких молекул. Взаимодействие растворителя с фуллеренами происходит за счет ван-дер-ваальсовых сил. При этом растворы фуллеренов начинают проявлять необычные оптические, термодинамические, кинетические и другие свойства. Это проявляется в немонотонной температурной зависимости растворимости фуллеренов в некоторых растворах, и с повышением температуры растворимость, например фуллерена C_{60} , уменьшается. Однако надо отметить, что немонотонная температурная зависимость растворимости характерна только для фуллерена C_{60} и не наблюдается для других фуллеренов. Это характеризует сложный характер растворимости близких по структуре молекул и указывает на наличие нескольких различных конкурирующих механизмов растворимости фуллеренов, что, в свою очередь, отражается на форме температурной зависимости.

Растворы фуллеренов имеют также нелинейную концентрационную зависимость оптической восприимчивости, что можно использовать для блокирования света при достижении некоторого критического значения (как нелинейный оптический затвор для защиты оптических устройств от интенсивного оптического облучения).

Как известно, способ очистки фуллеренов от сажи и их разделения основан на использовании растворителей, что также является причиной повышенного интереса к поведению фуллеренов в растворах. Отделение фуллеренов от сажи основано на том обстоятельстве, что фуллерены, в отличие от других компонентов сажи, неплохо растворяются в органических и некоторых других растворителях (толуоле, бензоле, ксилоле, CS_2 и других). Наиболее распространенная технология дальнейшего разделения фуллеренов различного сорта и их последующей очистки основана на идеях жидкостной хроматографии. Раствор фуллеренов пропускается под давлением через сорбент, обладающий



существенно различными сорбционными свойствами по отношению к разным молекулам фуллеренов. Молекулы фуллеренов сорбируются на поверхности пористого сорбента, в качестве которого обычно используются активированный уголь, силикагель или оксид алюминия. Последующее пропускание чистого растворителя через сорбент, заполненный молекулами фуллеренов разного сорта, приводит к десорбции и растворению этих молекул. При этом в силу различия сорбционных способностей сорбента по отношению к молекулам фуллеренов разного сорта, а также в силу различий кинетики растворимости этих молекул десорбция молекул фуллеренов различной массы происходит последовательно, так что в каждый момент времени в заданной единице объема растворителя преобладают молекулы фуллерена определенного сорта. Эффективность описанной выше технологии разделения и очистки фуллеренов определяется как свойствами сорбента, так и характером поведения молекул фуллерена в растворителе.

Другой широко распространенный метод разделения и очистки фуллеренов основан на явлении их кристаллизации в растворах. Выпаривание растворителя из раствора, содержащего фуллерены разного сорта при различной концентрации, приводит к преимущественной кристаллизации фуллеренов того сорта, концентрация которых максимальна и близка к насыщенной. Тем самым удастся получить кристаллы, состоящие преимущественно из молекул фуллеренов определенного сорта.

Очевидно, что для полной реализации всех возможностей описанных методов получения, разделения и очистки фуллеренов необходимо не только глубокое понимание особенностей их поведения в растворах, но и знание таких важных параметров, как растворимость, коэффициенты диффузии и термодиффузии и других параметров, характеризующих это поведение.

Данные по растворимости фуллеренов C_{60} и C_{70} в различных органических растворителях представлены в таблицах 7.4 и 7.5.

Как видно из таблиц 7.4 и 7.5, растворимость фуллеренов различного сорта (C_{60} и C_{70}) имеют один порядок величины, однако могут в несколько раз отличаться друг от друга.



Таблица 7.4

Растворимость фуллерена C₆₀ в различных растворителях

Растворитель	Растворимость, мг/мл
Изооктан	0,026
Н-пентан	0,005
Н-гексан	0,043
Октан	0,025
Диоксан	0,041
Декан	0,070
Декалин	4,6
Додекан	0,091
Тетрадекан	0,126
Циклогексан	0,036
Четыреххлористый углерод	0,32
Трихлорэтилен	1,4
Тетрахлорэтилен	1,2
1,1,2,2-тетрахлорэтилен	5,3
Метилен хлорид	0,245
Метанол	0,000
Этанол	0,001
Н-метил-2-пирролидин	0,89
Бензол	1,7
Толуол	2,8
Ксилолы	5,2
Мезитилен	1,5
Тетралин	16,0
Бромбензол	3,3
Анизол	5,6
Хлорбензол	7,0
1,2-дихлорбензол	27,0
1,2,4-трихлорбензол	8,5
1-метилнафталин	33,0
Диметилнафталины	36,0
1-фенилнафталин	50,0
6-хлорнафталин	51,0
Сероуглерод	7,9



На этом различии основан один из эффективных методов разделения фуллеренов. Фуллерены практически не растворимы в полярных растворителях типа спиртов, в ацетоне, тетрагидрофуране и т.п. Они слабо растворимы в алканах (ациклических предельных углеводородах) нормального строения (пентан, гексан, декан и др.), причем с ростом числа атомов углерода растворимость в алканах возрастает. Наиболее высокой растворимостью фуллеренов характеризуются ароматические углеводороды и их производные, среди которых первые места занимают производные нафталина. Как показывает анализ, фуллерены лучше всего растворяются в таких растворителях, для которых величина удельной энтальпии испарения, отнесенной к объему молекулы растворителя, близка к соответствующему значению для молекулы фуллерена (примерно 100 кал/см³).

Таблица 7.5

Растворимость фуллерена C₇₀

Растворитель	Растворимость, мг/мл
1	2
Толуол	1,067
Бензол	1,302
1,2-диметилбензол	15,624
1,4-диметилбензол	3,982
1,3,5-триметилбензол	1,47
1,2-дихлорбензол	29,988
1,3-дихлорбензол	18,732
Н-пентан	0,002
Н-гексан	0,0126
Н-гептан	0,047
Н-октан	0,042
Н-декан	0,053
Додекан	0,101
Циклогексан	0,0798
Ацетон	0,002
Изопропанол	0,0021
Четыреххлористый углерод	0,118



1	2
Сероуглерод	15,288
Тетралин	12,264
Дихлорметан	0,0798
Вода	$1,344 \cdot 10^{-10}$

Физические свойства. В связи с высокой химической активностью высших фуллеренов и малым процентом их выхода в процессе синтеза фуллеренов их свойства в литературе освещены очень слабо. Более широко изучены и освещены свойства фуллеренов C_{60} и C_{70} . Сродство к электрону у C_{60} составляет 2,65 эВ, потенциал ионизации – 7,61 эВ, энергия связи на один атом углерода – 7 эВ, поляризуемость близка к 80 \AA^3 . Молекула может принимать до 12 электронов и отдавать один электрон, т.е. заряд на C_{60} может меняться от +1 до –12. В конденсированном состоянии фуллерен представляет собой молекулярные кристаллы – фуллериты, в которых энергия связи между молекулами равна 1,86 эВ и осуществляется силами Ван-дер-Ваальса. Фуллериты обладают ориентационной разупорядоченностью, характеризующейся способностью молекул при тепловом движении менять относительную пространственную ориентацию в условиях кристаллического окружения, что характерно для низких энергетических барьеров между разными положениями молекул порядка 0,2-0,3 эВ. Физические константы фуллерена C_{60} приведены в таблице 7.6.

Таблица 7.6

Физические константы фуллерита C_{60}

Величина	Значение
Плотность, г/см ³	1,72
Молекулярная плотность, см ³	$1,44 \cdot 10^{21}$
Изотермическая сжимаемость (300 К), м ² ·Н ⁻¹	$6,9 \cdot 10^{-11}$
Объемный коэффициент термического расширения, К ⁻¹	$6,1 \cdot 10^{-5}$
Температура Дебая, К	185
Энтальпия сублимации (500-800 К), кДж·моль ⁻¹	167
Атомизация молекулы, кДж·моль ⁻¹	714
Энтальпия образования кДж·моль ⁻¹ (для C_{70})	42,5 (40,3)



Давление насыщенного пара фуллеренов C_{60} при комнатной температуре мало и принимает ощутимые значения в области температур 600-800 К. Температурная зависимость давления насыщенного пара в этой области температур хорошо описывается выражением Аррениуса:

$$\log_{10} = (p/p_a) = -A/T + B,$$

где $B = 11,582 \pm 0,126$, $A = 9777 \pm 138$ К. При этом давление насыщенного пара в указанном температурном диапазоне изменяется примерно от 10^{-5} до 0,2 Па. Энергия сублимации C_{60} при $T=700$ К составляет 1,9 эВ (43,3 ккал/моль). Более тяжелые фуллерены обладают меньшей летучестью. Например, для C_{70} давление насыщенного пара над чистым материалом при $T=800$ К составляет около 0,1 Па, а параметры в выражении Аррениуса равны $B = 11,596 \pm 0,065$, $A = 10219 \pm 78$ К. При нагревании фуллерен легко переходит в газовую фазу без разрушения молекул, при этом в атмосфере азота фуллерен C_{60} начинает возгоняться при 837 К и достигает при 937-1037 К максимальной скорости. При давлении меньше атмосферного температура возгонки фуллерена C_{60} понижается. Более низкая летучесть C_{70} по сравнению с C_{60} обусловлена не только более высокой массой молекулы, но и, прежде всего, более высокой теплотой сублимации – 46 ккал/моль при $T = 760$ К.

Молекулы фуллеренов, так же, как и алмаз, представляют собой метастабильную модификацию углерода. Энергия, необходимая для образования молекулы фуллерена C_{60} из графита, составляет в расчете на один атом углерода 0,4 эВ, в то время как для алмаза этот параметр составляет 0,02 эВ. Однако энергетический барьер, преодоление которого необходимо для подобного изменения структуры углерода, значительно выше указанных значений.

Высокая симметрия молекул фуллеренов и высокая энергия связи атомов углерода в них определяет их аномально высокую термическую стабильность. По расчетам, основанным на методах молекулярной динамики, молекула C_{60} теряет свою химическую структуру лишь при нагреве до температуры выше 3000 К. Однако, согласно измерениям, молекула C_{60} сохраняет свою



термическую стабильность при температурах до 1700 К, а константа скорости мономолекулярного распада в температурном диапазоне 1720-1970 К изменяется в пределах $10\text{-}300\text{ с}^{-1}$. Это соответствует значению энергии активации распада $4,0 \pm 0,3\text{ эВ}$.

Для сравнения с существующими модификациями углерода в таблице 7.7 приведены некоторые термодинамические величины для фуллерита C_{60} .

Фуллерит является стабильным веществом, что характеризуется его кинетической устойчивостью вплоть до температур 1000-1200 К. Поэтому можно говорить о фазовой диаграмме фуллерена как такового, а также о его участии в фазовых равновесиях, где в качестве одного из компонентов системы выступает не углерод, а химическое соединение, содержащее 60 атомов углерода (C_{60}).

Таблица 7.7

Термодинамические величины для различных модификаций углерода

$T = 298\text{ К}$, $P = 1\text{ атм}$	H° , кДж/ моль	S° , Дж/ (моль·К)	G° , кДж/ моль	$\rho \times 10^{-3}$, кг/м ³	$V_m \times 10^4$, м ³	$\beta \times 10^{11}$, Па ⁻¹
Графит	0	5,74	-1,71	2,26	$5,31 \times 10^{-2}$	2,98
Алмаз	1,85	2,36	1,15	3,52	$3,41 \times 10^{-2}$	0,226
Фуллерит	2355	456,9	2218,8	1,72	4,19	6,9

Твердые фуллерены (фуллериты) представляют собой полупроводники n -типа, значения активационных энергий которых существенно ниже значений половины запрещенной зоны и достигают их лишь при высоких температурах, а при взаимодействии с кислородом проводимость падает на несколько порядков. Ширина запрещенной зоны для фуллерита C_{60} составляет 1,5-1,95 эВ, а для C_{70} – 1,91 эВ. Проводимость кристаллического материала выше, чем аморфного.

Контрольные вопросы

1. Как происходит рост кристаллов?
2. Чему равна энергия кристаллической решетки?
3. К каким свойствам относятся механическая прочность и пластичность?



4. Как возникает в кристаллах ферромагнетизм?
5. Чем отличаются нанотрубки от фуллерена?
6. Объясните структуру фуллеренов.
7. Какими физическими свойствами обладают фуллерены?
8. Где применяются фуллерены?

Литература

1. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
2. Пул Ч., Оуэнс Ф. Мир материалов и нанотехнологий. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2005. – 330 с.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – 2-е изд., испр. – М.: Физматлит, 2007. – 416 с.
4. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Изд-во МГУ, 2007. – 336 с.
5. Уильямс Л., Адамс У. Құпиясыз нанотехнологиялар: оқулық / ауд. З.А. Мансуров, М. Нәжіпқызы, Б.Қ. Діністанов. – Алматы: Print-S, 2012. – 385 бет.
6. Мансуров З.А., Шабанова Т.А., Мофа Н.Н. Синтез и технологии наноструктурированных материалов. – Алматы: КазНУ, 2012. – 318 с.
7. Katsnelson M. I. Graphene: Carbon in Two Dimensions. – New York: Cambridge University Press, 2012. – p. 366.
8. Новосёлов К. С. Графен: материалы Флатландии. Т. 181 // УФН. – 2011. – С. 1299-1311.
9. Гейм А. К. Случайные блуждания: непредсказуемый путь к графену. Т. 181 // УФН. – 2011. – С. 1284-1298.
10. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
11. Золотухин И.В. Фуллерит – новая форма углерода // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 2. – С. 51-56.
12. Сидоров Л.Н., Макеев Ю.А. Химия фуллеренов // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – № 6. – С. 21-25.
13. Мастеров В.Ф. Физические свойства фуллеренов // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 1. – С. 92-99.
14. Мансуров З.А., Приходько Н.Г., Савельев А.В. Образование ПЦАУ, фуллеренов, углеродных нанотрубок и сажи в процессах горения. – Алматы: Қазақ университеті, 2012. – 383 с.
15. Бутягин П.Ю. Химическая физика твердого тела. – М.: Изд-во МГУ, 2006. – 272 с.



8. АДсорбция и катализ

8.1. Поверхность в отсутствие адсорбата

Можно считать, что всем, кто занимается физикой поверхности твердого тела, очень повезло, ибо появившиеся в последние годы прекрасные теоретические модели и превосходные экспериментальные методы привели к удовлетворительному описанию чистой поверхности твердого тела, т. е. такой поверхности, которая не покрыта инородными атомами или молекулами в результате адсорбции или химических реакций, протекающих на ней. Хотя в большинстве случаев на практике более интересны системы, на поверхности которых имеются инородные вещества, знание свойств чистой поверхности является необходимым исходным пунктом в понимании поверхностных явлений и представляет собой основу всякого обсуждения механизмов связывания инородных веществ. С химической точки зрения (т. е. с точки зрения реакционной способности поверхности) важен вопрос о свободных поверхностных орбиталях, существующих на чистой поверхности. Важно знать, как они участвуют в химических связях, способны ли добавлять или удалять электрон с энергетического уровня, соответствующего ковалентному связыванию, либо добавлять или удалять электронную пару с энергетического уровня, соответствующего кислотно-основной связи, и каковы пространственные характеристики этих связывающих орбиталей. С физической точки зрения (а именно с точки зрения электронной структуры твердого тела) наибольшую важность представляет энергия орбиталей (т. е. энергия поверхностных состояний), а также вопрос о том, являются ли эти состояния донорными или акцепторными по отношению к электронам. Равным образом важно знать, какие по-



верхностные состояния возникают в результате изменения исходных энергетических уровней при перестройке поверхности или при адсорбции инородных веществ, взаимодействующих с поверхностными центрами.

8.1.1. Классификация твердых тел

Твердые тела подразделяются на две группы в соответствии с их ионностью (т. е. с разностью электроотрицательностей катиона и аниона). *Одну группу* составляют ионные твердые тела. Она охватывает как вещества с большой долей ионной связи типа галогенидов щелочных металлов, так и вещества, у которых ионность невелика и преобладают ковалентные связи. Электрические свойства веществ этой группы меняются от свойств, характерных для изоляторов, до свойств, типичных для полупроводников с умеренной шириной запрещенной зоны. Следует ожидать, что у веществ с большой долей ионной связи при связывании адсорбата будет проявляться либо активность Льюиса (связывание посредством электронной пары), либо электростатические (полярные) эффекты. Если катион имеет высокое сродство к электрону или анион низкое, то могут возникать «ионные поверхностные состояния», которые способны захватывать или отдавать по одному электрону.

Вторую группу составляют твердые тела, которые лучше рассматривать как ковалентные или металлические. Сюда входят элементарные полупроводники, некоторые полупроводниковые соединения III и V групп и металлы. Связывание на поверхности таких материалов происходит благодаря свободным связям, т. е. неспаренным электронам, которые находятся на орбиталях, направленных относительно поверхности так, что в неограниченном кристалле они были бы связывающими орбиталями. ниже будет показано, что локализованные ковалентные связи присутствуют на поверхности ковалентных твердых тел и легко индуцируются на поверхности металлов.



Указанное разделение веществ на ионные и ковалентные при обсуждении поверхностных явлений обладает большим преимуществом по сравнению с обычно принятым делением на металлы, полупроводники и изоляторы. При таком подходе оказываются естественно связанными поверхностные явления на ионных полупроводниках, для которых можно воспользоваться большим числом разнообразных методов электрических измерений, и поверхностные явления на ионных изоляторах, где такие исследования становятся более трудными. Аналогичная связь существует между явлениями на поверхности ковалентных полупроводников, для которых также имеется много разных методов электрических измерений, и явлениями на поверхности металлов, где постановка эксперимента сопряжена со значительными трудностями.

Имеются веские доказательства того, что разделение твердых тел на ионные и ковалентные оказывается более подходящим и при исследовании объемных и поверхностных свойств, а не только в качестве средства для наглядного представления ожидаемых свойств химических связей на поверхности. Интерпретация ширины запрещенной зоны в объеме и ряда других характеристик, исходя из ионности бинарных соединений, уже хорошо установилась. Развивается концепция, в которой поверхностные состояния рассматриваются с учетом ионности материала. Например, М. Марк указал, что при адсорбции кислорода активность поверхности с ковалентной связью увеличивается на несколько порядков при проходе от полупроводников с большой долей ионной связи ZnO к чисто ковалентным полупроводникам типа Si .

Обычно не возникает вопроса, является ли данное твердое тело ковалентным или ионным. Однако встречаются и промежуточные случаи. В работе Р. Кэртина и других некоторые электрические свойства полупроводников исследовались как функции их ионности. Был сделан вывод, что существует ряд весьма узких переходных областей, в которых происходит изменение характера этих свойств от ионного к ковалентному. Од-



ним из таких свойств является высота поверхностного барьера V_s , который возникает на поверхности, когда на нее напыляют металлическую пленку. В случае ионного полупроводника полученные значения V_s линейно зависят от электроотрицательности напыленного металла. Металл с высокой электроотрицательностью (Au) извлекает из полупроводника электроны, порождая большое значение V_s ; сильно электроположительный металл (Cs) инжектирует электроны в полупроводник, что приводит к понижению V_s или даже к отрицательным значениям V_s . С другой стороны, в случае ковалентного полупроводника величина электроотрицательности нанесенного металла мало влияет на высоту поверхностного барьера. По-видимому, ковалентная связь между металлом и ковалентным полупроводником в основном определяется поверхностью и настолько сильно зависит от характеристик полупроводника, что влияние металла сводится к минимуму. При таком подходе твердые тела типа ZnS, AlN, SiO₂, ZnO, Al₂O₃ оказываются чисто ионными, полупроводники типа Ge, Si, InSb, InP, алмаза и GaAs, промежуточная группа веществ, включающая CdS, SiC, GaP и CdTe, образуют переходную область. Авторы работы отметили, что не только поверхностный барьер, но и объемные свойства, зависящие от правил отбора при оптическом возбуждении или оптической генерации экситонов, резко меняются по основным параметрам, когда степень ионности соответствует этой критической области.

Более детальная классификация, основанная прямо на свойствах поверхностных состояний, берет свое начало от соображений голландских физиков Ван-Лаара и Шеера, высказанных ими в ходе исследования GaAs. Они пришли к выводу, что свойства поверхностных состояний GaAs напоминают ионный полупроводник в случае чистой поверхности, но легко переходят к ковалентному типу при ее загрязнении. Именно это индуцированное ковалентное поведение наблюдали Кэртин и другие. Исходя из своих наблюдений, эти авторы предложили дополнить классификацию третьей группой веществ, включающей GaAs и другие аналогичные соединения, на чистой поверхности которых при-



сутствуют ионные поверхностные состояния. Но под влиянием инородного адсорбата легко индуцируется гибридизация орбит, и образуются ковалентные связи.

8.2. Адсорбционные явления и поверхность

Адсорбция атомов и молекул определяет основные свойства поверхности. Чистые монокристаллические поверхности, рассматриваемые ранее, создаются при условиях высокого вакуума. Если считать, что монослой поверхности включает 10^{15} ат/см², то монослой адсорбированных молекул создается практически мгновенно. В соответствии с кинетической теорией газов число соударений молекул газа массой M при давлении p (Па) и температуре T на поверхности площадью 1 см² за 1 с дается выражением:

$$N = \frac{p}{(2\pi MkT)^{1/2}},$$

что дает простое оценочное выражение при комнатной температуре $N = 2 \cdot 10^{19} p/M^{1/2}$ см²с⁻¹. При $p = 10^{-6}$ Па (10^{-8} Торр) поверхность покрывается монослоем газа ($M \approx 20 \div 30$) за $10^2 \div 10^3$ с. Таким образом, вакуум 10^{-9} Торр можно считать в некотором роде отсчетом, когда за реальные времена адсорбции не происходит.

Принято различать два типа адсорбции – физическую и химическую, хотя существуют и промежуточные формы. В процессе физической адсорбции молекулы связываются с поверхностью силами Ван-дер-Ваальса, при химической (хемосорбции) – силами химического взаимодействия. Физическая сорбция обратима, в то время как хемосорбция может быть и необратимой. Кроме того, значения теплот хемосорбции, характеризующие силу связи молекулы с поверхностью, значительно выше (единицы и десятки кДж/моль) по сравнению с физической сорбцией (доли и единицы кДж/моль). Повышение температуры



может переводить частично физическую сорбцию в хемосорбцию, если тепловая энергия превышает энергию активации такого процесса (рис. 8.1).

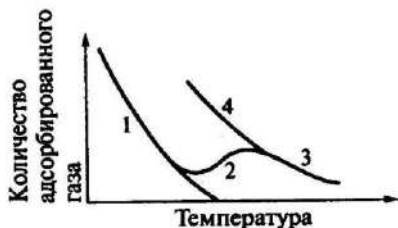


Рис. 8.1. Адсорбция молекул газа на поверхности твердого тела
Переход от физической сорбции (1) к хемосорбции (2) при повышении температуры;
(3,4) – новая изобара адсорбции.

При низких температурах изобара описывает физическую адсорбцию, когда количество адсорбированных молекул, например молекул H_2 на Ni , уменьшается с ростом температуры. При более высоких температурах количество адсорбированных молекул газа увеличивается в связи с началом хемосорбции, однако затем падает. Адсорбция в области 1 обратима, а в области 2 – необратима, охлаждение приводит процесс десорбции из области 3 в область 4. Адсорбируемый атом может ионизоваться вследствие обмена зарядом с твердым телом (рис. 8.2).

В терминах зонной теории, если высший заполненный энергетический уровень атома лежит выше уровня Ферми в твердом теле, то электрон может перейти к твердому телу, а адсорбируемый атом становится положительным (рис. 8.2). Если же незаполненный уровень адсорбированного атома лежит ниже уровня Ферми, то электрон может перейти к атому, который заряжается отрицательно. Вероятность подобных процессов определяется, естественно, высотой энергетического барьера между атомом и твердым телом.



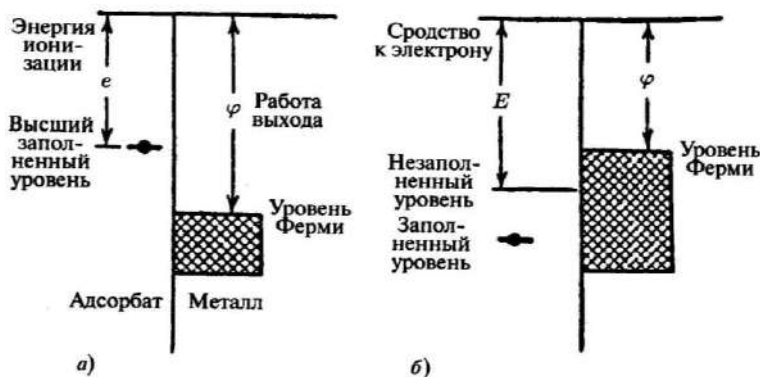


Рис. 8.2. Энергетические уровни атома или молекулы адсорбируемого газа

Основной метод изучения адсорбции состоит в установлении зависимости между количеством адсорбируемого газа, температурой и давлением. На рис. 8.3 показана зависимость адсорбируемого газа от давления при постоянной температуре.

Изотерма I – изотерма адсорбции Ленгмюра с насыщением – соответствует образованию мономолекулярного слоя на поверхности. Изотерма II соответствует многослойной адсорбции, она характерна, например, для физической адсорбции. Другие типы изотерм адсорбции встречаются реже. Уравнение изотермы Ленгмюра легко получить, следуя кинетической теории газов. Скорость испарения с частично заполненной поверхности пропорциональна площади поверхности S' , покрытой адсорбированными частицами, а скорость конденсации пропорциональна площади свободной поверхности $S-S'$ и числу столкновений газовых молекул с поверхностью в I с на 1 см^2 . Поэтому в условиях равновесия

$$k_1 S^I = k_2 p (S - S^I) \quad (1)$$

или

$$\frac{S^I}{S} = \frac{bp}{1 + bp}, \quad (2)$$

где $b = k_2/k_1$, а k_2 и k_1 – константы скорости. Уравнение (2) и есть знаменитое уравнение *адсорбции Ленгмюра*. При низких давлениях количество адсорбируемого газа пропорционально давлению, при высоких давлениях образуется насыщение, что соответствует условию $S'/S \approx 1$, т.е. образованию мономолекулярного слоя.

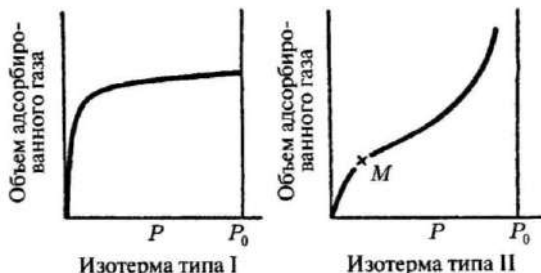


Рис. 8.3. Изотермы адсорбции для заполнения одного или нескольких слоев адсорбированных молекул

Изотерма II – изотерма многослойной адсорбции – представляет интерес главным образом при физической сорбции. Ее обычно называют *изотермой БЭТ* (Брунауэра, Эммета, Теллера). Это уравнение выводится на основе уравнения Ленгмюра, которое применяется к каждому последующему слою. При этом предполагается, что энергия адсорбции (определяющая величину k_1) равна теплоте испарения для всех слоев выше первого. В результате получается уравнение:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{cx}{(1-x)[1+(c-1)x]}, \quad (3)$$

где $x = p/p_0$, p_0 – давление насыщенного пара при температуре адсорбции, p – фактическое давление, v/v_m – отношение объема адсорбата к объему монослоя v_m , c – коэффициент. Это уравнение широко используется для определения площади поверхности по адсорбции инертных газов. Перегиб изотермы адсорбции

свидетельствует об образовании мономолекулярного слоя (точка M на рис. 8.3). Зная объем адсорбента, путем простого расчета определяется удельная поверхность. Недостаток модели состоит в том, что в ней не учитывается, что разные участки поверхности (например, плоскости, ребра, углы) могут быть неэквивалентны по отношению к адсорбции. Кроме того, теплоты адсорбции уменьшаются по мере заполнения поверхности, поскольку адсорбция протекает на все менее активных местах. Другие подходы к описанию процесса адсорбции учитывают возможную диссоциацию адсорбированной молекулы на атомы, характерную для катализа.

Электронные уровни и молекулярные орбитали играют большую роль при характеристике связей адсорбированной молекулы с поверхностью. Для поверхности металлов образуются ковалентные связи с участием частично заполненной d -зоны металла. В процессе хемосорбции молекулы диссоциируют и участвуют в образовании связей уже в виде атомов, что становится возможным, когда энергия связи адсорбированного атома превышает половину энергии диссоциации молекулы адсорбата.

8.2.1. Примеры адсорбции

Адсорбция этилена на поверхности оксидов металлов.

Адсорбция этилена на поверхности оксидов происходит весьма быстро и необратимо. Однако теплота адсорбции Q невелика. Так, величина $Q = 35$ кДж/моль на поверхности NiO , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ – такая же величина, для ZnO и некоторых цеолитов – несколько выше. Такая величина теплоты адсорбции может характеризовать физическую адсорбцию этилена, однако сравнение адсорбции этилена (точка кипения – 104°C) и этана (точка кипения – 89°C) показало, что при 0°C и давлении 100 Па адсорбция этилена превосходит адсорбцию этана на два порядка величины. Однако в случае физической сорбции адсорбция этана должна была бы превалировать. К тому же теплота конденсации этилена 15 кДж/моль значительно меньше теплоты адсорбции.



Тогда делается вывод о том, что адсорбция этилена представляет собой случай хемосорбции, но с образованием слабой связи. Образование π -комплекса было доказано с помощью изменения полос в ИК-спектрах адсорбированных молекул этилена.

Адсорбция молекул воды и атомная динамика атомов железа в пористых ионообменниках. Исследовалась атомная динамика ионов железа, введенных в ионообменные сульфосмолы путем ионного обмена с последующей адсорбцией молекул воды (гидратации). Эти смолы представляют собой сополимеры стирола и дивинилбензола, включающие функциональные группы (сульфогруппы), способные к ионному обмену. Они образуют как набухающую гелевую структуру, так и ненабухающую структуру с реальной поверхностью в сотни $\text{м}^2/\text{г}$. Так, например, КУ-23 имеет удельную поверхность $400 \text{ м}^2/\text{г}$. Кроме того, размер пор в таких сорбентах можно менять, варьируя степень сшивки стирола дивинилбензолом. Гидратация смолы приводит к падению интенсивности мессбауэровских спектров ^{57}Fe , причем величина f_a линейно зависит от числа молекул адсорбированной воды (рис. 8.4).

Величина f_a полностью исчезает одновременно для Fe^{3+} и Fe^{2+} при весьма малой степени гидратации, одинаковой для набухающей (КУ-2) и ненабухающей смол и составляющей 4 молекулы H_2O на один обменный катион (это $0,04 \div 0,16$ от максимального количества воды в этих смолах). Уменьшение f_a связано с возрастанием величин $\langle r^2 \rangle$ для катионов железа в порах после адсорбции воды.

После замораживания сорбентов до 77 К наблюдаются интенсивные мессбауэровские спектры как в гидратированных, так и в негидратированных смолах. Повышение температуры от 77 до 300 К в негидратированных смолах приводит лишь к незначительному уменьшению величины f_a и не зависит от степени сшивки. В полностью гидратированной смоле (рис. 8.5) величина f_a резко уменьшается начиная с 170 К, исчезает при 250 К и зависит от степени сшивки.



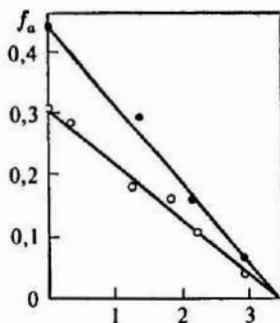


Рис. 8.4. Зависимость f_a от числа молекул воды на катион железа в ионообменной смоле КУ-2 (°) КУ-23 (•) при комнатной температуре

Если при гидратации обменные ионы равномерно распределяются по всему объему жидкой фазы внутри смолы, концентрация их увеличивается с повышением степени сшивки и составляет для данных систем 0,63; 1,0 и 2,3 г-ион/л при степенях сшивки 1, 7 и 12%. В этом случае большей степени сшивки должна, казалось бы, соответствовать более низкая температура плавления замороженной жидкости в порах и, следовательно, более низкая температура исчезновения эффекта. Однако опыт дает противоположный результат. Из этого следует, что в действительности в набухающей сульфосмолы гидратированные обменные ионы железа не распределены равномерно по всему объему жидкой среды, а концентрируются около обменных центров. Очевидно, что именно в этом случае различия в температуре исчезновения эффекта определяются структурой полимерной сетки, а не суммарной концентрацией в фазе воды: чем более открытой является структура смолы, тем более подвижны ионы и тем ниже температура исчезновения f_a . Таким образом, характер увеличения $\langle r^2 \rangle$ после адсорбции воды зависит от степени сшивки полимерной структуры смолы.

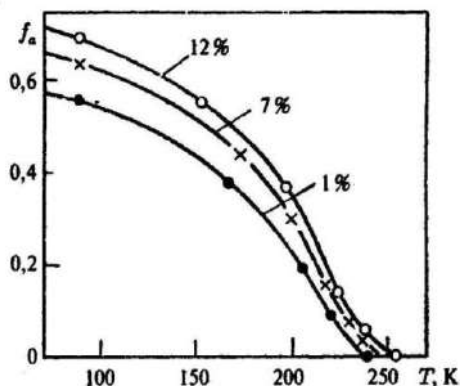


Рис. 8.5. Температурная зависимость f_a для Fe^{3+} в сульфосмолах с различными процентами сшивки

Адсорбция воды и динамика кластеров воды и полимерной сетки. Для исследования влияния адсорбции воды в сорбентах, не содержащих мессбауэровских атомов, но с применением методов мессбауэровской спектроскопии применялся метод рэлеевского рассеяния мессбауэровского излучения (РРМИ).

Исследовалась атомная подвижность полимерной сетки и молекул воды, включенных в полимер или сорбент. В качестве объектов исследования использовались акрилатный катионит СГК-7 на основе полиакриловой кислоты сшитой дивинилбензолом со степенью сшивки 2 мас. % и полимерный сорбент Поролас ТМ (ВНИИХТ) на основе сополимера дивинилбензола (70%) и этилстирола (30%). Акриловый катионит сильно набухает при гидратации, что приводит к увеличению атомной подвижности полимерной сетки. На рис. 6 приведены данные РРМИ для СГК-7 при увеличении гидратации. Для дегидратированного слабосшитого образца найденная величина упругой доли РРМИ f_r для $= 0,77$ достаточно велика и характерна для полимера в стеклообразном или кристаллическом состоянии. При гидратации сорбента интегральная величина f_r резко снижается (рис. 8.6, а).

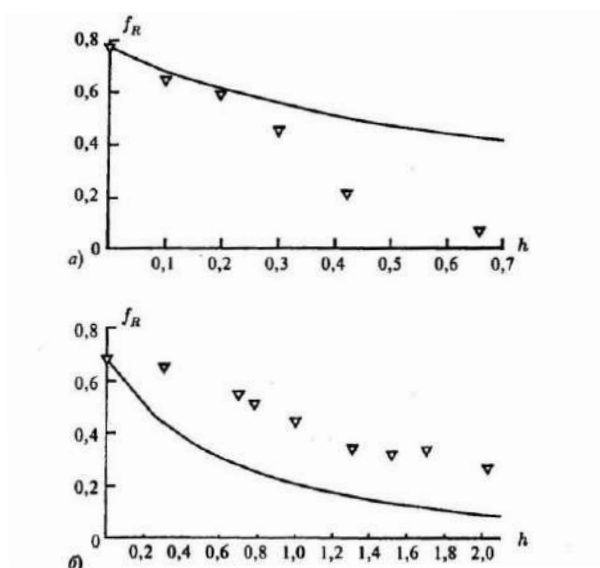


Рис. 8.6. Зависимость интегральной упругой доли РРМИ f_R от отношения масс вода/полимер (h)

а) для акрилатного катионита СГК – 7 (2%), точки – эксперимент, сплошная линия – расчетная кривая в предположении, что $f_R(H_2O) = 0, f_R(p) = 0,77 = \text{const}$;
б) для полимерного сорбента Поролас ТМ, точки – эксперимент, сплошная линия – расчетная кривая в предположении, что $f_R(H_2O) = 0, f_R(p) = 0,67 = \text{const}$.

Чтобы определить гидратационную зависимость собственно полимерной сетки катионита, необходимо учитывать вклады в интегральную величину f_r на атомах полимера и воды. Для многокомпонентной системы

$$f_R = \frac{\sum_i [c_i \sum_j (U_j / A_j) \cdot f_{0j}^2]}{\sum_i [c_i \sum_j (U_j / A_j) \cdot (f_{0j}^2 + F_j)]},$$

где \sum_i – суммирование по всем атомам i -го компонента, имеющего атомную массу A_j , концентрацию U_j , атомный фактор



рассеяния f_{0i} и амплитуду комптоновского рассеяния F_p , c_i – концентрация i -го компонента. Как следует из рис. 8.6, экспериментальные точки $f_R(h)$ лежат значительно ниже расчетной кривой, найденной по уравнению (1) в предположении, что для полимера $f_R(h)$ не зависит от гидратации, а для воды в полимере $f_R(\text{H}_2\text{O}) = 0$. Подобный результат наблюдался ранее при исследовании гидратационной зависимости динамики биополимеров методом РРМИ. Это означает, что при гидратации величина f_R для полимерной сетки уменьшается. Из найденных значений $f_R(h)$ можно найти средний квадрат смещений атомов в виде $f_R = a \exp \{-Q^2 \langle x^2 \rangle\}$, где: $a = R/(R + C)$, R и C – интенсивности рэлеевского и комптоновского излучений, $\langle x^2 \rangle$ – средний квадрат смещения атомов, $Q = 1,53 \text{ \AA}^{-1}$ – волновой вектор РРМИ.

В результате $\langle x^2 \rangle = 0,11 \text{ \AA}^2$ ($h = 0$) и $\langle x^2 \rangle = 0,91 \text{ \AA}^2$ ($h = 0,66$).

Для полимерного сорбента Поролас ТМ зависимость f_R совершенно другая (рис. 8.6, б). Этот сорбент гидрофобен. Надмолекулярная структура сорбента представляет собой систему жестко сшитых между собой взаимопроникающими цепями полимерных глобул размером 100 нм, причем сами глобулы обладают некоторой пористостью. По аналогии с катионитом ожидалось действие простейшей модели, включающей жесткий полимерный каркас, внутримолекулярная подвижность которого не зависит от гидратации из-за его первоначальной жесткости и слабого взаимодействия с молекулами воды ($f_R(h) = \text{const}$), и свободную воду с неограниченной подвижностью ($f_R(\text{H}_2\text{O}) = 0$). Результаты измерений находятся в противоречии с этой моделью. В отличие от катионита все экспериментальные точки лежат значительно выше модельной кривой. Это позволяет предположить, что $f_R(h) > 0$, по крайней мере, для части молекул воды. Хорошо известно, что в жидкостях отсутствует эффект Мессбауэра из-за значительных смещений и больших диффузионных уширений в мессбауэровских спектрах. Это относится и к РРМИ. Тем не менее, эффект Мессбауэра наблюдался в жидкостях, находящихся в малых порах твердого тела.

Это может быть связано как с малым размером (несколько нанометров), так и с сильным взаимодействием молекул жид-



кости с твердой матрицей. В связи с этим наблюдение малоподвижной воды в наносистеме со слабым взаимодействием вода–поверхность твердого тела представляет особый интерес. Значительная часть пор пороласа имеет размеры меньше, чем в пористом стекле. Именно очень малым кластерам воды, находящимся в самых малых порах (в количестве 0,7 г/г сорбента), и приписывается упругая доля РРМИ — $f_R(\text{H}_2\text{O}) > 0$. Можно предположить, что этот результат объясняется малыми размерами кластера воды, для которого уменьшается число вакансий или флуктуации плотности, что приводит к снижению скорости самодиффузии молекул воды в пределах кластера, который как целое также малоподвижен из-за ограничения поверхности поры сорбента.

8.3. Изотермы и изобары адсорбции

8.3.1. Физическая адсорбция

Физическая адсорбция — это адсорбция при минимальной необходимой для этого энергии взаимодействия. В теориях физической адсорбции принято рассматривать диполь-дипольное взаимодействие Ван-дер-Ваальса, которое имеет место для всех веществ, в том числе даже для гелия. Участвующая в адсорбции молекула и сорбирующая поверхность поляризуют друг друга, и взаимодействие между этими индуцированными диполями порождает теплоту адсорбции. Такая взаимная поляризация, как было показано на модели Леннарда-Джонса, приводит к закону g^{-6} для уменьшения энергии системы с расстоянием g между молекулами. Были развиты и более детальные модели взаимодействия Ван-дер-Ваальса, но их рассмотрение выходит за рамки данной книги. Теплота адсорбции в таких случаях обычно порядка 5 ккал/моль (0,2 эВ на молекулу). Любое взаимодействие такого порядка принято называть *взаимодействием физической адсорбции*. Участвующие в физической адсорбции молекулы никогда не диссоциируют.

Для зависимости количества адсорбированного на твердом теле вещества от давления получается простое уравнение,



если для скорости адсорбции воспользоваться приближенным выражением:

$$d\Gamma/dt = k_2(\Gamma_t - \Gamma)p - k_1\Gamma, \quad (1)$$

где Γ – концентрация адсорбата на единицу поверхности, Γ_t – полная концентрация активных центров, p – давление газа, k_1 – константа скорости десорбции, k_2 – константа скорости адсорбции. Первый член в правой части описывает скорость адсорбции, которая принимается пропорциональной давлению и числу незанятых центров. Второй член есть скорость десорбции, которая пропорциональна заполнению поверхности Γ . При таком подходе неявно предполагается однородность поверхности, т. е. все центры считаются одинаковыми. Как более детально обсуждается ниже, это предположение лучше выполняется при физической адсорбции, нежели в случае хемосорбции. Из-за неоднородности поверхности или по другим причинам в действительности константы k_1 и k_2 обычно зависят (особенно в случае хемосорбции) от относительной плотности покрытия поверхности:

$$\theta = \Gamma / \Gamma_t. \quad (2)$$

При физической адсорбции предположение о независимости констант k_i от θ часто оказывается приемлемым, пока количество адсорбированного вещества составляет менее одного монослоя. Решая уравнение (1) для стационарного случая, получаем:

$$\Gamma = \Gamma_t p / (p + b^{-1}), \quad (3)$$

где $b = k_2/k_1$. Это уравнение называют *уравнением изотермы Ленгмюра*.

При достаточно низком давлении уравнение изотермы Ленгмюра переходит в *закон Генри*:

$$\Gamma = \Gamma_t b p, \quad (4)$$

согласно которому количество адсорбированного вещества пропорционально давлению.



Ради простоты изложения ниже во многих случаях мы будем неявно полагать справедливым закон адсорбции Генри, особенно при обсуждении физической адсорбции, а иногда и при хемосорбции. Это ограничивает нас случаем малых количеств адсорбированного вещества, но, поскольку реальные законы адсорбции, особенно химической, еще недостаточно изучены, использование более сложных выражений не сулит больших преимуществ. Однако не следует поддаваться соблазну считать полученные таким образом простые результаты справедливыми количественно для всех случаев, за исключением случаев самой малой плотности покрытия поверхности.

Особенно важную роль в теории физической адсорбции играет адсорбционная изотерма Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ). При ее выводе предполагается, что постоянная скорости десорбции k не изменяется для молекул газа, адсорбированных на чистой поверхности, но принимает иные значения для любых молекул газа, адсорбирующихся поверх первого слоя адсорбата. Допустив, таким образом, что при достаточно низких давлениях может происходить многослойная физическая адсорбция, оказалось возможным вывести вполне удовлетворительную изотерму физической адсорбции для величины покрытия порядка или больше монослоя. Эта изотерма играет весьма важную роль в исследованиях поверхности, так как, проанализировав при низких температурах с ее помощью процесс физической адсорбции (например, для случая азота или криптона), можно определить площадь поверхности адсорбента. Несмотря на важность этой изотермы, мы не будем ее здесь выводить, поскольку в этой книге основное внимание уделяется случаям, когда существенны более сильные взаимодействия. Теория БЭТ хорошо изложена в большинстве книг по адсорбции или физической адсорбции.

Даже в случае «простой» физической адсорбции изотермы адсорбции часто неудовлетворительно отображаются изотермой Ленгмюра (3) или даже изотермой БЭТ. С. Брунауэр и другие предложили общую классификацию изотерм физической адсорбции, основанную на их сопоставлении с пятью характерными типами кривых, представленными на рис. 8.7. *Первый тип*



физической адсорбции соответствует изотерме И. Ленгмюра (3) при постоянном k_1 . В случае адсорбционной изотермы, отвечающей формуле Ленгмюра, имеет место не только постоянство k_1 , но и ограничение количества адсорбата одним монослоем. Такого рода адсорбционная изотерма может отвечать, например, адсорбции на малых порах твердого тела, когда количество адсорбированного вещества оказывается строго ограниченным. *Второй тип* физической адсорбции соответствует аппроксимации БЭТ, которая описывает многослойную адсорбцию таким образом, что при некотором давлении p_0 , когда газ начинает сжиматься, адсорбция стремится к бесконечности. *Третий тип* физической адсорбции наблюдается в условиях, когда взаимодействие между первым слоем и подложкой оказывается намного слабее, чем между первым и вторым слоями. *Четвертый тип* похож на второй, но форма соответствующей кривой наводит на мысль о существовании двух предельных значений для количества адсорбированного вещества. Рассмотрев *пятый тип*, можно представить себе, что он возникает как комбинация третьего типа (низкая энергия взаимодействия сорбата и сорбента) и первого типа (ограниченная адсорбция). Третий и пятый типы адсорбции наблюдаются редко.

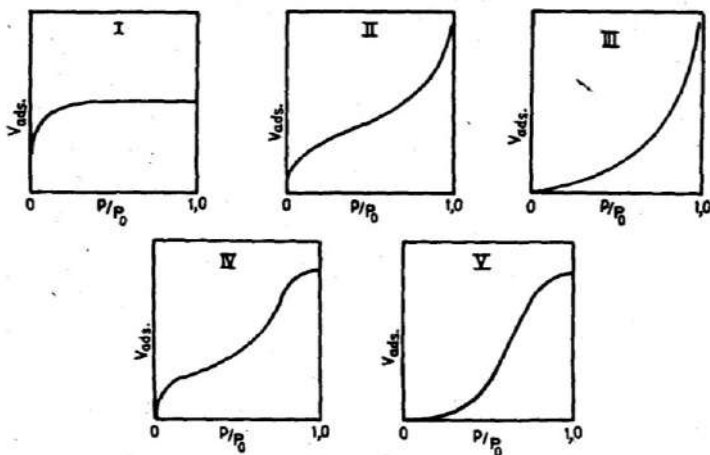


Рис. 8.7. Пять наблюдаемых типов изотерм физической адсорбции

Данный конкретный адсорбат обычно может участвовать либо в физической, либо в химической адсорбции. Различие между ними состоит в величине изменения энергии в каждом из этих процессов. Здесь мы интересуемся в основном процессами с сильным взаимодействием, как, например, адсорбцией ионов или сильным ковалентным связыванием, а не физической адсорбцией. Первоначальный интерес к физической адсорбции обусловлен тем, что она представляет собой первый шаг на пути к химической адсорбции, и конечная стадия хемосорбции может определяться равновесным количеством вещества, осевшим на этапе физической адсорбции. Отсюда возникает желание установить связь между физической и химической адсорбцией. Удобный наглядный способ рассмотрения этой связи был предложен Д.Э. Леннардом-Джонсом (рис. 8.8).

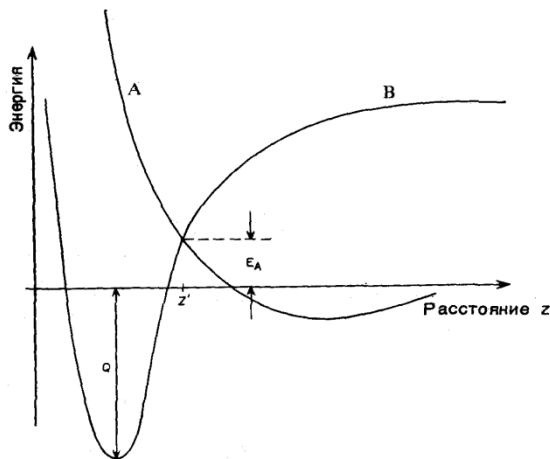


Рис. 8.8. Зависимость энергии системы от расстояния между адсорбатом и поверхностью

A – адсорбция молекулы, B – адсорбция двух атомов.

На этом рисунке построена зависимость энергии системы от расстояния между адсорбатом и поверхностью. Кривая A показывает зависимость энергии молекулы адсорбата от расстояния;



она имеет неглубокий минимум довольно далеко от поверхности, соответствующий теплоте физической адсорбции. Если на бесконечности адсорбат диссоциирован на два атома, то в процессе адсорбции будет выделяться гораздо большая теплота адсорбции Q , характерная для хемосорбционного связывания. Таким образом, зависимость энергии от расстояния в случае хемосорбции изображается кривой В, причем энергия на бесконечности равна энергии диссоциации. С помощью такой модели можно наглядно истолковать энергию активации хемосорбции E_A как энергию, необходимую для диссоциации молекулы, осевшей на подложке в результате физической адсорбции. При этом энергия активации десорбции равна $Q + E_A$. Модель хорошо (хотя и упрощенно) иллюстрирует физическую адсорбцию как «незанятое поверхностное состояние» или состояние «слабо связанного адсорбата», так что весьма заманчиво связать количество вещества, находящегося в состояниях физической и химической адсорбции, соотношением Больцмана с энергией Q в показателе экспоненты.

8.3.2. Теплота и энергия активации адсорбции, необратимая хемосорбция

Показанная на рис. 8.8 энергия активации адсорбции E_A представляет собой ту энергию, которая должна быть сообщена молекуле, чтобы сделать возможной хемосорбцию. Приобретение этой энергии обусловлено либо высокой температурой, либо каким-то неравновесным процессом, либо активацией молекулы в газовой фазе. Вообще говоря, путей, по которым могут идти реакции, приводящие к одному и тому же состоянию хемосорбции, много. Например, если энергия активации порождена диссоциацией молекулы, как это имеет место на рис. 8.8, одним из таких путей может быть диссоциация молекулы в газовой фазе, другим – диссоциация молекулы, которая уже находится в состоянии физической адсорбции. Как видно из рис. 8.8, последний вариант обеспечивает существенно меньшую величину энергии активации. Для каждого из этих разобранных случаев имеется



своя энергия активации E_A и свой «ограничивающий скорость реакции этап», т. е. этап в процессе адсорбции, на котором система приобретает энергию E_A . С точки зрения кинетики процесса наиболее выгодным путем реакции обычно является путь, которому отвечает наини́зшая энергия активации E_A .

Под «активированным состоянием» системы понимается такая ее конфигурация, которая устанавливается после того, как молекуле передана энергия E_A и система оказалась в состоянии с наивысшей доступной ей энергией, причем следующий этап является экзотермическим. Поэтому, например, в модели Д.Э. Леннарда-Джонса на рис. 8.8 активированное состояние возникает при получении адсорбированной молекулой энергии E_A , чем достигается перевод молекулы в конфигурацию, при которой она может диссоциировать на два атома, не получая дополнительной энергии. После того как диссоциация произойдет, последующая хемосорбция оказывается экзотермической.

Химия поверхности в основном занимается тем, что пытается найти пути реакции с минимальной энергией активации E_A (либо, наоборот, возможности исключения таких путей, если требуется получение пассивной поверхности). Наини́зшая энергия активированного состояния молекулы на поверхности может быть изменена бесчисленным числом способов. По существу вся содержащаяся в этой книге информация о неоднородности, полярных эффектах, связывании, добавках и поверхностных центрах имеет в принципе прикладное значение. К сожалению, поверхность твердого тела слишком сложна и редко удается определить природу активированного состояния.

Имеется два примера, в которых удалось достичь снижения E_A и механизм процесса ясен, — это создание ступенек на поверхности и использование полярной среды. Было найдено, что если на поверхности имеются ступеньки, то адсорбция как кислорода, так и углеводов идет гораздо быстрее. Наиболее выгодным путем реакции является: а) адсорбция на поверхностной ступеньке как на активном центре и б) диффузия адсорбата по поверхности. Другим примером снижения энергии активации служит использование в качестве добавки полярной среды.



8.3.3. Сдвиги вследствие экранирования и другие погрешности измерений

В этом разделе описываются энергетические уровни поверхностных состояний, обусловленных ковалентной связью между сорбатом и поверхностью, и проводится сравнение с предсказаниями квантовых моделей.

Большинство работ, которые здесь рассматриваются, выполнено спектроскопическими методами исследования поверхности. В частности, решающую роль в выяснении уровней энергии, обусловленных связями, сыграли методы ультрафиолетовой спектроскопии (УФС). УФС дает информацию об энергии и направлении связей. Однако при интерпретации таких измерений возникают проблемы, которые мы сейчас обсудим. Особенно интересна работа Ч. Демута и Дж. Истмана по адсорбции углеводородов. Она включена в этот раздел, так как помимо ценной информации об энергетических уровнях связей содержит описание некоторых трудностей интерпретации и путей их преодоления.

Ч. Демут и Дж. Истман исследовали методом УФС энергетические уровни, образующиеся в процессе адсорбции этилена, ацетилена или бензола на поверхности (111) никеля. Казалось бы, анализировать связывание этих молекул сложнее, чем молекул более простого адсорбата, например кислорода, но в действительности сложность адсорбата позволяет изучить связи с гораздо большей точностью. Было установлено, что некоторые из энергетических уровней молекулы (σ-связи C–H), которые не должны заметно участвовать во взаимодействии, оказываются, тем не менее, существенно сдвинутыми по энергии по сравнению со случаем свободной молекулы. Такие несвязывающие уровни не должны столь сильно сдвигаться, следовательно, этот факт требует объяснения. Высвобождающаяся при релаксации энергия передается фотоэлектрону. К сожалению, для адсорбированного атома эффекты экранирования и, следовательно, энергия релаксации – иные, нежели для атома в объеме. Поэтому, если в качестве начала отсчета воспользоваться энергетичес-



ким уровнем, отвечающим состоянию в объеме (скажем, энергией Ферми), то необходимо ввести поправки, учитывающие различие энергий релаксации для поверхностного и объемного состояний. Однако в рассматриваемом случае молекула настолько сложна, что обладает участвующими в связывании электронами, расположенными на энергетических уровнях с вполне измеримой энергией; сдвиг уровней этих несвязывающих электронов можно измерить и использовать для калибровки при коррекции энергии пиков, отвечающих связывающим электронам.

На рис. 8.9 показана линейчатая диаграмма энергетических уровней, полученная Демуттом и Истманом для системы этилен – никель. Спектры УФС- этилена были измерены для трех его форм: газообразной, физически адсорбированной (небольшое взаимодействие) и хемосорбированной.

Четыре σ -уровня не должны изменяться при адсорбции молекулы, так что их энергии были использованы для отсчета энергий всех остальных уровней. Другими словами, энергии σ -связей сорбата полагались равными энергиям σ -связей молекулы газообразного этилена, чтобы скорректировать влияние разности релаксационных энергий на спектры УФС.

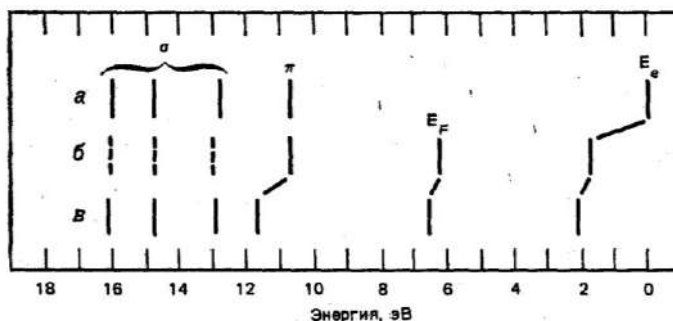


Рис. 8.9. Энергии наблюдаемых в спектрах УФС пиков, связанных с этиленом (C_2H_4), адсорбированным на грани (110) никеля

а – фотоэлектронные пики газообразного этилена, б – положение пиков УФС физически адсорбированного этилена, в – положение пиков УФС хемосорбированного этилена.

Сравнение энергетических уровней свободной молекулы с энергетическими уровнями физически адсорбированных молекул в предположении постоянства энергии σ -орбиталей показывает (рис. 8.9), что энергия π -электрона в процессе физической адсорбции не изменяется. Однако наблюдаемая энергия свободного электрона существенно изменяется. Это и есть проявление энергии релаксации, связанной с адсорбцией. В процессе хемосорбции энергия релаксации остается неизменной, так как эффекты экранирования нечувствительны к тому, как именно адсорбирована молекула – физически или химически. Однако энергия π -электронов этилена изменяется. Этот сдвиг энергий в случае хемосорбции по сравнению с физической адсорбцией может быть сопоставлен с π -связыванием.

Таким образом, этот эксперимент не только снова убедительно указывает на π -связывание, но также является отличной демонстрацией того, какие трудности возникают при попытках получить точные количественные сведения о положении энергетических уровней, когда имеют место эффекты релаксации, а меры для их коррекции не принимаются.

Явление релаксации подробно рассмотрел Дж. Гадзук. П. Файбельман и Е. Истман и Д. Мензел обсуждали этот эффект наряду с другими проблемами количественной интерпретации пиков в спектрах УФС и их связи с поверхностными состояниями. Они указали также на вопросы, возникающие даже при качественном анализе, как, например, в случае линий-спутников, которые могут быть ошибочно приняты за пики, связанные с поверхностными состояниями. Прекрасный обзор А. Брандля включает в себя анализ спектров УФС и РФС, а также обсуждение различных причин появления линий-спутников.

Еще одно доказательство существования сдвигов энергии, обусловленных релаксацией, представлено в работе Юу и др., в которой изучалась адсорбция ряда молекул на инертной подложке (плоскость скола MoS_2) при 77 К. Было установлено, что сдвиг почти одинаков для любых молекул, причем уровни сдвигаются вверх приблизительно на 1-1,65 эВ. Это наводит на мыс-



ль, что выбранная подложка может быть «прокалибрована» в отношении ее способности экранировать порожденные адсорбацией дырки. Калибровка выполняется путем физической адсорбции любого подходящего газа. Однако необходимость проводить измерения при низкой температуре (77 К) может сделать их непростыми.

8.4. Катализ. Примеры каталитических превращений с участием поверхности твердого тела

Гетерогенный катализ состоит в ускорении химических реакций с участием поверхности твердого тела. Поверхность может выступать как центр концентрации реагентов, однако она, главным образом, снижает потенциальный барьер реакции, причем реагенты должны хорошо сорбироваться, а продукты реакции удаляться с поверхности. Специфичность каталитической реакции связывается с рядом факторов – геометрией расположения и структурой граней на поверхности и электронным строением.

Окисление CO. В качестве примера рассмотрим реакцию окисления CO на катализаторе $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$, включающем атом Co^{2+} на поверхности MgO. Активные центры Co имеют разную структуру при малых и больших x . При больших x образуются кластеры, включающие Co^{2+} . Окисление CO изучалось по изменению оптической плотности полос CO в ИК-спектрах при взаимодействии CO с газообразным кислородом. Наблюдалась сорбция CO по двум основным полосам ИК-спектров.

Как это следует из рис. 8.10, энергия активации E первой полосы

(1875 см^{-1}) не зависит от концентрации Co^{2+} в MgO (кривая 1). Это согласуется с предположением о том, что группа полос CO в ИК-спектрах характеризует адсорбцию CO на изолированных ионах Co^{2+} .



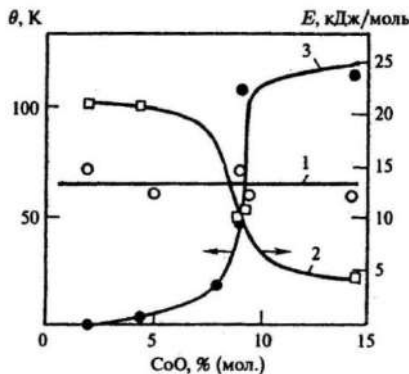


Рис. 8.10. Зависимость энергии активации окисления (E) поверхностных форм CO на $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ от концентрации CO : 1 – для формы 1 (полоса 1875 см^{-1}); 2 – для формы 2 (полоса 1965 см^{-1}); 3 – зависимость константы Вейса θ .

Энергия активации окисления второй формы, CO (кривая 2) (1965 см^{-1}), адсорбированной на взаимодействующих ионах Co^{2+} (кластерах) уменьшается с ростом концентрации CO от 25 кДж/моль до 5 кДж/моль и коррелирует с парамагнитной константой Вейса θ (кривая 3), которая характеризует межионное взаимодействие. Наибольшее изменение величины E для второй группы происходит в области резкого возрастания θ (кластерообразование). Изменение величины E трактуется в предположении о том, что она выше на границе кластера по сравнению с внутренними атомами. Тогда при малых x большая часть Co^{2+} существует в виде изолированных ионов или ионов на границе малых кластеров, что приводит к большим значениям E . С ростом x средний размер кластера увеличивается и соотношение внутренних атомов по сравнению с внешними возрастает и величина E уменьшается. Можно оценить размеры кластера по характеру уменьшения E с ростом x , предполагая, что на внутреннем атоме кластера E близка к нулю. Тогда $d_2/d_1 \sim E_1/E_2$, где d – линейный размер кластера. Эксперимент дает, что $E_1/E_2 \sim 3 \div 6$ при малых и больших концентрациях CO . Если d_1 соответствует $2 \div 3$ атомам Co , то линейный размер больших кластеров уже сос-

тавляет $10 \div 15$ атомов, или $4,5 \div 7$ нм. Заметим, что размер кристаллита подложки $\text{MgO} \sim 20$ нм.

Снижение энергии активации с ростом размера кластера объясняется более легкой активацией кислорода внутри кластера.

Ряд примеров свидетельствует о том, что катализ, по-видимому, идет на кластерах переходных металлов легче, чем на изолированных атомах. Это связано в случае окислительно-восстановительных реакций с тем, что:

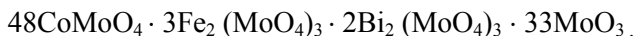
1) окислительно-восстановительным процессам способствует многоточечная адсорбция;

2) в окислительно-восстановительные реакции обычно вовлекаются несколько электронов и, таким образом, участие нескольких атомов металла ускоряет катализ;

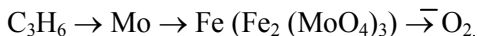
3) в кластерах происходит начало объединения электронных атомных уровней в будущие зоны твердого тела, в связи с этим расстояния

между уровнями уменьшаются и вероятность электронных переходов, стимулирующих катализ, возрастает.

Окисление пропилена. Электронный обмен и делокализация электрона наблюдались на гетерогенных кластерных катализаторах состава:



которые ведут парциальное окисление пропилена в акролеин (полное окисление предполагает превращение в Co_2). Схема электронного переноса выглядит следующим образом:



Для возможных оценок скорости электронного переноса была использована мессбауэровская спектроскопия *in situ* с помощью мессбауэровских каталитических реакторов.

Схема безградиентного мессбауэровского каталитического реактора (БМКР) показана на рис. 8.11.



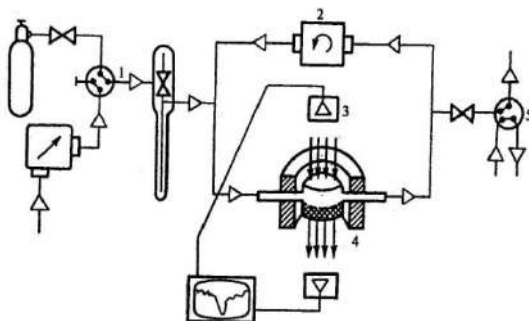


Рис. 8.11. Схема работы мессбауэровского каталитического реактора

1 – участок подготовки реакционной смеси; 2 – насос;

3 – зона спектрометрирования;

4 – реактор; 5 – отбор продуктов реакции на хроматографический анализ.

БМКР позволял получать мессбауэровские спектры непосредственно в ходе каталитической реакции при разных соотношениях смеси пропилена и кислорода.

Исходный спектр представлял собой плохо разрешенный дублет молибдата трехвалентного железа.

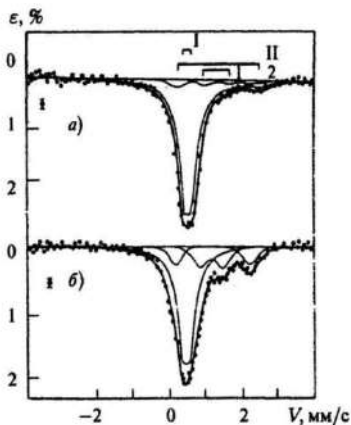


Рис. 8.12. Мессбауэровские спектры Fe-Mo-катализатора парциального окисления пропилена *in situ* при 583 К (а) и 750 К (б)

1 – $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_2$; 2 – βFeMoO_4 (1- позиция Fe_1 , 2 – позиция Fe_2)

Во время реакции появлялись или увеличивали свою интенсивность линии дублетов Fe^{2+} в двух положениях (рис. 8.12), соответствующим двум позициям атомов железа в FeMoO_4 , что составляет до 10 % от суммарной площади под спектром.

Остановка реакции приводила к исходному состоянию железа и первоначальному спектру. Выше 680 К интенсивность этих дублетов возрастает до 35 % от суммарной площади, однако при этом наносистема претерпевает необратимые изменения и сохраняет линии Fe^{2+} в спектре и после прекращения реакции. Появление линий Fe^{2+} во время реакции в спектрах *in situ* сопряжено с электронным переносом во время реакции, причем время локализации электрона на атоме Fe^{2+} больше 10^7 с (времени жизни мессбауэровского уровня ^{57}Fe), поскольку линии Fe^{2+} не смещены относительно положения, соответствующего Fe^{2+} в октаэдрической координации. Свойства Fe^{3+} *in situ* также обладают рядом особенностей. На рис. 8.13 представлены температурные зависимости величины изомерного сдвига δ мессбауэровского спектра Fe^{3+} для разных условий, эффективной скорости реакций w и величины r , характеризующей отношение площадей под спектром Fe^{2+} к суммарной площади под спектром.

Более наглядны процессы диффузии решеточного кислорода во время реакции парциального окисления пропилена.

Величина δ уменьшается с возрастанием температуры катализатора за счет эффекта Доплера второго порядка, причем при $T \gg \Theta_D / 3$ линейно, так что $\delta_T \sim -k_B T$ (мс²).

В статических условиях, т.е. в отсутствие реакции, на воздухе действительно происходит линейное изменение δ . Однако при нагревании образца выше 680 К в нем происходят необратимые химические изменения и при повторном нагреве или охлаждении образца зависимость $\delta = f(T)$ имеет более слабый наклон (рис. 8.13, кривая 3). Во время реакции *in situ* выше 530 К наблюдается отклонение δ от линейного закона и при 680 К увеличение изомерного сдвига по сравнению с обычным состоянием



Fe^{3+} для данной температуры достигает $\Delta\delta \sim 0,1$ мм/с. Эта достаточно большая величина не может быть объяснена очевидными причинами, например тепловым расширением образца, и, вероятно, связана с делокализацией добавочной электронной плотности по всему нанокристаллиту, которая переносится на атом Fe^{3+} при окислении пропилена. Время делокализации при этом – меньше 10^{-10} с, поскольку спектр Fe^{3+} остается неуширенным, но сдвигается на величину $\Delta\delta$. Если принять, что крайние состояния Fe^{3+} и Fe^{2+} в октаэдрическом комплексе различаются примерно на величину $\Delta\delta = 0,7 \div 0,8$ мм/с, то активный кластер, участвующий в переносе электронов, должен содержать $7 \div 8$ атомов Fe^{3+} . С учетом двухэлектронного переноса при окислении C_3H_6 количество атомов железа, включенных в этот процесс, может быть удвоено.

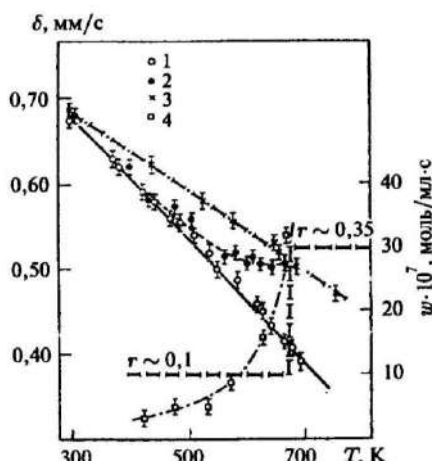


Рис. 8.13. Температурная зависимость δ , w и $\gamma = S_{\text{Fe}^{2+}}/S_{\Sigma\text{Fe}}$ для Fe-Mo-катализатора
 1 – статический режим с продувом воздуха; 2 – катализатор *in situ*;
 3 – *in situ* после опытов при 680 К; 4 – эффективная скорость реакции (w)

Таким образом, экспериментально наблюдается среднее зарядовое состояние атома железа $\text{Fe}^{2,85+}$. Расчет такого состояния во время реакции со скоростью $w = 28 \cdot 10^{-7}$ моль/(мл·с), с уче-

том количества атомов железа в образце, дал близкую величину. Необходимо отметить, что реакция парциального окисления пропилена сопровождается диффузией атомов кислорода решетки, который принимает на себя электрон в реакции окисления. Роль атмосферного кислорода сводится к заполнению анионных вакансий катализатора, которые возникли после диффузии решеточного кислорода к месту реакции. Оценки скорости диффузии кислорода, исходя из скорости реакции $w = 28 \cdot 10^{-7}$ моль/(мл·с), дали $D \approx 6 \cdot 10^{-11}$ см²/с. Это позволяет оценить время локализации O_{lat} при его перескоках по вакансиям на расстоянии $2 \text{ \AA} - \tau_{\text{lat}} \sim 1 \cdot 10^{-6}$ с. Это время значительно больше времени 10^{-7} с, характерного для мессбауэровской спектроскопии, поэтому диффузия O_{lat} не приводит к уширению линии спектра.

Более наглядно процессы диффузии решеточного кислорода во время реакции парциального окисления пропилена в акролеин наблюдались для смешанных оксидных кластерных катализаторов I и II примерного состава $\text{Co}_8\text{Mo}_{12}\text{Bi}_{0,75}\text{Fe}_3\text{Sb}_{0,3}\text{K}_{0,3}\text{O}_m$ ($m \approx 40 \div 50$), количество сурьмы в катализаторе II было больше. Для измерения количества кислорода решетки твердого тела, участвующего в окислении углеводородов, использовались два метода. В первом проводилось окисление пропилена кислородом катализатора (восстановление катализатора) в импульсном каталитическом реакторе при разных температурах (310, 340 и 370° С), используя импульсы пропилена 0,2 мл через каждые 5 мин с последующим анализом продуктов. Во втором методе количество активного кислорода решетки определялось с помощью мессбауэровской спектроскопии. На рис. 8.14 приведены результаты конверсии в результате последовательных импульсов пропилена.

Хорошо заметно, что конверсия падает, демонстрируя обеднение поверхности катализатора кислородом. Диффузия решеточного кислорода из объема катализатора к поверхности изучается по эффекту «отдыха». Для этого после 13 последовательных импульсов пропилена катализатор остается при температуре опыта в атмосфере гелия на более длительное время (45 мин), а затем подвергается воздействию вторичных импульсов кисло-



рода (импульсы 16 и 17). Конверсия пропилена на обоих катализаторах после «отдыха» возрастает по сравнению с 15-м импульсом в 15 раз. По окончании восстановления при каждой температуре подводится баланс по кислороду. Восстановленные после 17-го импульса образцы исследовались с помощью мессбауэровской спектроскопии для определения содержания восстановленных форм молибдата железа. На рис. 8.15 приведены мессбауэровские спектры катализатора в исходном состоянии и после 17-ти импульсов.

Спектры включают, как и ранее, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и компоненту, соответствующую деформационно-нагруженному $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. После воздействия 17-ти импульсов в спектре наряду с дублетом $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ присутствуют четыре новые линии от двух структурно-неэквивалентных позиций атомов железа в высоко-температурной модификации молибдата двухвалентного железа $\beta\text{-FeMoO}_4$.

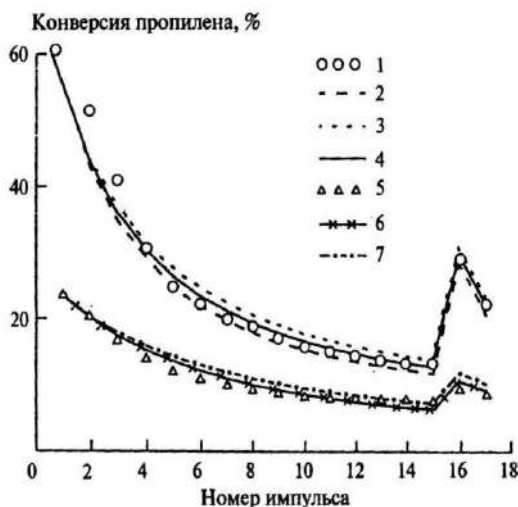


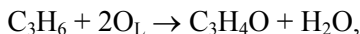
Рис. 8.14. Экспериментальные данные (1, 5) и расчетные (2-4, 6, 7) данные о конверсии пропилена на катализаторах I (1-4) и II (5-7) при значениях $D \times 10^{17}$, 5 (2); 7 (3); 6 (4); 1,0 (6) и 1,5 $\text{см}^2/\text{с}$ (7) соответственно, $T = 340^\circ \text{C}$

Эти данные позволяют определить глубину восстановления по соотношению площадей спектров $r = S_{Fe^{2+}} / S_{\Sigma}$ в соответствии со схемой:



где O_L – решеточный кислород.

При взаимодействии пропилена с поверхностью многокомпонентного катализатора протекает ряд относительно быстрых реакций адсорбции, поверхностных взаимодействий и десорбции продуктов реакции. Если предположить, что сложный процесс окисления пропилена в акролеин описывается суммарной реакцией



то скорость реакции можно представить как $W = k [C_3H_6]O_L$. Поскольку размер нанокристаллита в молибдате железа $\sim 180 \div 250$ нм, можно оценить величину активной поверхности молибдата железа S_M . Для активного слоя поверхности глубиной 0,5 нм рассчитывается изменение концентрации O_L , варьируя коэффициент диффузии O_L . Наилучшее согласие с опытом получается при значениях $k = 6 \div 8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ и $D = 1,5 \div 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^2/\text{с}$. Энергия активации для реакции окисления, а также энергия активации диффузии O_L составила 135 и 88 кДж/моль (образец 1) и 120 и 154 кДж/моль (образец II) соответственно. Введение дополнительной сурьмы в катализатор ведет к искажению кристаллической решетки и замедлению диффузии кислорода.

Таким образом, пропилен окисляется решеточным кислородом, а образующиеся анионные вакансии катализатора залечиваются кислородом газовой фазы. Для получения оптимального соотношения активности и селективности катализатора необходима оптимальная подвижность кислорода решетки.



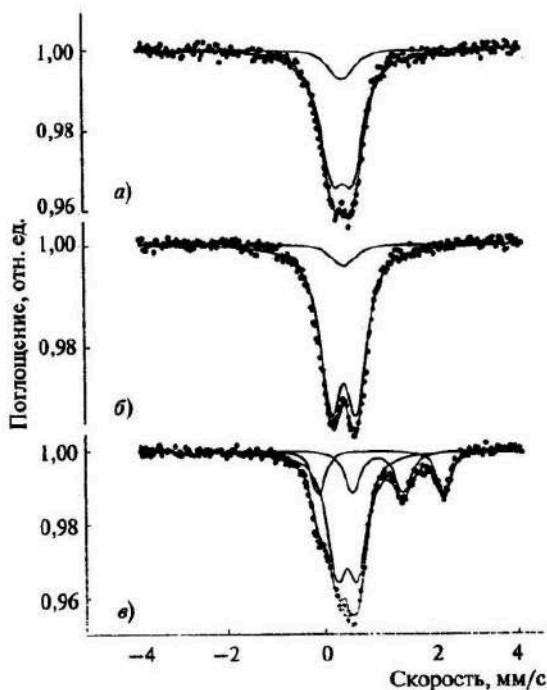


Рис. 8.15. Мессбауэровские спектры при комнатной температуре катализатора I (а) и II (б) в исходном состоянии и катализатора II после восстановления 17 импульсами пропилена при 370° (в)

Увеличение подвижности кислорода решетки приводит к снижению процесса окисления пропилена в акролеин (идет глубокое окисление в CO_2). Селективность окисления пропилена коррелирует также со степенью деформации нанокристаллита молибдата трехвалентного железа: чем меньше степень аксиальных искажений локального полиэдра FeO_6 , тем ниже показатель селективности. Менее деформируемая кристаллическая решетка обеспечивает большую подвижность решеточного кислорода и большую суммарную конверсию.



Контрольные вопросы

1. Приведите классификацию твердых тел.
2. Как происходит адсорбция этилена на поверхности оксидов металлов?
3. Как происходит адсорбция молекул воды и динамика атомов железа в пористых ионообменниках?
4. Что такое физическая адсорбция?
5. Объясните реакцию окисления Со.
6. Как происходит окисление пропилена?
7. Чем отличаются изобарные адсорбции от изотермических адсорбций?
8. Что такое адсорбция?

Литература

1. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела / пер. с англ. А.Я. Шульмана; под ред. Ф.Ф. Волькенштейна. – М.: МИР, 1980. – 481 с.
2. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела. – М., 1995. – 256 с.
3. Третьяков Ю.Д. Химия твердого тела. – М.: Академия, 2006. – 304 с.
4. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. – М.: Машиностроение, 1990. – 528 с.
5. Пейсахов А.М. Материаловедение. – СПб.: Изд-во Михайлова В.А., 2000. – 73 с.
6. Барташевич А.А., Бахар Л.М. Материаловедение. – Минск: УП «Технопринт», 2002. – 246 с.



9. МЕХАНОХИМИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

9.1. Основные положения механохимии и способы механохимической обработки

Механохимия изучает химические и физико-химические превращения, вызванные механическими воздействиями на вещество. В основе ее – взаимосвязь явлений упругости и неупругости, пластичности и разрушения с реакционной способностью твердых тел. Основную роль при этом играют процессы деформирования и разрыва межатомных связей, а также возбуждение подвижности атомов при пластической деформации.

С нарушениями регулярного порядка расположения атомов связано также появление локальных электронных уровней в запрещенной зоне диэлектриков и полупроводников. Заполнение их электронами (или дырками) приводит к ионизации дефектов и возникновению электрических полей. Поэтому электрофизические (механоэмиссионные) явления: газовый разряд, эмиссия электронов, триболюминесценция и другие являются непременными спутниками деформации и разрушения кристаллов.

Механохимические превращения отличаются от классических термофлуктуационных химических реакций тем, что они вызваны деформацией и развиваются на фоне поглощения и превращений упругой энергии в другие формы. Носители избыточной энергии: низко-координированные атомы, деформированные межатомные связи, структурные дефекты, возбужденные состояния и другие характеризуются каждый своим уровнем избыточной энергии, временем жизни и механизмом релаксации. Поэтому механохимические эффекты столь разнообразны.

Механические воздействия на твердые тела, ограничивающиеся созданием метастабильных состояний, обладающих избыточной энергией (например, дислокаций, межзеренных границ, межфазных поверхностей и прочих), называют *механической активацией твердых тел*.



Химические превращения, развивающиеся непосредственно во время деформирования реагентов, в которых используется энергия как коротко-, так и долгоживущих состояний, а также явлений массопереноса, относят к собственно механохимическим реакциям. Одним из примеров таких реакций является механохимический синтез.

При осуществлении глубоких механохимических превращений, как правило, необходимо передать твердым реагентам дозу энергии, соизмеримую с энергией кристаллической решетки. Для этой цели используют различные аппараты, такие как энергонапряженные измельчители (шаровые, вибрационные, планетарные, аттриторы), дезинтеграторы, вальцы и наковальни Бриджмена, экструдеры, генераторы ультразвука и ударных волн и другие (рис. 9.1).

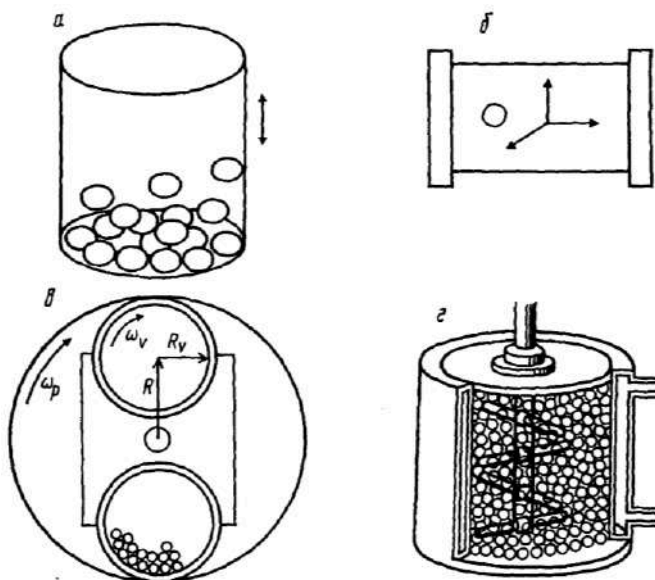


Рис. 9.1. Механохимические реакторы, схемы. Мельница с шарами: а) вибрационная; б) планетарная; в) аттритор; г) шаровая мельница

Для механической обработки порошков широко распространены шаровые мельницы: подвижные камеры, заполненных твердыми шарами. От стенок камеры поток энергии передается порошку при неупругих соударениях стенка/шар и шар/шар. Удельная мощность мельниц находится в пределах от нескольких десятых до ста кВт/кг порошка. В моменты импульсного воздействия (10^{-5} – 10^{-4} с) локальная мощность дозы, передаваемая кристаллической структуре реагентов, может достигать 10^7 – 10^8 Дж/(см³·с). Дальнейшие превращения поглощенной порошком энергии характеризуются широким спектром времен релаксации.

Механохимический синтез представляет собой гетерогенную твердофазную реакцию, в которой измельчение и перемешивание компонентов, создание контактов между частицами, массоперенос в зонах контакта, а также формирование фазы продуктов осуществляются в процессе механической обработки смеси реагентов. Аналогичный процесс в смесях металлов принято называть *механическим сплавлением*.

Механическую обработку проводят в аппаратах, где при деформировании реакционной смеси ей передают достаточную дозу энергии. Это может быть либо один мощный импульс, либо серии малых импульсов в аппаратах типа мельниц с шарами, либо медленная пластическая деформация, например на наковальнях Бриджмена или в экструдере.

9.2. Теоретические основы измельчения и активации твердых тел

Как было показано выше, при получении порошковых материалов применяются различные мелющие аппараты, действие которых основано на разных видах разрушения: раздавливании, раскалывании, резании, распиливании, истирании, ударах и различных комбинациях этих способов. Тело в каждом из указанных выше способов измельчается под действием сжимающих, растягивающих, срезающих, скручивающих сил динамической



нагрузки. Для получения тонкодисперсного материала применяют истирание в комбинации с раздавливанием или ударом.

Разрушение наступает, когда напряжение в материале превышает внутренние силы сцепления. Определение затрачиваемой при этом энергии составляет одну из главных проблем в теории измельчения. Из основ теории упругости вытекает, что энергия на измельчение данного материала прямо пропорциональна его объему или массе, но при этом она в значительной мере зависит от степени измельчения:

$$A = (\sigma_p^2 / 2E) (D^3 - d^3) = (\sigma_p^2 d^3 / 2E) (i^3 - 1), \quad (1)$$

где σ_p – разрушающее напряжение (предел прочности), E – модуль упругости, D^3 – объем частиц до измельчения, d^3 – объем частиц после измельчения, i – степень измельчения.

Эта формула справедлива только для крупного измельчения. Более точной является формула П.А. Ребиндера, согласно которой, затрачиваемая на измельчение материала энергия представляет собой сумму работ, расходуемых на деформацию тела и образование новых поверхностей:

$$A = \sigma_p^2 v / 2E + k_r F, \quad (2)$$

где v – объем деформированного тела, k_r – коэффициент пропорциональности, F – вновь образованная поверхность при разрушении тела.

Затраты энергии на измельчение крупных и мелких частиц различны. Если считать, что на каждом этапе разрушения затрачивается работа, а на разрушение тела размером D до частиц размером d требуется n этапов, то общая работа A , затраченная на эту операцию равна:

$$A = (\sigma_p^2 D^3 / 2E) (3 \lg a_0), \quad (3)$$

где a_0 – объемная степень однократного разрушения данного тела (т.е. при однократном разрушении оно делится на a_0 частиц).



Чтобы определить полученную при этом новую поверхность, необходимо суммировать поверхность при каждом этапе разрушения, т.е.

$$F = F_1 + F_2 + \dots + F_n = 6D^2(i_0 - 1)(1 - i_0 + i_0^2 + i_0^3 + \dots + i_0^{n-1}), \quad (4)$$

где $i_0 = (a_0)^{1/3}$.

Выражение во второй скобке представляет собой геометрическую прогрессию со знаменателем i_0 , сумма членов которой:

$$S = (i_0^n - 1) / (i_0 - 1), \quad (5)$$

тогда

$$E = 6D^2(i_0 - 1). \quad (6)$$

И средний поверхностный удельный расход энергии составит:

$$\begin{aligned} A_{y.c.} = A/E &= [\sigma_p^2 D^3 / 12ED^2(i_0^n - 1)](3 \lg i / \lg a_0) = \\ &= \sigma_p^2 D \lg i / 4E(i_0^n - 1) \lg a_0 \end{aligned} \quad (7)$$

где $i_0 = (a_0)^{1/3}$ и $n = 3 \lg i_0 / \lg a_0$.

Общий расход энергии и мощности используемых измельчителей оцениваются как:

$$N = 0,42 \cdot 10^{-6} (\sigma_p^2 G / 2E/\rho) (\lg i / \lg a_0), \quad (8)$$

где G – производительность измельчителя, кг/ч, ρ , кг/м³ – плотность измельчаемого материала, σ_p – разрушающее напряжение, E – модуль упругости, i – степень измельчения, a_0 – степень однократного разрушения.

Для мелющих аппаратов конкретного действия вид этих зависимостей меняется. В измельчителях ударного действия, к которым, в частности, относится центробежная мельница, измельчение материала производится вследствие ударных нагрузок.



Кинетическая энергия ударяющегося тела по измельчаемому материалу определяется как

$$E_y = q_y w_y^2 / 2g, \quad (9)$$

где q_y – вес ударяющегося тела, w_y – скорость движения тела в момент удара.

На разрушение материала расходуется часть энергии E_y . При упругом ударе часть энергии E_p возвращается обратно ударившему телу, которое после удара отскакивает от измельчаемого материала. В таком случае энергия, переданная измельчаемому материалу, будет равна:

$$\Delta E = E_y - E_p \quad (10)$$

$$E_p = q w_p / 2g, \quad (11)$$

где $w_p = \varepsilon w_y$ – скорость тела, которую оно имеет после удара.

$$\Delta E = (q_y w_y^2 / 2g) (1 - \varepsilon^2). \quad (12)$$

Для разрушения измельчаемого тела энергия ΔE должна быть достаточной для преодоления внутренних сил сцепления между частицами тела.

Помимо ударного (сдавливающего) действия в измельчительных аппаратах большое значение имеют истирающие (сдвигающие) напряжения. Последние облегчают процесс разрушения и в большей мере, чем сжимающие напряжения, изменяют структуру диспергируемых частиц, а, следовательно, и их свойства. К числу ударно-истирающих измельчителей относятся планетарные мельницы. Такие мельницы работают по принципу гравитационного измельчения, которое реализуется за счет взаимодействия двух центробежных полей.

К параметрам, оказывающим влияние на эффективность диспергирования и активации, относятся также плотность и размер шаров, объем, заполняемый шарами, соотношение массы шаров



и массы обрабатываемого вещества и т.д. Экспериментально показано, что наибольший эффект при измельчении достигается, когда количество шаров составляет 50 объемных %, диаметр шаров равен 10 мм.

Таким образом, для оценки энергозатрат на диспергирование и активацию материала необходимо учитывать множество факторов. Учесть все процессы механического и физического взаимодействия мелющих тел и частиц размалываемого материала практически невозможно. Все расчеты ведутся с определенными допусками и ограничениями. Кроме того, часть подводимой механической энергии превращается в тепловую и рассеивается. Другая ее часть накапливается в измельчаемом веществе в виде различных дефектов (вакансии, дислокации, дислинации и их комплексы, разорванные связи и видоизмененная поверхность). Оценка ее как показателя механохимической активации материала исключительно важна.

Величина общей аккумулированной в диспергированном веществе энергии зависит от условий деформации: интенсивности подвода энергии, свойств вещества, длительности процесса и т.д. Однако в самых хороших условиях она не превышает 25 – 30 % от подводимой энергии. Если разрушение связано, в основном, с упругими напряжениями, то запасенная энергия определяется пластической деформацией твердого тела и связана с накоплением дефектов и преобразованием структуры материала, и прежде всего, поверхностных слоев. С точки зрения химии дефектных кристаллов твердое тело, содержащее повышенное, по сравнению с равновесным, количество дефектов, имеет более высокую реакционную способность. Именно эти структурные изменения, происходящие в кристаллической решетке при активации, существенно облегчают последующее термическое разложение вещества.

Реакционная способность твердого тела после деформирования определяется как большей удельной поверхностью частиц с разорванными связями, так и наличием дефектов в объеме ее. Расчеты поверхностной энергии деформированных частиц пока-



зали, что значения ее соответствуют уровню теплоты плавления неорганических веществ (10 – 50 кДж/моль). Объемное накопление энергии за счет дислокационной структуры может быть на порядок выше. Поскольку накопление дефектов связано с пластической деформацией, то для активации в процессе диспергирования необходимо реализовать такие условия, при которых максимально быстро наступило бы пластическое течение материала. Это может быть достигнуто увеличением мощности и скорости нагружения, изменением схемы нагружения с преобладанием сдвиговых деформаций, либо использования в качестве исходных более мелких частиц, которые сразу могут переходить в состояние пластического течения, т.е. накопления и перераспределения дислокаций.

По месту выхода краевой дислокации на поверхность тела существует глубокая электронная ловушка. Энергия связи электрона с этой ловушкой в ионных кристаллах может превышать 0.5 эВ. Поверхностный заряд, локализованный здесь, способен существенно снизить высоту термодинамического барьера для начала реакции на поверхности. Расчеты, проведенные для NaCl, показали, что критический размер зародыша новой фазы вблизи дислокации уменьшается на порядок.

Кроме дефектов кристаллической структуры по объему частицы, значительное влияние на реакционную способность диспергированного материала оказывает аморфизация поверхностного слоя частицы, которая представляет собой насыщенную, прежде всего, вакансиями и другими дефектами «разрыхленную» структуру материала с большим количеством разорванных связей, т.е. химически активных центров. Поэтому такая поверхность имеет повышенную адсорбционную способность. По изменению адсорбционных характеристик также определяют степень механической активации материала.

Поскольку при нагреве происходит отжиг и рекомбинация дефектов с выделением тепла, то для оценки суммарной степени активации (по совокупности всей дефектной структуры опытного образца) используют термографический и калориметричес-



кий методы. Эти методы позволяют по количеству выделившегося тепла оценивать запасенную материалом энергию деформации. Для монолитных деформированных образцов, действительно, выделяющееся тепло и запасенная энергия адекватны. Для активированных порошков этот показатель, как и другие, достаточно условен, поскольку полного отжига дефектов нет, особенно в поверхностных и приповерхностных слоях, где происходит термическая перестройка структуры с образованием новых активных центров.

9.3. Формально-кинетическое описание механохимического синтеза

Для определенности рассмотрим реакцию синтеза типа $A_{ТВ} + B_{ТВ} \rightarrow AB_{ТВ}$ в энергонапряженной (10^{-1} - 10^1 Вт/г) шаровой вибрационной или планетарной мельнице, где удары шаров по слоям порошка (10^{-5} - 10^{-4} с) чередуются с более продолжительными периодами отдыха.

В процессе механической обработки смесь исходных порошков постепенно превращается в конечные продукты. Между исходными веществами и продуктами создается последовательность промежуточных состояний. Каждое новое состояние, образующееся при поглощении очередной порции энергии, отражает движение реакционной системы от исходных веществ к продуктам синтеза. Для того чтобы анализировать это движение выберем величины, которые описывают состояние реакционной смеси и меру воздействия на нее.

На начальной стадии механической обработки, в процессах измельчения и перемешивания твердых реагентов, снижаются размеры частиц, создается и растет площадь контакта между исходными компонентами $S_{A/B}$. В зонах контакта атомы А и В встречаются друг с другом. Чем больше $S_{A/B}$, тем больше пар А-В в смеси, тем дальше система уходит от исходного состояния.

В первом приближении площадь межфазных границ $S_{A/B}$ является параметром, отражающим состояние реакционной смеси.



Величину $S_{A/B}$, $\text{м}^2/\text{г}$ относят к 1 г реакционной смеси. Изменения площади контактов $S_{A/B}$ в процессах измельчения и перемешивания компонентов вызваны поглощением энергии извне. Поэтому мерой воздействия на реакционную смесь является количество энергии, поглощенной реакционной смесью (доза D , Дж/[г смеси]), а движение реакционной смеси к продуктам характеризует величина энергетического выхода G , моль/Дж.

В процессах механохимического синтеза изменяется кристаллическая структура компонентов и состав реакционной смеси. Измельчение кристаллической структуры характеризуется работой образования поверхности A_S , или энергетическим выходом образования поверхностных атомов G_S , моль/МДж, величина которого обратно пропорциональна A_S .

Таким образом, на начальном участке основными параметрами процесса являются энергетические выходы расходования исходных компонентов и образования продуктов:

$$G(-N_A) = -\delta N_A / \delta D \text{ и } G(N_{AB}) = \delta N_{AB} / \delta D - \quad (1)$$

А также работа образования поверхности компонентов или зон контакта (или выход образования поверхностных атомов A_S):

$$S_{A/B}(D) \approx (1/A_S)D. \quad (2)$$

В реакциях механохимического синтеза возможны два крайних случая:

1) Продукты образуются сразу при создании зон контакта между частицами компонентов А и В. Тогда выход расходования исходных веществ прямо пропорционален выходу образования поверхности контакта:

$$-\delta N_A / \delta D = \beta (\delta S_{A/B} / \delta D). \quad (3)$$

2) В более распространенном втором случае продукты реакции образуются в процессах массопереноса на всей уже созданной поверхности контакта $S_{A/B}$; тогда выход $\delta N_{AB} / \delta D$ прямо



пропорционален общей площади зон контакта между частицами А и В, т.е.:

$$\delta N_{AB}/\delta D = g \cdot S_{A/B}(D). \quad (4)$$

Здесь: β и g , моль/МДж(м²/г) – коэффициенты пропорциональности, величина которых отнесена к единице затраченной энергии и характеризует вероятность взаимодействия между атомами А и В на единице площади контакта $S_{A/B}$, м²/(г смеси).

В процессах измельчения и перемешивания частиц порошков, составляющих реакцию смесь, площадь контакта $S_{A/B}$ увеличивается с ростом дозы. На начальном участке справедливо линейное приближение:

$$S_{A/B}(D) \approx (1/A_S)D. \quad (5)$$

Здесь A_S , Дж/м² – коэффициент пропорциональности, величина которого равна затратам энергии при образовании единицы площади контакта $S_{A/B}$. Кратко эту величину называют *работой образования площади контакта*. Величина A_S , постоянная на начальном этапе механической обработки, при больших дозах, когда размеры кристаллических блоков снижаются до десятков нм, увеличивается, что отражает замедление роста поверхности контакта.

Кинетику механохимического синтеза $A_{ТВ} + B_{ТВ} \rightarrow AB_{ТВ}$ описывают зависимостями вида $N(D)$ или $G(D)$. На схеме рис. 9.2 схематически представлены зависимости $N(D)$ и $G(D)$ для более распространенных реакций второго типа. По оси абсцисс указана доза D , кДж/г, равная произведению энергонапряженности аппарата I , Вт/г и продолжительности механической обработки реакционной смеси t , с: $D = I \cdot t$, Дж/г. По оси ординат – изменения энергетического выхода $G(D)$ (рис. 9.2, а) и степени превращения одного из исходных реагентов $\alpha = (N_0 - N_{A,B})/N_0$ (рис. 9.2, б).



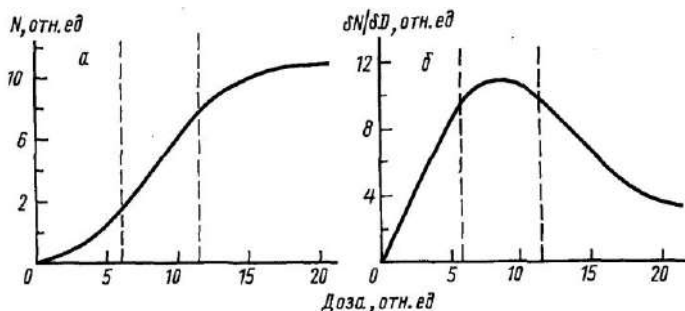


Рис. 9.2. Кинетика механохимического синтеза. Зависимость числа прореагировавших атомов (а) и энергетического выхода реакции (б) от дозы

На начальной стадии механической обработки близкий к линейному рост выхода отражает рост площади межфазных границ между частицами реагентов также по линейному закону (уравнение 5). График зависимости $\alpha(D)$ имеет S-образную форму. На участке максимального выхода рост площади границ (зон контакта), вызванный измельчением и перемешиванием компонентов, постепенно сменяется сокращением $S_{A/B}$ из-за расходования исходных реагентов. Ситуацию в области максимального выхода G_{MAX} можно описать соотношением:

$$G_{MAX} \approx g_0 S_{MAX},$$

где: S_{MAX} – максимальное значение площади границ. Как правило, S_{MAX} измеряется десятками $m^2/(г \text{ смеси})$.

Величина, обратная максимальному выходу реакции $1/(g_0 S_{MAX})$ служит удобной характеристикой эффективности механохимического синтеза. Размерность ее Дж/моль, а числовое значение дает первое представление об удельных затратах энергии при осуществлении синтеза. На основании результатов независимых измерений G_{MAX} и S_{MAX} определяют величину энергетического выхода g_0 .

9.4. Баланс энергии и режим реакции

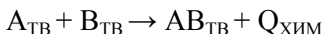
Поверхность контакта не может увеличиваться бесконечно. Рост площади межзеренных и межфазных границ и образование других дефектов структуры приводят к накоплению избыточной энергии. Когда уровень ее достигает критического уровня, состояние реакционной смеси становится неустойчивым. Дальнейшее перенасыщение энергией в момент импульсного нагружения инициирует сброс ее, сопровождающийся восстановлением нарушенной кристаллической структуры (структурной релаксацией). При релаксации во время механической обработки индивидуальных веществ восстанавливаются исходные или промежуточные метастабильные структуры. При механической обработке реакционной смеси наиболее вероятным направлением релаксации является формирование фазы продукта реакции $AB_{ТВ}$, сопровождающееся освобождением теплоты реакции в зонах контакта A/B .

Таким образом, по мере «продвижения» реакционной смеси от исходных веществ к продуктам, возникает необходимость учета условий, складывающихся в моменты передачи энергии. Для анализа ситуации перепишем уравнение (4) применительно к условиям, которые соответствуют моменту импульсного нагружения:

$$\Delta N^*_{AB} = g \cdot S^*_{A/B} D^*.$$

Здесь верхний индекс (*) указывает на то, что все значения параметров соответствуют моменту передачи кинетической энергии шара слою реакционной смеси: $S^*_{A/B}$ – площадь зон контакта, ΔN^*_{AB} – приращение количества продукта в результате поглощения энергия удара D^* .

При составлении баланса энергии примем в первом приближении, что поглощенная смесью энергия удара инициирует структурную релаксацию, основным направлением которой является синтез продукта:



Тогда баланс энергии, выраженный в тепловых единицах и составленный на основе соотношения (4), примет вид:

$$c\Delta T^* \approx \beta(1 + GoS_{A/B} \cdot Q_{\text{ХИМ}})D^*. \quad (6)$$

Здесь: c – теплоемкость, β – коэффициент, учитывающий не-полноту поглощения энергии удара в слое реакционной смеси за время τ^* , ΔT^* – максимально возможный скачок температуры во время импульсного воздействия τ^* ; $Q_{\text{ХИМ}}$ – теплота реакции.

Уравнение (6) приближенное, и при попытке использовании его для строгих расчетов ΔT^* в конкретных системах необходимо учесть скорости превращения энергии удара в теплоту, структурной релаксации и теплообмена с окружающей средой. В любом случае важно, что соотношение между количеством Джоулева тепла (первое слагаемое) и теплотой химической реакции (второе слагаемое) изменяется в процессе синтеза. Вызваны эти изменения, прежде всего, ростом площади зон контакта $S_{A/B}$.

Пока теплота релаксации, освобождающаяся в зонах контакта, мала по сравнению с энергией удара (т.е. $GoS_{A/B} \cdot Q_{\text{ХИМ}} \ll 1$), перемешивание в реакционной смеси осуществляется по чисто деформационному механизму. Когда же освобождающаяся теплота релаксации вызывает дополнительный разогрев реакционной смеси (т.е. $(GoS_{A/B} \cdot Q_{\text{ХИМ}} \geq 1)$), перемешивание перейдет в диффузионный режим.

Таким образом, величина безразмерного произведения $GoS_{A/B} \cdot Q_{\text{ХИМ}}$ или $G_{\text{МАХ}} Q_{\text{ХИМ}}$ является критерием, разграничивающим «холодный» деформационный и «теплый» диффузионный режимы механохимического синтеза. Далее, если адиабатическая температура для реакционной смеси выше температуры плавления одного из компонентов (т.е. условие $T_{\text{АД}} \geq T_{\text{ПЛ}}$ сочетается с условием $(GoS_{A/B} \cdot Q_{\text{ХИМ}} \geq 1)$, то реакция перейдет в режим теплового самоускорения.

Следует отметить, что величина произведения $GoS_{A/B} \cdot Q_{\text{ХИМ}}$ увеличивается в процессе механической обработки реакционной смеси. Соответственно и преобладающий механизм перемешивания компонентов может изменяться от чисто деформационно-



го к диффузионному или взрывному. Поэтому возможные режимы реакции могут изменяться в процессе синтеза.

9.5. Термодинамика механохимической обработки неорганических материалов

Измельчение твердых веществ в мельницах динамического действия есть следствие больших упругих и пластических деформаций вплоть до разрушения. Под действием удара достаточно большой интенсивности за очень короткое время и в малом пространстве происходит квазиadiaбатическое накопление энергии преимущественно на поверхности частицы. Часть этой переданной энергии рассеивается в виде различных диссипативных процессов, другая часть закрепляется в материале в виде его измененной структуры, которая характеризует активированное состояние. Последовательность процессов и состояний, имеющих место в твердом теле при механической обработке, приведена в таблице 9.1.

Процесс изменения состояния, особенно на последних этапах, развивается достаточно медленно, поэтому активированное состояние можно рассматривать как квазистатическое и с достаточной степенью приближения описывать с помощью классической термодинамики.

Таблица 9.1

Процессы и время релаксации различных возбужденных состояний в твердых веществах, подвергнутых механической обработке

1	2
Процесс возбуждения	Время релаксации, с
Процесс удара	$>10^{-5}$
Трибоплазма	$<10^{-7}$
Газовый разряд	$\sim 10^{-7}$
«Горячие точки»	$10^{-3} - 10^{-4}$



1	2
Электризация	$10^{-2} - 10^{-5}$
Электронная эмиссия	$10^{-6} - 10^{-5}$
Триболюминесценция	$10^{-7} - 10^3$ (флюоресценция, фосфоресценция)
Дефекты решетки	$10^{-7} - >10^{-6}$
Движение дислокаций	$< 10^5$ см/с
Решеточные колебания	$10^{-9} - 10^{-10}$ (при 0К)
Образование трещин	$10^{-10} - 10^3$ см/с (скорость разрушения)
Образование свежей поверхности	1-100 при $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па $< 10^{-6}$ при 10^5 Па
Время жизни возбужденных метастабильных состояний	$10^{-3} - 10^{-2}$

При сопоставлении с обычным нагреванием механически обработанные твердые вещества оказываются намного порядков более реакционно-способными, особенно в низкотемпературной области. Энергию активации E_A реакций, осуществляемых термическим путем, т.е. когда энергия поступает исключительно за счет подвода тепла из окружающей среды, определяют из уравнения Аррениуса:

$$k = C e^{-E_A / RT}, \quad (7)$$

где k – константа скорости реакции; C – постоянная величина.

При наличии упругих напряжений (σ) в деформированных частицах вещества (уравнение 7) приобретает вид:

$$k = k_0 e^{-(U_0 - \gamma\sigma) / RT}, \quad (8)$$

где $(U_0 - \gamma\sigma)$ представляет энергию активации с учетом энергии деформации за счет внутренних напряжений в кристаллической решетке, создаваемых различного рода дефектами. Эти напряжения вызывают ослабление связей в кристаллической решетке и, как следствие, снижение энергии активации различных химических процессов.



Для термодинамического описания активных веществ вводится характеристика избыточной свободной энтальпии, или ее еще называют *активностью твердого вещества*:

$$\Delta G = G_T^* - G_T, \quad (9)$$

где G_T^* – свободная энтальпия активного твердого вещества, G_T – свободная энтальпия того же вещества в исходном состоянии при температуре T .

Поскольку избыточная свободная энтальпия влияет и на положение равновесия, и на скорость твердофазной реакции, она является важной количественной характеристикой реакционной способности вещества. Один из способов экспериментального определения ΔG состоит в рассмотрении равновесия химической реакции и ее сдвига при переходе от равновесного к активному состоянию:

$$\Delta G = RT(\ln k_p^* - \ln k_p), \quad (10)$$

где k_p – константа равновесия для системы, активированной немеханическим путем; k_p^* – константа равновесия при использовании механически обработанного вещества.

Избыточная свободная энтальпия определяется посредством калориметрического и дифференциально-термического методов анализа. *Избыточная энтальпия вещества* – это суммарное свойство всех дефектов структуры, не находящихся в термодинамическом равновесии.

Метастабильные состояния, остающиеся в твердом веществе после механической обработки, имеют достаточно длительное время жизни при комнатной температуре. Время жизни дефектной структуры, обладающей избыточной энергией, может варьироваться в зависимости от внешних условий от 10^{-7} до более чем 10^6 с. Время жизни возбужденных состояний в твердых веществах растет при понижении температуры. Этим объясняется, почему при механической обработке часто получаются более



высокие активности, чем при предварительной химической обработке твердых веществ.

Структурные изменения, происходящие в материале – это не простое накопление дефектов и разрушение частиц, т.е. образование новой поверхности. Процесс разрушения структуры связан с выбросом из нее атомов и электронов, а также с возбуждением фононов. Такое состояние материала в точке удара и получило название «магма плазмы». Упругие напряжения, возникающие в момент удара, в короткое время $10^{-13} - 10^{-12}$ с достигают очень больших величин, что и приводит к распространению интенсивного возмущения. Следствием этого являются образование и миграция дислокаций, а также возникновение области микропластичности с частично разрушенной структурой. Причем, как правило, эта область многослойна: зона первичного, вторичного и т. д. возмущения. Газы и примеси, адсорбированные на поверхности, вследствие перемещения материала переносятся вглубь зоны деформации. Верхний слой частиц диспергируемого материала наиболее насыщен компонентами из окружающей среды или от материала обрабатывающего инструмента. Этот слой называется *слоем Бейлби*. При обработке на воздухе или в другой реакционной среде над слоем Бейлби всегда образуется реакционный слой. Между слоем Бейлби и ненарушенным материалом может быть несколько переходных слоев с различной степенью дефектности и деформации структуры. Самый верхний слой характеризуется квазиаморфной структурой. Устойчивость метастабильного состояния сильно разупорядоченного граничного слоя обеспечивается примесями из окружающей среды. Таким образом, частицы обрабатываемого материала после многократного импульсно-ударного воздействия представляют собой многослойные образования с различной структурой отдельных зон, протяженность которых зависит от условий и интенсивности обработки, а также от свойств обрабатываемого материала.

Все процессы структурной перестройки и химического взаимодействия начинаются на поверхности, и скорость гетерофазных реакций пропорциональна не количеству вещества, а ве-



личине поверхности твердого тела. Эта поверхность обогащена дефектами и радикальными центрами, которые благодаря своей высокой реакционной способности вступают в различные взаимодействия с газообразными, жидкими и твердыми компонентами, в результате происходит модификация поверхности и формирование композиционных, как правило, метастабильных структур.

Метастабильное состояние получаемых механохимических материалов достаточно устойчивое, и объяснение этому дается с позиций образования диссипативных структур. Рост диссипации энергии со временем обеспечивает устойчивость сильно неравновесной системы. На основании этих представлений, авторы рассматривают механохимический процесс как систему структурных уровней, реализующихся в процессе механической накачки энергии. При этом промежуточные структурные уровни выполняют роль аккумуляторов подведенной энергии. Такими промежуточными уровнями, в частности, являются аморфные соединения, вид и структура которых определяется конкретными условиями механохимической обработки.

Перестройка структуры при деформации всегда имеет периодический характер типа: хаотическая дефектная структура упорядоченная структура. Этот процесс носит колебательный характер и описывается моделью ротационной неустойчивости пластической деформации. Суть ее сводится к тому, что хаотическая структура дислокаций деформируемого твердого тела испытывает очаговые перестройки, при которых часть хаотически расположенных дислокаций собирается в стенки – зародыши ротационной деформации. В результате уменьшается плотность хаотически распределенных дислокаций и внутренних напряжений. Уменьшение плотности хаотически распределенных дислокаций снижает рост упорядоченности структуры. Вновь начинает преобладать хаотическая структура. Эти колебания в структуре сопровождаются колебаниями прочностных, пластических и других свойств материала. Такой подход к рассмотрению процесса деформации дает представление о твердом теле и его кристаллической решетке как о диссипативной системе, способ-



ной в процессе деформации накапливать и рассеивать запасенную энергию «упругих искажений».

Следующим этапом в процессе деформации является образование зон локализации деформации с максимальным изменением структуры и состояния вещества, предшествующим процессу разрушения. Так, обнаружено возрастание электронной и ионной проводимости ряда соединений. В частности, при сжатии хлористого натрия при напряжениях выше предела текучести, проводимость возрастала в 10^{10} раз. Под воздействием деформации проводниками становятся и полимеры. Хлористый натрий, а также полимерные соединения под нагрузкой приобретают не только проводящие, но и магнитные свойства.

Кроме структурной перестройки в веществе при механическом воздействии возможно протекание химических реакций, вероятность реализации которых определяется также термодинамическими характеристиками процесса, которые зависят от скорости соударения, давления и температуры в зоне контакта. Относительная скорость (W) соударения шаров со стенкой барабана мельницы определяют как:

$$W=2\pi\omega/[(k+l)^2+m^2-2m(k-l)\cos\varphi+(m+l)^2]^{0.5}, \quad (11)$$

где ω – число оборотов водила мельницы; l – радиус барабана мельницы; k и m – кинетический и геометрический факторы, соответственно; $\cos\varphi$ – угол отрыва шара от стенки размольного барабана.

Для анализа процесса взаимодействия шара с подвижным плоским слоем обрабатываемых частиц учитывали как нормальную W_n составляющую, определяющую условия взаимодействия частиц в слое, так и тангенциальную W_t , учитывающую условия протекания абразивного износа и механохимических процессов на фрикционной поверхности контакта шара с частицами, в частности для кварца:

$$W_n=W \cos\varphi = 500 \text{ см/с}; W_t=W\sin\varphi \approx 1580 \text{ см/с}. \quad (12)$$



Время (t) взаимодействия соударяющихся тел:

$$t \approx 3,1 R \rho^{0,4} (\theta + \theta_1)^{0,4} W n^{0,2} \approx 32 \cdot 10^{-6}, \quad (13)$$

где R и ρ – радиус и плотность мелющих тел; θ и θ_1 – податливость кварца и мелющих тел.

Максимальное нормальное (P) и тангенциальное (P_t) давление на контакте:

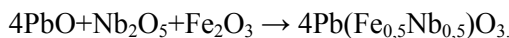
$$P_n = 2.5 \rho^{0,2} (\theta + \theta_1)^{-0,8} W n^{0,4} \approx 4,5 \cdot 10^5 \text{ Н/см}^2; \quad (14)$$

$$P_t = 2.5 \rho^{0,2} (\theta + \theta_1)^{-0,8} W t^{0,4} \approx 7,2 \cdot 10^5 \text{ Н/см}^2. \quad (15)$$

Многостадийность физико-химических процессов, сопровождающих измельчение твердых веществ в мельницах динамического действия, кинетические особенности процесса и периодичность формирования дефектной структуры дисперсных частиц определяют их качественное отличие от монолитных материалов и возможность получения вещества с принципиально новыми свойствами.

9.6. Примеры механохимического синтеза неорганических соединений

Продукты механохимических реакций образуются между простыми и сложными органическими и неорганическими веществами, между металлами, в смесях из двух или нескольких твердых реагентов. На рисунке 9.3 приведена кинетическая кривая синтеза феррониобата свинца из смеси порошков трех оксидов:



Из результатов РФА видно, что образование продукта сопровождается его деструкцией, т.е. с увеличением продолжитель-



ности механохимической обработки содержание синтезированного продукта в смеси начинает уменьшаться.

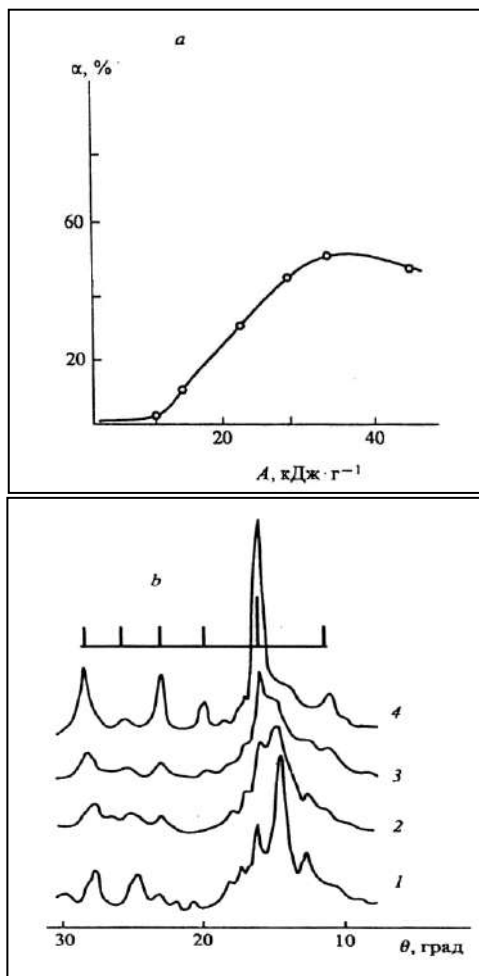


Рис. 9.3. Кинетика механохимического синтеза феррониобата свинца из смеси порошков оксидов железа, ниобия и свинца при комнатной температуре (а). Дифрактограмма смеси на разных стадиях реакции (б).

Таким образом, в процессе механического синтеза происходит не только образование новых фаз, но и их разрушение, а также формирование новых соединений в зависимости от временных и силовых условий воздействия.

Механическое воздействие при измельчении материалов является импульсным, поэтому возникающие напряжения и их релаксация происходят только в момент соударения частиц и короткое время после него. И при проведении механического синтеза необходимо учитывать характер формирования поля напряжений во времени и кинетику последующих релаксационных процессов. Кроме того, механическое воздействие при обработке материала в мельнице ударного действия является периодически (циклически) повторяющимся. При этом обращается внимание на волновую природу как деформации, разрушения, так и химических процессов, инициированных нарушением сплошности твердого тела. Разрушение под действием периодически повторяющихся сил механического воздействия рассматривается как сложение совпадающих по фазе волн сжатия-растяжения, возникающих при ударах или трении. И разрушение в таком случае происходит по границам отражения и преломления волн.

Такой импульсно-циклический процесс трансформации структуры при механическом воздействии предопределяет многоступенчатость процесса активации вещества. Первая ступень связана с действием сил, не превышающих предел прочности твердого тела, когда формируются зоны остаточного напряжения, связанные со сдвигом атомов, изменением межатомных и межмолекулярных расстояний, нарушением ближнего и дальнего порядка. Вторая ступень активации – это образование новой поверхности, третья – тонкое измельчение, а четвертая – сверхтонкое измельчение. Две последние также связаны с образованием новой поверхности, увеличением поверхностной энергии и изменением термодинамических функций вещества, так что в конечном итоге исходный материал превращается в совершенно новое вещество с другим строением, свойствами и даже элементарным составом. Таким образом, формируется новое наноструктурированное вещество.



Следует также иметь в виду, что при механическом воздействии структурные изменения и превращения вещества происходят не сразу во всем объеме, а локально по месту воздействия. Так при механическом истирании, которое является наиболее производительным способом получения большого количества нанокристаллических порошков различных материалов, деформация первоначально локализуется в полосах сдвига, содержащих большое число дислокаций. При достижении определенного уровня напряжений эти дислокации аннигилируют и рекомбинируют в малоугловые границы, разделяющие отдельные зерна, диаметром 20-30 нм. Затем ориентация отдельных кристаллитов друг относительно друга становится случайной вследствие скольжения границ зерен.

Превращение вещества при механическом воздействии связано не только с накоплением, трансформацией дефектов и разрушением, но и с рядом физических процессов, сопровождающих эти структурные изменения. При разрыве связей в структуре твердого тела излучаются электромагнитные волны широкого диапазона (звуковые, световые). Спектр свечения и его длительность соответствуют искровому разряду. При разрушении диэлектриков наблюдается эмиссия быстрых электронов с энергией до десятков электронвольт и радиоизлучение. Кроме того, имеет место эмиссия медленных электронов после разрушения как результат перестройки структуры в поверхностных слоях и компенсации разорванных связей. Все эти явления способствуют протеканию процессов перестройки структуры и химическим реакциям непосредственно в процессе механического воздействия и являются составной частью механического синтеза наноматериалов.

Механохимическим синтезом получены наноразмерные порошки боридов, карбидов, силицидов, оксидов, сульфидов переходных металлов. Инициирование реакции синтеза осуществлялось механоактивацией порошков смеси (металл и углерод, бор или кремний) в вибромельницах. Средний размер получаемых частиц составлял 6-20 нм.



Серия работ была проведена по получению карбида алюминия механохимическим синтезом при совместном измельчении смесей Al/C и вариации энергонапряженности механического воздействия. Дифрактограммы смесей Al/C, снятые после различных этапов механической обработки (рисунок 9.4), показали образование и количественный рост до 92 мас. % карбида алюминия (Al_4C_3). Кроме того, было установлено, что при механической обработке смесей происходит уширение линий обоих компонентов, что связано с уменьшением размеров областей когерентного рассеивания (ОКР) и ростом микронапряжений. На определенном этапе (при 12 кДж/г) размеры ОКР алюминия составляют 18 нм, т.е. частицы порошка алюминия переходят в наноструктурное состояние, что и способствует началу образования карбида алюминия. Просвечивающей электронной микроскопией наглядно была показана морфология и структура композита из частиц механоактивированной смеси алюминий-углерода (рисунок 9.5).

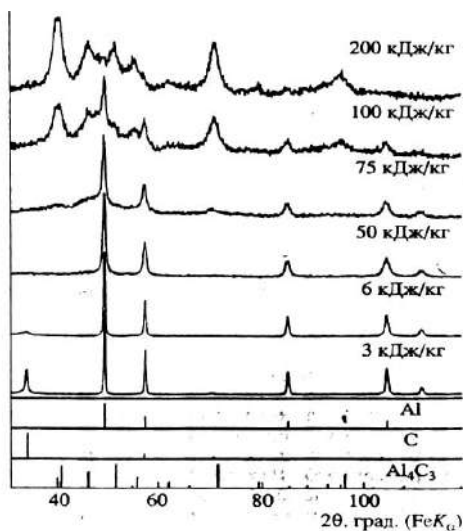


Рис. 9.4. Дифрактограммы смеси Al-30C после механической обработки при разных дозах поглощенной энергии

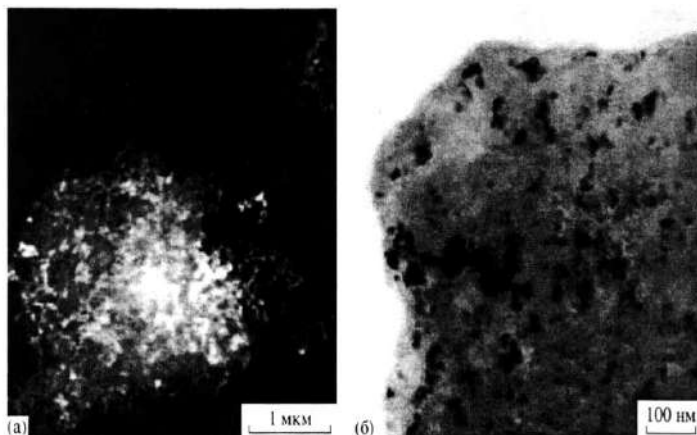


Рис. 9.5. ПЭМ – изображения механохимически обработанного композита Al/C: темнопольное изображение агломерата Al/C (а) и светлопольное изображение края агломерата Al/C (б)

Представленный объект микронного размера – это агрегат, состоящий из большого числа наночастиц алюминия размером 15-60 нм, которые распределены в рыхлой, пористой «вате» из углерода. Наноразмерность составляющих агрегат частиц смеси и определяет интенсивное взаимодействие между ними с образованием карбида алюминия при комнатной температуре.

Не меньший интерес представляют данные по получению порошка нитридов переходных металлов (частицы размером несколько нанометров) в результате размолла металлических порошков в мельнице в атмосфере азота. Механохимический синтез нанокристаллического нитрида титана проводился в планетарной мельнице в атмосфере азота при давлении $(2-5) \cdot 10^5$ Па. В процессе измельчения происходит резкое уменьшение областей когерентного рассеяния от 67 нм после 10 с до 21 нм после 20 минут обработки. После 20-25 минут обработки на рентгенограммах помимо рефлексов титана фиксируются рефлексы моонитрида титана (рисунок 9.6), а после 30 минут образец состоит только из нестехиометрического нитрида титана с содержанием азота ~ 14 мас. %.



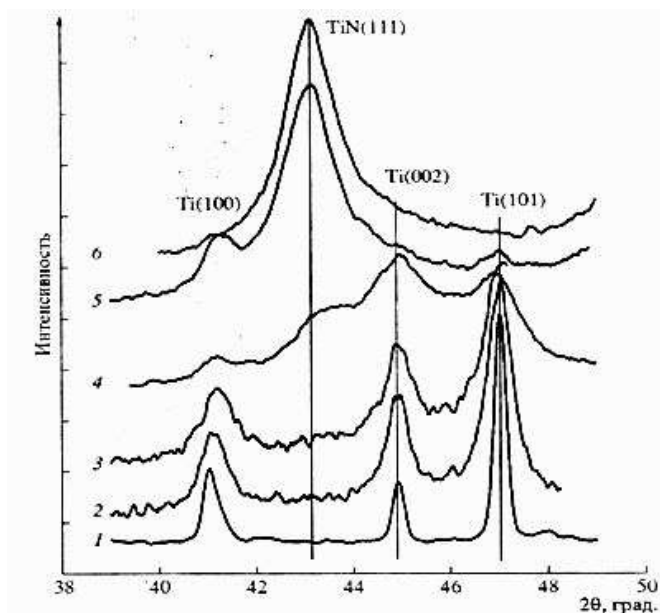


Рис. 9.6. Изменение вида рентгенограмм от времени механической активации титана в азоте: 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20(4), 30(5) и 50(6) минут; давление азота $2 \cdot 10^5$ Па

Образование нитрида титана протекает скачкообразно: резко изменяется концентрация азота в продуктах реакции и давление азота в барабане планетарной мельницы, т.е. механохимический синтез протекает в режиме теплового взрыва. Продолжение обработки продуктов реакции приводит к измельчению нитрида титана и повышению его дефектности. Размер кристаллитов (областей когерентного рассеивания) составляет 9-10 нм. Таким образом, механохимической обработкой за короткое время (30 мин) может быть получен наноразмерный порошок TiN. На рисунке 9.7 приведены микрофотографии поэтапного изменения формы и дисперсности частиц титана и образования нитрида титана.

Эффективность трансформации структуры частиц обрабатываемого на мельнице материала особенно наглядно прослеживается на сложных соединениях, например на гидроксипатите



(рисунок 9.8, 9.9). Методы сканирующей электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии были использованы для анализа морфологии частиц гидроксиапатита до и после МХО на вибрмельнице. В исходном состоянии образцы гидроксиапатита состоят из кристаллов различных размеров с игольчатой и пластинчатой морфологией. После помола размер и морфология частиц существенно изменяется. Часть частиц сохраняет игольчатую форму, кроме них появляются частицы округлой формы и агломерированные композиции.

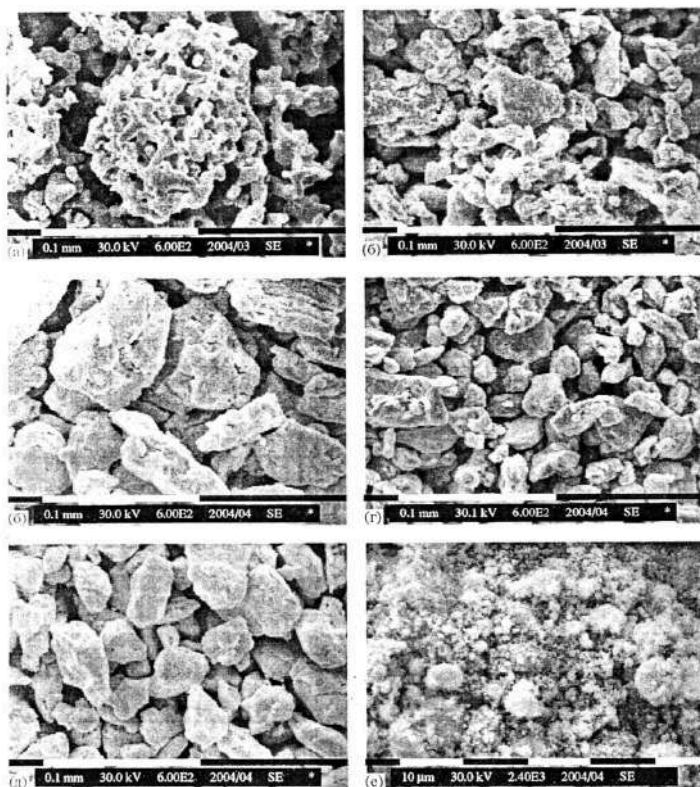


Рис. 9.7. Микрофотографии частиц порошка титана в исходном состоянии (а) и после механической активации в азоте в течение 1(б), 5 (в), 10 (г), 20(д) и 40 (е) минут



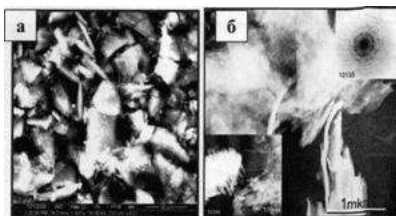


Рис. 9.8. СЭМ – морфологии частиц порошков гидроксиапатита перед измельчением (а), ТЭМ – игольчатые кристаллиты образца ГА перед измельчением (б)

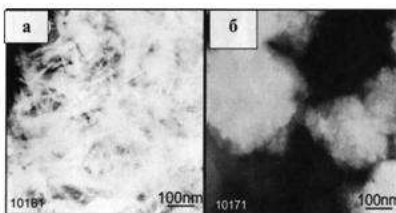


Рис. 9.9. ТЭМ – изображение частиц порошка гидроксиапатита после помола в вибромельнице (а), участки агломерации частиц (б)

Агломерация обусловлена действием нескольких факторов: межфазные силы и капиллярное давление; воздействие адгезионных и когезионных сил; притяжение между твердыми частицами.

Структурные изменения усиливаются при совместной обработке гидроксиапатита с кремнием. Образуются частицы округлой формы размером 25 нм и слоистые агломераты с различной степенью окристаллизованности (рисунок 9.10).

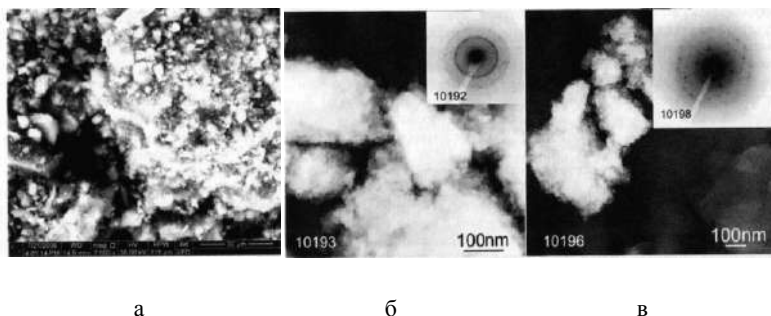


Рис. 9.10. Микрофотографии частиц порошка кремний + гидроксиапатит: СЭМ-изображение (а) и ТЭМ-изображение (б, в) механически измельченного образца



При внесении в объем размольной камеры совместно с порошком и шарами еще и титановой пластины в процессе МХО происходит внедрение порошка гидроксиапатита в поверхность пластины. Таким образом, формируется покрытие нанометровой толщины на поверхности титановой подложки. На рисунке 9.11 представлены морфология поверхности такого образца. Происходит своеобразная холодная сварка порошка с поверхностью пластины.

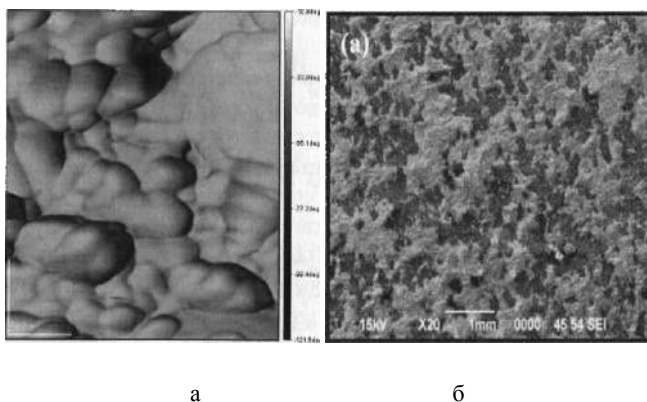


Рис. 9.11. Морфология поверхности (а) и топография (б) синтезированного покрытия гидроксиапатита на титановой подложке после часового перемалывания

Было показано, что в процессе механохимической обработки происходит значительное измельчение кристаллической структуры гидроксиапатита и формирование наноструктурных покрытий. Причем внесение в состав гидроксиапатита дополнительно порошка титана усиливает измельчение структуры покрытия и ускоряет фазовые превращения в материале покрытия, а при введении кремния, наоборот, фазовые превращения затормаживаются. Таким образом, можно контролировать структуру, а следовательно, и свойства синтезируемого в процессе механохимической обработки покрытия на титановой подложке.



9.7. Получение магнитных порошковых материалов механохимической обработкой кварца

Из большого количества соединений, синтезируемых при механохимической обработке, определенный интерес представляют магнитные порошки, полученные из немагнитных материалов, обладающих одновременно и хорошими адсорбирующими свойствами. Такой эффект механохимического намагничивания был обнаружен при обработке кварца с участием органических добавок. Степень намагничивания зависит от характеристик используемой мельницы, от времени обработки, вида вводимых добавок и их количества.

На рисунке 9.12 представлены результаты по изменению магнитной проницаемости кварца от времени обработки. Относительный «эффективный» показатель магнитной проницаемости кварца с увеличением времени обработки от 5 до 20 минут возрастает от 2 до 3 относительных единиц. Обработка кварца в механическом реакторе в присутствии спиртовых добавок-модификаторов поверхности, способствует повышению магнитных характеристик кварца. В работе использовались одно-, двух- и трехатомные спирты, которые вводились в количестве 5% от веса порошка. В случае этанола величина $\mu_{\text{отн}}$ кварца через 5 минут обработки составляла 5 единиц, а с увеличением времени воздействия возрастала, так что через 20 минут достигала 10,5. При использовании бутанола в качестве модификатора намагниченность кварца за время обработки от 5 до 15 минут увеличилась от 3 до 5 единиц. Однако, через 20 минут обработки $\mu_{\text{отн}}$ кварца возросло до 17. Использование этиленгликоля способствовало повышению магнитной проницаемости кварца на первых этапах механической обработки (от 5 до 15 минут), соответственно до 7,5 и 11,5. Однако после 20 минутной обработки $\mu_{\text{отн}}$ снизилось до 3,5. Аналогичный характер изменения $\mu_{\text{отн}}$ кварца имеет место при использовании в качестве модификатора глицерина.



Таким образом, степень намагничивания кварца от времени механохимической обработки в пределах 20 минут при использовании различных спиртов как модифицирующих добавок является функцией нелинейной. На первых этапах измельчения наиболее благоприятное воздействие на эффект намагничивания оказывают двух- и трехатомные спирты. Но при более продолжительном силовом воздействии наибольшее намагничивание кварца наблюдается при использовании бутанола.

Размол кварца проводился в стальных сосудах и стальными шарами, поэтому в силу абразивного износа железо попадает в диспергируемый материал, способствуя проявлению магнитных свойств порошка.

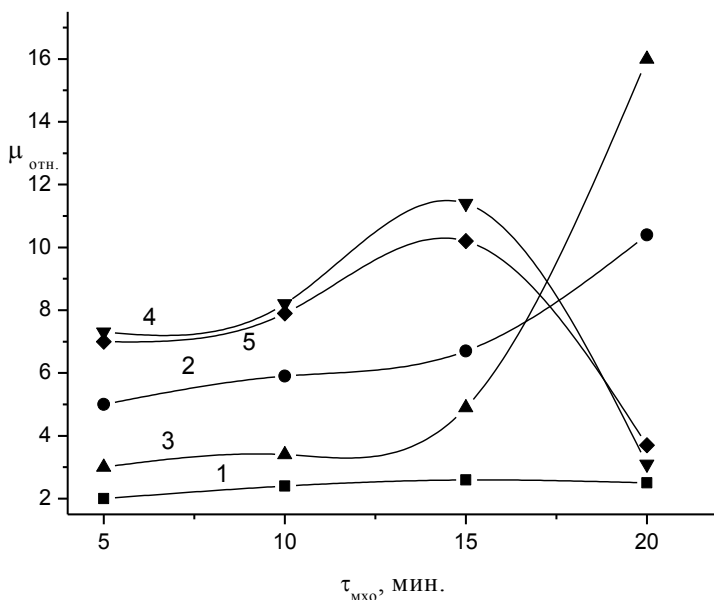


Рис. 9.12. Зависимость магнитной проницаемости образцов от времени механохимической обработки кварца (1) и кварца с модификаторами: этанолом (2), бутанолом (3), этиленгликолем (4) и глицерином (5)

Рентгеноспектральный анализ показал, что количество железа в образцах зависит как от времени обработки, так и от природы используемых органических добавок. С увеличением времени размолла содержание примесей железа возрастает, но наиболее значительно в первые пять минут. В исходном кварце количество примесей железа составляло 0,1 %. После 5 минут помола содержание его возросло до 3,07 %, а после 30 минут обработки железа в кварце накапливается до 5,36 %. Часовой размол дал незначительные изменения в содержании железа – до 5,66 %. Размол в присутствии органических добавок способствует увеличению содержания примесей железа в кварце.

После 30 минут помола кварца с этанолом элементное содержание железа в смеси составило 11,62 %, с бутанолом – 14,66%, но с этиленгликолем – всего 4,94%. Однако, наиболее высокие показатели магнитной проницаемости получены на кварце, обработанном в присутствии этиленгликоля, т.е. при минимальном содержании железа в материале. Следовательно, присутствие железа в кварце, прошедшем механохимическую обработку, является существенным, но недостаточным фактором для проявления магнитных свойств у диспергированного материала. Значительная роль при этом отводится структуре поверхностных слоев, в формировании которых определяющую роль играют спиртовые добавки. В условиях интенсивного механического воздействия (высокие локальные температуры и давление) имеет место деструкция органических соединений и взаимодействие их с активными деформационными центрами на поверхности кварцевой частицы. В результате происходит модификация поверхности частиц привитыми на силиленовые ($\equiv \text{Si}^*$) и силоксановые ($\equiv \text{SiOSi} \equiv$) реакционные центры органических комплексов. Так, например, при использовании спиртов – это гидроксильные и метоксильные группы. Известно, что присутствие ионов переходных металлов способствует полимеризации твердой поверхности и в результате формируются металлополимерные образования.



Магнитные характеристики кварца после механохимической обработки не остаются постоянными. Происходит постепенное снижение магнитной проницаемости порошка со временем вылеживания, т.е. материал стареет, о чем свидетельствовали результаты изменения магнитной проницаемости при естественном старении, приведенные в таблице 9.2.

Таблица 9.2

**Изменение магнитной проницаемости (μ) кварца
от времени активации ($\tau_{\text{акт}}$) и вылеживания ($\tau_{\text{стар}}$)
после механохимической активации с различными модифицирующими
добавками**

Материал	Время активации $\tau_{\text{акт}}$, мин	Время старения $\tau_{\text{стар}}$, месяцы			
		0 (исх)	2	12	18
Кварц	5	2,0	2,0	1,5	1,5
	20	3,5	3,0	3,0	2,5
Кварц + Этанол	5	4,0	3,0	1,5	1,5
	20	10,5	7,5	6,0	4,2
Кварц + Бутанол	5	4,0	3,5	3,0	1,5
	20	17,0	15,0	5,0	3,5
Кварц + Этиленгликоль	5	13,0	9,0	7,5	4,5
	20	20,0	4,5	3,5	1,5

Значения магнитной проницаемости в течение года снижается на 30-50%. При этом количество железа в образцах остается неизменным. Следовательно, со временем происходят только структурные изменения, связанные с дефектами (вакансии, дислокации, кластерные образования), которые обеспечивают снятие упругих напряжений, изменение локальной электронной плотности и магнитного момента зон деформации, а также окисление железа до гематита, т.е. до парамагнитного состояния.



Изменение наведенных механохимическим воздействием магнитных свойств у кварцевого порошка со временем после обработки хорошо согласуется с данными по магнетизму немагнитных материалов после пластического течения под давлением. В любом материале после деформации идут перераспределение и рекомбинация дефектов, перемещение их из объема к поверхности, обеспечивающее снижение запасенной энергии и стабилизацию состояния.

Подбором модификаторов можно стабилизировать наведенные магнитные свойства механохимически обработанного кварца. Так кварц, модифицированный полистиролом и акриловой кислотой (рисунок 9.13), показал стабильные значения магнитной проницаемости после обработки в течение 25 минут. После более продолжительной обработки модифицированный кварц «стареет».

Полученные результаты дают наглядное подтверждение, что механохимической обработкой могут быть получены материалы с самыми разнообразными свойствами. Механохимическая модификация немагнитных материалов, в частности кварца, позволяет получать новые порошковые материалы с различной способностью к намагничиванию. Ферромагнитные свойства, обнаруженные у кварца после механохимической обработки, являются результатом образования упорядоченной дефектной структуры и железосодержащих кластерных образований на поверхности диспергированных частиц при размоле в присутствии спиртов, кислот и полимеров. Полученные экспериментальные результаты указывают на возможность капсулирования механически обработанных твердых кварцевых частиц в металлополимерные оболочки с магнитными свойствами. Наведенный механохимической обработкой ферромагнетизм кварца зависит от вида модифицирующих добавок и времени механической обработки. Структура полученного материала находится в метастабильном состоянии и при длительном вылеживании происходит снижение магнитных свойств кварцевой частицы.



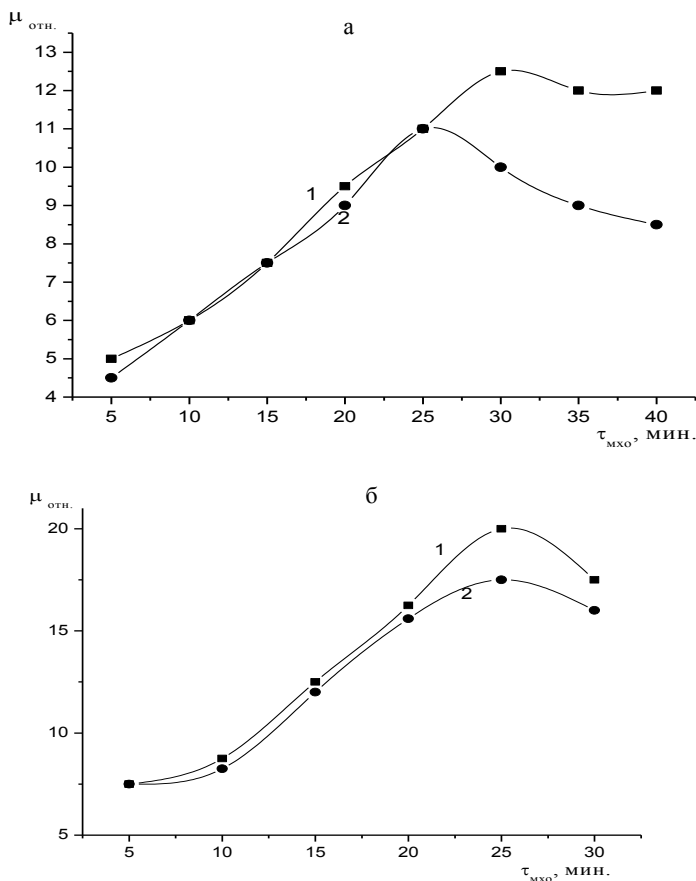


Рис. 9.13. Зависимость магнитной проницаемости образцов сразу после механохимической обработки (1) и через 10 дней вылеживания (2) для кварца, модифицированного полистиролом (а) и акриловой кислотой (б)

Кварц, как и прочие силикатные материалы в различных их модификациях (полимерные, кристаллические, аморфные), является хорошим адсорбентом, широко используемыми при очистке воды от различных видов загрязнений и особенно от органических. Наиболее часто они используются для очистки воды от масел и нефтепродуктов. Силикатные частицы хорошо об-



волакиваются масляной пленкой и либо удаляются механически с поверхности воды, либо опускаются на дно водоема (резервуара), где масло, нефть и нефтепродукты подвергаются естественному разложению. Сорбенты с магнитными свойствами отличаются, как правило, повышенной поглотительной способностью по отношению к органическим и неорганическим веществам. Для таких целей наиболее эффективным модификатором оказался полистирол, а кварц использовался в смеси с золошлаком. Оптимальные показатели как по сорбирующей способности, так и магнитным характеристикам порошка были получены при определенном количестве кварца и полистирола в смеси с золошлаком. Это наглядно следует из объемной диаграммы зависимости магнитной проницаемости $\mu_{\text{отн}}$ от концентрации дополнительно вводимого в систему кварца и модификатора – полистирола при 20 минутах механохимической обработки (рисунок 9.14).

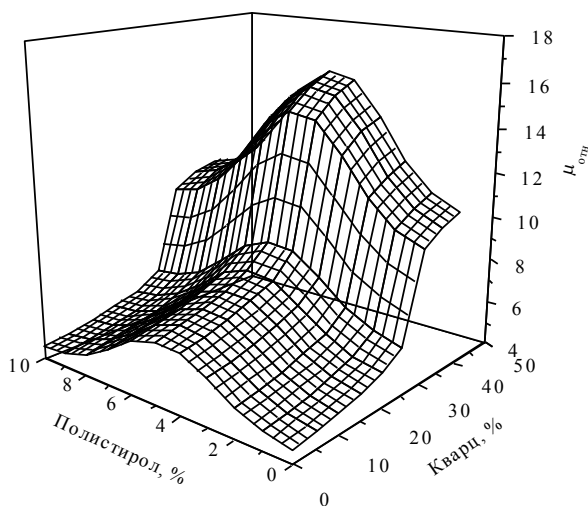


Рис. 9.14. Зависимость магнитной проницаемости золошлака от содержания кварца в присутствии модификатора



Из представленных результатов следует, что в активируемой системе кварц является своеобразной матрицей, основой для синтеза магнитного сорбента методом механохимической обработки в результате формирования на поверхности частиц различных соединений наноструктурного уровня, в которые входит железо, а также и углерод.

Представленные литературные данные дают информацию об уникальных возможностях механохимической обработки и синтеза материалов с новыми свойствами. Мельница-активатор является, по сути, механическим реактором с широким диапазоном варьирования различных параметров воздействия на обрабатываемый материал. Энергетические характеристики его определяют степень превращения вещества. Кварц является материалом, при обработке которого в механическом реакторе с различными модифицирующими добавками, получается вещество с явно выраженными ферромагнитными свойствами. Это пример получения порошкового материала с микрокомпозиционным строением частиц, когда особенности морфологии частицы определяют качественное изменение свойств вещества в целом. Синтезированный материал в частности, является магнитным сорбентом, перспективным при решении проблем ликвидации разливов нефти на воде.

При механохимическом модифицировании кварца органическими углеродсодержащими соединениями имеет место наноструктурная перестройка поверхности в зависимости от вида органических модификаторов. В поверхностном слое обнаружено присутствие наночастиц металлического железа в органической пленке, капсулирующей частицу, а также формирование и рост углеродных ажурных пленок и нанотрубок. Образование и рост углеродных пленок и трубок на поверхности кварцевых частиц отражают последовательность процессов преобразования структуры модифицированного кварца при его механохимической обработке. Гетерогенное распределение восстановленного углерода на поверхности модифицированной кварцевой частицы, т.е. создание углеродных комплексов, и одновременное присутствие частичек железа является основанием для представления моди-



фицированной поверхности как набора гальванопар, определяющих сорбционную активность синтезированного материала.

9.8. Структурные и химические аспекты деформации

Упругая и пластическая деформации воздействуют на все уровни организации кристаллической структуры, включая фоновую и электронную подсистемы, а также химическое строение сложных молекул или ионов, расположенных в узлах кристаллической решетки. ниже рассмотрены особенности изменения кристаллической структуры и реакционной способности, обусловленные деформацией и разрывами межатомных связей в линейных полимерах, в слоистых кристаллах графита, в ковалентных кристаллах кремния и кварца, в ионных кристаллах и в металлах.

9.8.1. Упругая деформация и разрывы межатомных связей

При описании свойств упруго деформированных межатомных связей используют правило линейного соотношения энергий. Применение этого правила иллюстрирует схема рис. 9.15. На этом рисунке представлены потенциальные кривые (зависимость $\varphi(R)$, φ – энергия межатомного взаимодействия, R – межатомное расстояние) до и после ее деформации.

Одноосное растяжение (см. рис. 9.15) вызвало увеличение межатомного расстояния от R_0 до R и энергии связи от φ_0 до φ_R . На удлинение связи в обратном и равновесном процессе затрачивается работа δA , равная:

$$\delta A = \int_{R_0}^R f(R) dR.$$



Здесь $f(R)$ – сила взаимодействия между атомами. Как видно из схемы рис. 9.15, энергия деформированной связи $\varphi(R)$ уменьшилась по сравнению с исходной на величину δA (A – упругий потенциал) и стала равна разности между энергией связи и энергией деформации:

$$\varphi_R = U_0 - \delta A.$$

Деформированные связи могут участвовать в различных химических реакциях. Простейшая из них – это распад связи. В кинетическом уравнении первого порядка: $\tau = \tau_0 \exp(E/RT)$, которое описывает реакцию термического распада связей, энергия активации E равна энергии связи $U_0 - \gamma\sigma$; $\gamma\sigma$ – энергия деформации. В первом приближении можно принять $\delta A = \gamma\sigma$ (σ – напряжение, действующее на образец, γ – коэффициент, учитывающий величину деформации и распределение напряжений по связям):

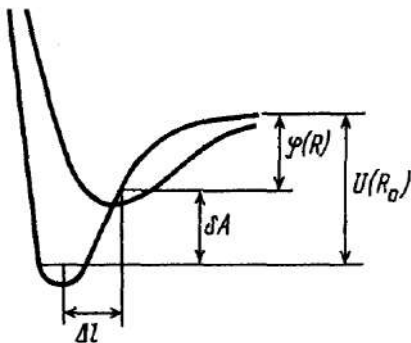


Рис. 9.15. Соотношение между энергией межатомной связи, энергией деформации и энергией деформированной связи

Выражение для характеристического времени жизни деформированной связи до распада τ_D имеет вид:

$$\tau_D = \tau_0 \exp(U_0 - \gamma\sigma)/kT.$$



Из последней записи следует, что при прочих равных условиях, время жизни межатомных связей до разрыва τ_D определяется разностью между прочностью связи и энергией деформации ($U_0 - \gamma\sigma$).

По зависимости τ_D от величины U_0 можно условно выделить две группы межатомных связей: прочные химические связи, для которых $U_0 \geq (250-400)$ кДж/моль и слабые межатомные, или межмолекулярные, взаимодействия с энергией $U_0 \leq (100-150)$ кДж/моль. К прочным относятся, прежде всего, ковалентные направленные связи, к слабым – водородные связи, донорно-акцепторные, ван-дер-ваальсовы и другие взаимодействия.

Для того, чтобы при комнатной температуре за разумный отрезок времени (секунды – часы, $10^2 - 10^4$ с) вызвать разрыв прочных ковалентных связей C–C, C–O, C–Si или др., энергию активации ($U_0 - \gamma\sigma$) необходимо понизить с 250-400 кДж/моль по крайней мере до 100-150 кДж/моль. Следовательно, величина действующих напряжений должна обеспечить значения $\gamma\sigma > (0,5-0,7)U_0$. Для сравнительно слабых кристаллов, в которых энергия межатомных и (или) межмолекулярных взаимодействий находится на уровне $U_0 < 100-150$ кДж/моль, столь высокие напряжения вызовут практически мгновенный разрыв связей.

Таким образом, прочные связи сравнительно устойчивы в условиях, когда $\gamma\sigma \ll U_0$, в то время как кристаллические структуры, построенные на основе слабых взаимодействий, для которых в этих же условиях $U_0 \approx \gamma\sigma$, отличаются высокой чувствительностью к напряжениям и легко разрушаются. Эксперименты подтверждают это правило. Разрушение кристаллических структур из сетки водородных связей относится к «мягким» механо-химическим превращениям.

Еще одна особенность реакций механического разрыва межатомных связей по сравнению с термическим распадом заключается в следующем. В реакциях термического распада связей энергия всегда поглощается, энтальпия реакции положительная. Механический разрыв деформированных связей, наоборот, может сопровождаться и сопровождается освобождением энергии.

Действительно, деформировать и разорвать отдельную связь в кристалле или в полимерном волокне практически невозмож-



но, упругая деформация захватывает область кристалла или участок макромолекулы. В этих условиях распад одной из деформированных связей сопровождается сбросом деформации и освобождением упругой энергии, запасенной ансамблем связей.

В принципе возможны два механизма разрыва деформированных ковалентных связей: первый – с образованием на месте разрыва свободных радикалов, второй – ионов. Так как на перенос электрона при разрыве связи необходимо затратить дополнительную энергию, то энергетически более выгоден первый путь. Эксперименты подтвердили, что при «механических» разрывах направленных связей (C–C, C–O, C–S, S–S, Si–O, C–N и пр.) образуются радикалы со свободной валентностью на атомах C, O, Si, S, N и др.

Деформация крупных органических молекул, в том числе макромолекул, не ограничивается изменениями межатомных расстояний и разрывами связей, составляющих скелет молекулы. Деформация скелета, в свою очередь, приводит к изменениям энергии боковых связей и, соответственно, их реакционной способности. Например, в реакциях окисления озоном растянутых молекул полиолефинов константа скорости k реакции $\equiv\text{C-H} + \text{O}_3$ зависит от растягивающего напряжения σ по экспоненциальному закону:

$$\ln \frac{k}{k_0} = \frac{\alpha \sigma}{RT}.$$

Здесь k_0 – константа скорости реакции O_3 со связями C–H недеформированной молекулы, α – постоянная, характеризующая чувствительность реакции к напряжениям.

9.8.2. Атомная структура и реакционная способность твердых тел

В твердых телах механические нагрузки воспринимает непосредственно атомный каркас кристалла. Выше предела упругости механические напряжения вызывают перегруппировки и



разрывы межатомных связей. Неизбежная после разрыва релаксация напряжений сопровождается образованием структурных дефектов, массопереносом, возбуждением фононной и электронной подсистем кристаллов, производством теплоты. Дестабилизация кристаллической решетки и деформационный массоперенос играют основную роль в химическом действии механических напряжений в твердых телах.

ниже на конкретных примерах рассмотрены особенности процессов разрушения атомной (молекулярной) структуры и изменения реакционной способности при механических воздействиях на твердые тела с различной природой межатомных связей.

9.8.2.1 Линейные полимеры

Полимеры – благодарный объект для демонстрации основных механохимических эффектов. К ним относятся:

а) распад надмолекулярной структуры, созданной сеткой «слабых» межмолекулярных связей;

б) разрывы макромолекул с образованием свободных радикалов;

в) свободно-радикальные реакции, сопровождающиеся изменениями химического строения макромолекул;

г) явление деформационной подвижности как в микро-, так и макромасштабах.

А) Распад надмолекулярной структуры наблюдают по величине гигантской обратимой сорбции газов после низкотемпературной (80 К) механической обработки порошков жесткоцепных полимеров. Для полиметилметакрилата (ПММА) и ряда других полимеров величина обратимой сорбции приближается к одной молекуле газа (Ar , O_2 , N_2) на каждое мономерное звено макромолекул. Столь рыхлое состояние надмолекулярной структуры устойчиво только при низкой температуре (80–120 К), когда в полимерных цепях заморожена молекулярная подвижность. Размораживание тепловой подвижности, которое происходит в полиметилметакрилате при 120 К, приводит к вытеснению сорби-



рованного газа и восстановлению разрушенной сетки межмолекулярных связей (см. рис. 9.16).

Здесь же следует отметить, что «механический» распад кристаллических структур, созданных «слабыми» межмолекулярными связями, имеет место для многих низко- и высокомолекулярных соединений. Переход из кристаллического в аморфное состояние при механических воздействиях регистрируют методом рентгеноструктурного анализа. Для структур, созданных сеткой водородных связей (например, полисахариды), такой переход, как правило, необратим. Кристаллы с водородными связями, комплексы с переносом заряда, ряд молекулярных кристаллов отличаются высокой чувствительностью к механическим нагрузкам. Например, кристаллогидраты, даже такие жесткие, как каолин, при деформировании легко теряют кристаллизационную воду.

Б) Различные виды механической обработки полимеров и их растворов сопровождаются разрывами макромолекул. Падение молекулярной массы наблюдали в разбавленных растворах полимеров под действием ультразвука, в концентрированных растворах при продавливании их сквозь капилляры, при вальцевании каучуков, при вытяжке полимерных нитей, при резании твердых образцов, при измельчении порошков или замороженных растворов макромолекул и в других условиях.

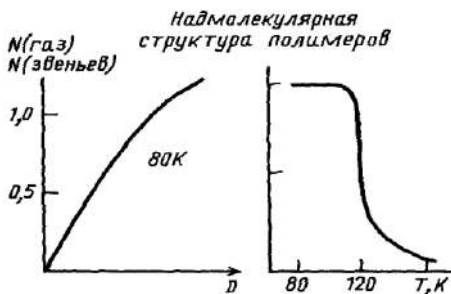


Рис. 9.16. Гигантская сорбция аргона в процессе механической обработки полиметилметакрилата при 80 К (а), термодесорбция адсорбированного газа в результате релаксации надмолекулярной структуры при повышении температуры



Снижение молекулярной массы (M) под действием механических напряжений называют *механической деструкцией*. Число механических разрывов N_x рассчитывают, исходя из соотношения:

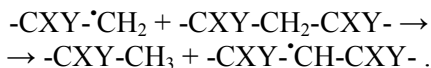
$$N_x = m(1/M - 1/M_0) \quad (1)$$

(m – молекулярная масса мономерного звена).

При низкой температуре, когда заморожена молекулярная подвижность, первичные продукты механического разрыва химических связей стабильны. В этих условиях методом ЭПР наблюдают свободные радикалы, образующиеся на месте разрыва, измеряют их концентрацию $[R^{\bullet}]$ и по спектрам ЭПР расшифровывают места разрыва макромолекул. Так, в полимерах винилового ряда $(CH_2-CXY)_n$ это макрорадикалы: $>CH_2-XYC^{\bullet}$ и $^{\bullet}CH_2-CXY<$.

Свободные радикалы образуются на месте механического разрыва химических связей C–C, C–O, C–N, C–S, S–S, Si–Si, Si–O и др. При этом концентрация свободных радикалов $[R^{\bullet}]$, зарегистрированных методом ЭПР, совпадает с числом разрывов N_x , которое определено на основании результатов измерений молекулярной массы (см. уравнение 1). Равенство $[R^{\bullet}]$ и N_x указывает на то, что свободно-радикальный механизм механической деструкции является основным (рис. 9.17).

В) Направление химических реакций, инициированных «механическими» радикалами определяется их реакционной способностью и свойствами макромолекул. Радикалы типа $-CXY-^{\bullet}CH_2$ активны в реакциях передачи свободной валентности:



Радикалы со свободной валентностью в середине цепи $-CXY-^{\bullet}CH-CXY-$ и на конце $>CH_2-XYC^{\bullet}$ участвуют в реакциях рекомбинации (соединения) или распада. Преимущественное направление зависит от энергии активации $E_{расп}$ реакции рас-



пада, равной: $E_{\text{РАСП}} = E_{\text{П}} + Q_{\text{П}}$ ($E_{\text{П}}$ и $Q_{\text{П}}$ – энергия активации и теплота полимеризации).

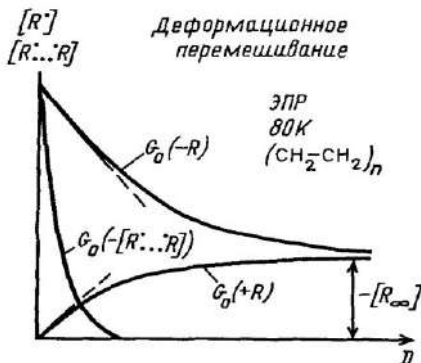


Рис. 9.17. Гибель индивидуальных свободных радикалов и радикальных пар в процессе механической обработки порошка облученного полиэтилена при 80 К

В полимерах с высокой теплотой полимеризации радикалы устойчивы к распаду; преобладает рекомбинация с образованием химических сшивок между макромолекулами. К сшивающимся полимерам относится полиэтилен; сшивки в полиэтилене образуются как при механической деструкции, так и при радиационном поражении.

В полимерах с низкой теплотой полимеризации и, соответственно, с низкой величиной $E_{\text{РАСП}}$, радикалы $-\text{СХУ}-\text{CH}-\text{СХУ}-$ со свободной валентностью в середине цепи неустойчивы и для них характерны реакции распада. При деформации таких полимеров, например, полиметилметакрилата, деструкция всегда преобладает над сшиванием и может сопровождаться цепным развитием этой реакции. Таким образом, основное направление процесса: деструкция или сшивание – определяется не столько методом воздействия, сколько химическим строением макромолекул.

Г) Распад надмолекулярной структуры при деформировании полимеров, а также разрывы связей основной цепи макромолекул невозможны без относительных перемещений элементов

структуры друг относительно друга. Точно также, низкотемпературные бимолекулярные реакции свободных радикалов друг другом и с соседними макромолекулами также подразумевают существование деформационной подвижности.

На рис. 9.17 явления микро- и макродеформационной подвижности иллюстрируют результаты экспериментов с полиэтиленом. В порошках полиэтилена методом γ -облучения при 80 К были созданы свободные радикалы и радикальные пары. Их концентрации регистрировали методом ЭПР. Радикалы и радикальные пары стабильны сколь угодно долго при 80 К. Однако, деформация при низкой температуре вызывает их гибель.

Таким образом, на примере твердых полимеров продемонстрированы явления глобального распада и последующей релаксации надмолекулярной структуры, низкотемпературного деформационного перемешивания на микро- и макромолекулярном уровнях и, наконец, механической деструкции макромолекул по свободно-радикальному механизму с последующей реорганизацией химического строения.

9.8.2.2. Графит

В этом разделе на примере графита обсуждаются особенности механической деградации слоистых кристаллических структур.

Данные рис. 9.18 иллюстрируют рост удельной поверхности графита S , $\text{м}^2/\text{г}$ и увеличение межслоевого расстояния h , \AA в процессе механической обработки порошка в атмосфере инертного газа. При дозах поглощенной энергии около 50-70 кДж/г, когда измельчение кристаллической структуры практически прекращается, удельная поверхность достигает 400-600 $\text{м}^2/\text{г}$, средний размер кристаллических блоков снижается до нескольких нм, а их толщина падает до 5-6 атомных слоев.



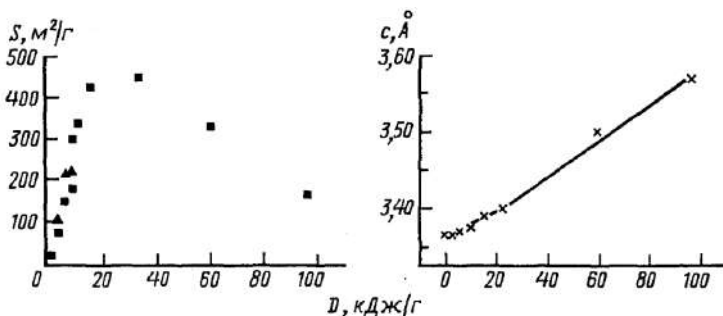


Рис. 9.18. Рост удельной поверхности и межплоскостного расстояния при измельчении графита

Множественные изломы пластинчатых частиц, их расщепление и сдвиги слоев друг относительно друга постепенно приводят к деградации исходной кристаллической структуры. На ее основе формируется новая агрегатная структура, состоящая из наноразмерных блоков, соединенных химическими сшивками.

Поверхности призматических и базисных граней пластинчатых блоков графита резко отличаются по своей реакционной способности. На призматических гранях, которые образовались при поперечных изломах частиц, находятся активные в хемосорбции разорванные и искаженные углерод-углеродные связи. Теплоты необратимой хемосорбции O_2 и H_2 на поверхности призматических граней соизмеримы с теплотами соответствующих свободно-радикальных реакций и достигают 400 кДж/моль .

Отношение количества хемосорбированных молекул к величине низкотемпературной физической адсорбции аргона, соответствующей мономолекулярному заполнению поверхности, находится в пределах $1/10 - 1/20$. Это соотношение характеризует долю химически активной поверхности призматических граней.

Полагают, что свободные радикалы на поверхности призматических граней присоединяются к ароматическим кольцам соседних блоков и образуют химические связи между ними. Точечные сшивки скрепляют блоки в рыхлые агрегаты, внутренняя поверхность которых доступна для молекул из газовой фа-

зы. Такой графит на воздухе самовозгорается, а механическая обработка в атмосфере молекулярного водорода сопровождается гидрированием с выделением метана и этана.

9.8.2.3. Кремний и кварц

Кристаллические решетки кремния и кварца скреплены прочными направленными связями Si–Si и Si–O–Si. Тем не менее, также как и слабые надмолекулярные структуры полимеров, прочные кристаллы Si и SiO₂ после механической обработки переходят в аморфное состояние. Различие между прочными и слабыми структурами состоит в том, что при аморфизации кремния затраты работы превышают 15 МДж/моль. Расход энергии при аморфизации кристаллической структуры кварца столь же велик. Разрушить же структуры из слабых связей значительно легче.

Помимо глобальной аморфизации существует еще одна общая особенность глубокой деформации кристаллических структур как с прочными, так и со слабыми связями. Распад исходных структур под действием напряжений сменяется естественным стремлением возврата в исходное равновесное состояние. Этот процесс называют *структурной релаксацией*.

Состояние деформируемой структуры и ее реакционная способность тесно связаны друг с другом. Для того, чтобы зафиксировать максимальную реакционную способность в момент разрушения, механическую обработку проводят в атмосфере активных газов (например, O₂). Тогда время жизни свежееобразованных структур до встречи и взаимодействия с молекулами O₂ определяется давлением газа.

Зависимость поглощения молекул O₂ от давления газа P(O₂) во время механической обработки порошка SiO₂ показана на рис. 9.19. При высоком давлении молекулы O₂ успевают выстроиться в формирующиеся при разрушении структуры с образованием различных перекисных форм (SiOO°, SiO₃ и др.), а при



$P(O_2) < 10^{-2}$ гПа за отрезок времени около 10^{-2} с поверхность релаксирует и ее реакционная способность падает.

Аналогичная ситуация характерна и для кремния. В кремнии после механической обработки методом ЭПР фиксируют парамагнитные центры типа $\equiv Si^\circ$, но они не реагируют с кислородом, так как при релаксации оказались под поверхностью. Для того чтобы вовлечь разорванные связи в реакцию $\equiv Si^\circ + O_2 \rightarrow \equiv SiOO^\circ$ до релаксации и окислить кремний, порошок необходимо механически обрабатывать в атмосфере кислорода.

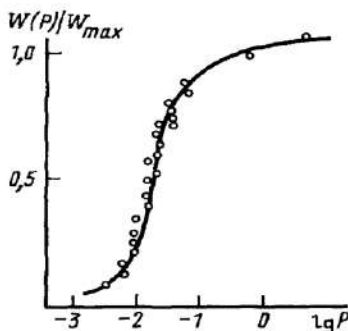


Рис. 9.19. Хемосорбция кислорода в процессе механической обработки порошка кварца; зависимость выхода от давления газа

Таким образом, прочные кристаллические решетки, для которых избыточная энергия, запасаемая при разрывах и деформации межатомных связей велика, характеризуются малыми временами структурной релаксации.

9.8.2.4. Ионные кристаллы

Особенность химического строения ионных кристаллов состоит в том, что они сложены из катионов и анионов, которые в свободном состоянии существовать не могут. Это NH_4^+ , N_3^- , NO_3^- и многие другие ионы.



В регулярной решетке катионы и анионы устойчивы благодаря действию сил электростатического взаимодействия. Эти силы создают мощное кристаллическое поле, которое не только удерживает противоположно заряженные ионы рядом друг с другом, но и придает кристаллам высокую прочность.

Согласно приближенной модели Маделунга, энергия решетки ионных кристаллов $U(R)$ равна:

$$U(R) = -\alpha_M (e^2/R). \quad (1)$$

Энергия, которую нужно затратить на то, чтобы перенести электрон с аниона на катион и создать электронейтральные частицы, равна ширине запрещенной зоны ΔE :

$$\Delta E \approx U(R) - (I - A). \quad (2)$$

Из (2) следует, что кристаллы, состоящие из ионов, при деформировании или разрушении могут распадаться на электронейтральные частицы. В свою очередь, образование электронейтральных частиц, не связанных с решеткой силами электростатического взаимодействия, будет сопровождаться их выбросом из кристалла. При этом сложные анионы, такие как, например, N_3^- , CO_3^{2-} , NO_3^- и другие, потеряв электрон, распадутся с образованием устойчивых молекул. Поэтому механическое разрушение азидов, карбонатов, нитратов сопровождается выделением в газовую фазу N_2 , CO_2 , NO , NO_2 .

Активация, вызванная деформацией ионных оксидов, также связана с ослаблением поля Маделунга. Так, прочный и термически стойкий кристалл MgO согласно упрощенной модели состоит из химически инертных ионов O^{2-} и Mg^{2+} с электронной структурой благородных газов. Для того, чтобы его поверхность стала химически активной, необходимо затратить энергию, равную ширине запрещенной зоны ΔE (см. уравнение 2), и перенести электрон с O^{2-} на Mg^{2+} . В результате инертные ионы O^{2-} и Mg^{2+} превратятся в химически активные ион-радикалы O^- и Mg^+ . Так происходит при электронном возбуждении.



При деформировании и разрушении кристаллов MgO на поверхности растет содержание низко-координированных ионов и увеличиваются межионные расстояния. В результате снижения энергии Маделунга $U(R)$ и ширины запрещенной зоны ΔE облегчается перенос электрона и становится возможной спонтанная ионизация по схеме:



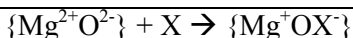
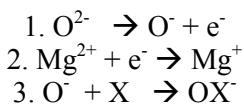
Таким образом, по этой схеме механические воздействия на MgO приводят к такому же результату, как и электронное возбуждение при γ или фото облучении.

Однако, в отличие от облучения, «механические» квазиэкситонные состояния $\{O^- \dots Mg^+\}$ устойчивы, их можно накопить и хранить в инертной среде сутками. Причина устойчивости заключается в методе воздействия.

Возбужденному состоянию $\{O^- \dots Mg^+\}$ должна соответствовать определенная конфигурация ближайшего окружения. Однако реорганизация структуры окружения запаздывает и электронно-возбужденное состояние неустойчиво.

При создании механических квазиэкситонов последовательность процессов обратная. Сначала деформация создает благоприятную конфигурацию атомов (ионов), а затем спонтанный электронный переход фиксирует ее.

На значительной части поверхности трения кристаллов MgO снижение ΔE не настолько велико, как это необходимо для спонтанной ионизации. Несмотря на это, химические реакции на поверхности трения протекают почти также легко, как и на ионизованных центрах. Образование поверхностных соединений при взаимодействии молекулы газа X с разупорядоченной поверхностью в этом случае можно описать следующим термохимическим циклом:



В том случае, когда сумма теплот стадий 1-3 больше или равна энергии ионизации ΔE , брутто реакция энергетически выгодна.

Химические реакции газов с механически разупорядоченной поверхностью кристаллов называют *механической хемосорбцией*, или *трибосорбцией*. Хемосорбцию во время механической обработки порошков в атмосфере газа описывают кривые типа рис. 9.19.

Тангенс угла наклона начального участка характеризует величину энергетического выхода механической хемосорбции (как правило, 10^{-1} - 10^{-2} моль/МДж). Предельное заполнение при механической хемосорбции обычно больше, чем при радиационной и может достигать 10^{18} - 10^{19} молек/м². Причина различий состоит в том, что при облучении экситоны распадаются на дефектах поверхности, а в трение вовлекается вся поверхность.

В том случае, когда время жизни активных центров на поверхности трения мало, зависимость выхода от давления газа описывают те же законы, что и при радиационной хемосорбции. Таким образом, несмотря на различия в механизмах инициирования химических реакций при облучении и трении, явления хемосорбции на активируемой поверхности внешне сходны.

9.8.2.5. Металлы

Металлы пластичны и при дислокационном механизме деформации энергия затрачивается на размножение и перемещение дислокаций. Объединение дислокаций в межзеренные границы (полигонизация) приводит к дроблению кристаллов на блоки. Чем больше накоплено дислокаций, тем меньше размеры микрористаллических блоков и тем больше площадь дислокационных границ. В процессе механической обработки порошков металла удельная поверхность границ $S_{гр}$ (см. рис. 9.20) сначала увеличивается прямо пропорционально дозе D . Следовательно, на этом участке образовавшиеся границы не препятствуют дальнейшему дроблению.



Можно было бы ожидать, что продолжительная механическая обработка металлов, как и ковалентных кристаллов, завершится полным распадом кристаллической структуры и переходом в аморфное состояние. Однако это не так. Чистые металлы сохраняют блок-мозаичную структуру при всех попытках создания аморфных структур (механическая обработка, закалка из расплава, напыление атомов на холодную поверхность, бомбардировка частицами с высокой энергией и др.).

Эта особенность чистых металлов связана с их склонностью к спонтанной кристаллизации. Аморфизация возможна только при введении добавок тормозящих кристаллизацию.

Предельно деформированные (дозы в сотни кДж/г) частицы металла состоят из кристаллических блоков размером от 5-7 до 20-30 нм; блоки разделены межзеренными границами, площадь которых достигает десятков $\text{м}^2/\text{г}$.

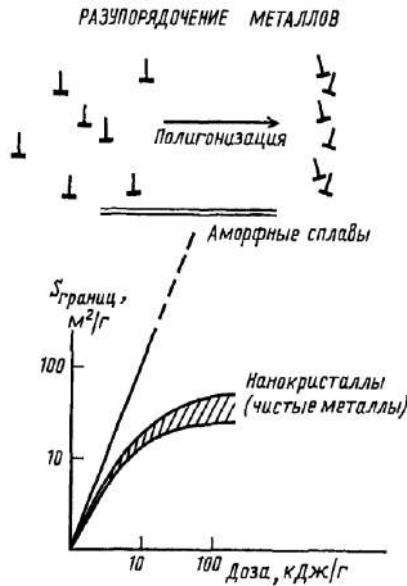


Рис. 9.20. Формирование межзеренных границ по механизму полигонизации

Нанокристаллы практически бездефектны, и вся избыточная энергия металла сосредоточена в границах. Уровень избыточной энергии границ $\Delta H_{\text{ГР}}$ не превышает Дж/м^2 , в то время как затрачиваемая на их образование энергия $A_{\text{ГР}} = \Delta D / \Delta S_{\text{ГР}}$ составляет сотни Дж/м^2 (см. линейный участок зависимости $S_{\text{ГР}}(D)$ на рис. 9.20).

Столь высокие затраты энергии при измельчении металлов (т.е. значения $A_{\text{ГР}}$) объясняет дислокационная модель. Допустим, что в 1 см^3 металла находится 10^{22} атомов, а из них на границах расположено 10^{19} ат/м². При образовании $10 \text{ м}^2/\text{см}^3$ границ израсходовано по 100 Дж/м^2 энергии; т.е. всего 1000 Дж/см^3 . Примем также, что предел текучести $\sigma \approx 10^9 \text{ Н/м}^2$, а объем, приходящийся на 1 атом $v_0 \approx 1 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$.

В рассматриваемом примере непосредственно в актах встраивания атомов в границы затрачено не более 10 Дж/см^3 ; т.е. основная часть поглощенной энергии (10^3 Дж/см^3) израсходована в актах перемещения дислокаций. В одном акте перескока атома на линии дислокации вперед на один параметр решетки поглощается энергия $\sigma v_0 \approx 10^9 \cdot 10^{-28} \approx 10^{-19} \text{ Дж}$. Следовательно, полное число перескоков $N_{\text{П}}$ равно отношению расхода энергии на внутреннее трение к величине σv_0 : $N_{\text{П}} \approx 10^3 \cdot 10^{-19} = 10^{22} \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, в среднем каждый атом на линии дислокаций в процессе формирования границ сместился, примерно, на $10^{22} \cdot 10^{19} \approx 10^3$ шагов, т.е. на отрезок, длина которого лишь немного превышает расстояние между границами (удельной поверхности границ $\approx 10 \text{ м}^2/\text{см}^3$ соответствует размер кристаллических блоков $L \approx 10^3 \text{ А}$).

Как показывают ориентировочные оценки, дислокационная модель пластического дробления кристаллов удовлетворительно объясняет затраты энергии при образовании межзеренных границ. Величина $A_{\text{ГР}} \approx 10^2 \text{ Дж/м}^2$ характеризует с одной стороны, низкую эффективность разупорядочения кристаллической структуры, а с другой – высокую интенсивность деформационного перемешивания. Действительно, именно перемещения дислокаций обеспечивают деформационную подвижность при низ-



кой температуре, т.е. в условиях запрета на диффузионно контролируемые превращения.

Контрольные вопросы

1. Что изучает механохимия?
2. Объясните структуру твердых тел.
3. Объясните формально-кинетическое описание механохимического синтеза.
4. Чем отличаются механохимические свойства твердых тел?
5. Как можно получить магнитные порошки при помощи обработки кварца?
6. Объясните реакционную способность твердых тел.
7. Как образуются ионные кристаллы?

Литература

1. Бутягин П.Ю. Химическая физика твердого тела. – М.: Изд-во МГУ, 2006. – 272 с.
2. Мансуров З.А., Шабанова Т.А., Мофа Н.Н. Синтез и технологии наноструктурированных материалов. – Алматы: Қазақ университеті, 2012. – 318 с.
3. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии // Успехи химии. – 1994. – 63 (12). – С. 1031-1043.
4. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986.
5. Болдырев В. В. Развитие исследований в области механохимии неорганических веществ в СССР // В кн.: Механохимический синтез в неорганической химии. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1991. – 259 с.
6. Mansurov Z.A., Mofa N.N., Shabanova T.A. Synthesis of powderlike materials with particles encapsulated in nanostructural carbon containing films // Proc. Inter. Symp «Carbon 2004». – July, 2004 – Providence, USA. CD.
7. Мофа Н.Н., Шабанова Т.А., Мансуров З.А. Механохимический синтез нанокomпозиционных порошковых материалов на основе кварца // Вестник КазНУ. Серия химическая. – 2005. – № 3 (39). – С. 27-36.



ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	7
1. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ХИМИИ	13
1.1. Теория столкновений.....	14
1.1.1. Обмен энергией при столкновении частиц. Упругие столкновения.....	17
1.1.2. Неупругие столкновения.....	18
1.1.3. Обмен колебательной энергией.....	19
1.2. Неравновесные химические реакции	20
1.3. Основные понятия химической кинетики	23
1.3.1. Закон действующих масс для реакций на поверхности твердого тела.....	28
1.4. Свободные радикалы и атомы, их образование	34
1.4.1. Распад молекул на радикалы	37
1.4.1.1. Распад молекул с разрывом одной связи	38
1.4.1.2. Распад с согласованным разрывом двух связей	40
1.4.1.3. Распад с химерным взаимодействием.....	42
1.4.2. Распад свободных радикалов	43
1.4.3. Рекомбинация и диспропорционирование радикалов..	44
1.4.3.1. Алкильные радикалы	45
1.4.3.2. Аминильные радикалы	46
1.4.3.3. Пероксильные радикалы.....	48
1.5. Карбены	50
1.5.1. Электронное строение карбенов и их аналогов	53
1.5.2. Методы фиксирования и улавливания карбенов	54
1.5.3. Анализ спиновой мультиплетности основного и возбужденного состояний карбенов.....	57
1.5.4. Получение карбенов	63
Литература	64



2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ	65
2.1. Скрещенные молекулярные пучки	65
2.2. Статистические и струевые методы	67
2.3. Спектроскопия лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ)	73
2.4. Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС)	76
2.5. Электронно-неадиабатические реакции	77
2.6. Фемтохимия	80
2.6.1. Методы фемтосекундной спектроскопии	83
2.6.2. Динамика переходного состояния при химическом превращении	87
2.6.3. Кинетика сверхбыстрых химических реакций	92
2.6.4. Сверхнизкие температуры и холодные атомы	95
2.7. Применение ЭПР в химии	97
Литература	99
3. ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ	101
3.1. Фотохимия	101
3.1.1. Кинетика фотохимических реакций	106
3.1.2. Полные и локальные скорости фотохимических реакций	109
3.2. Радиационная химия	111
3.2.1. Виды ионизирующих излучений	111
3.2.2. Источники излучений	111
3.2.3. Количественные характеристики	112
3.2.4. Радиационно-химический выход G	113
3.2.5. Первичные процессы	115
3.2.6. Интенсивность излучения	118
3.3. Реакции в электроразряде	120
3.3.1. Плазмохимия	120
3.3.2. Типы электрических разрядов	122
3.3.3. Плазмохимические реакции	124
3.3.4. Образование химически активных частиц в плазме	125
Литература	127
4. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ	129
4.1. Основные понятия о цепных реакциях	129



4.2.	Стадии цепной неразветвленной реакции и условия ее реализации	135
4.2.1.	Зарождение цепи	135
4.2.2.	Продолжение цепи	136
4.2.3.	Обрыв цепи	139
4.3.	Конкуренция цепной и молекулярной реакций	140
4.4.	Кинетические закономерности цепной реакции	141
4.4.1.	Взаимосвязь между скоростью реакции и характером обрыва цепей	143
4.4.2.	Длина цепи	144
4.5.	Ингибиторы радикальной полимеризации	146
4.6.	Элементарная теория цепных реакций	147
	Литература	154
5.	ОСНОВЫ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА	155
5.1.	История науки о горении	155
5.2.	Особенности взрывных реакций	158
5.3.	Теория теплового взрыва Н.Н. Семенова	161
5.4.	Виды пламен. Нормальная скорость горения	166
5.5.	Структура фронта пламени СО	171
5.6.	Подобие поля температур и поля концентраций	173
5.7.	Детонация	176
5.8.	Основные черты механизма ингибирования процесса горения	179
5.9.	Общее понятие о пиротехнических средствах и составах	188
5.9.1.	Классификация	188
5.9.2.	Горение составов	190
5.9.3.	Требования, предъявляемые к пиротехническим средствам и составам	192
5.9.4.	Возможные высокоэкзотермические реакции	194
5.9.5.	Способность к горению различных веществ и смесей	198
	Литература	199
6.	МАКРОКИНЕТИКА	200
6.1.	Колебательные химические реакции	200
6.1.1.	Экспериментальное и численное исследование осцилляционного режима при низкотемпературном окислении углеводородно-воздушной смеси	203



6.2.	Физико-химические аспекты технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза	218
6.2.1.	О механизме и макрокинетике реакций при горении СВС-систем	221
6.2.2.	Термодинамика СВС	222
6.2.3.	СВС-технологии получения материалов	224
6.2.4.	Исследование закономерностей горения смеси тантала с углеродом	233
6.3.	Кинетика горения водорода	234
6.4.	Сажеобразование при горении углеводородов	238
6.4.1.	Феноменология сажеобразования	240
6.4.2.	Холоднопламенное сажеобразование при горении углеводородов и структура фронта пламени	244
6.4.2.1.	Методика эксперимента и методы анализа	246
6.4.2.2.	Рентгенография частиц сажи	246
6.4.2.3.	Образование ПЦАУ в низкотемпературных сажистых пламенах	247
6.4.3.	Фуллерены и их образование в режиме горения	251
6.4.3.1.	Образование фуллеренов при горении бензол-кислород-аргонной смеси при низком давлении в электрическом поле	255
6.4.4.	Образование углеродных нанотрубок и нанонитей в пламенах	259
6.4.5.	Синтез супергидрофобной углеродной поверхности в режиме горения	262
6.4.6.	Синтез графенов в пламени при низких Давлениях	264
6.4.7.	Механизм сажеобразования	267
6.5.	Загрязнение окружающей среды оксидами азота	268
6.5.1.	Образование оксидов азота	270
6.5.2.	Термический путь образования NO	271
6.5.3.	Быстрое образование NO	274
6.5.4.	Уменьшение выхода NO за счет модификации процесса горения	277
6.5.5.	Реакция распада. Распад закиси азота	282
	Литература	284



7. НАНОКРИСТАЛЛЫ	289
7.1. Введение	289
7.2. Рост кристаллов	291
7.3. Внутренняя энергия	292
7.4. Структурные дефекты	295
7.5. Механические свойства	297
7.6. Электронное возбуждение	299
7.7. Магнитные свойства	302
7.8. Реакционная способность.....	303
7.9. Кластеры	306
7.9.1. Структура фуллеренов.....	307
7.9.2. Свойства фуллеренов.....	312
Литература	320
8. АДсорбция и КАТАЛИЗ	321
8.1. Поверхность в отсутствие адсорбата	321
8.1.1. Классификация твердых тел	322
8.2. Адсорбционные явления и поверхность	325
8.2.1. Примеры адсорбции.....	329
8.3. Изотермы и изобары адсорбции	335
8.3.1. Физическая адсорбция.....	335
8.3.2. Теплота и энергия активации адсорбции, необратимая хемосорбция.....	340
8.3.3. Сдвиги вследствие экранирования и другие погрешности измерений	342
8.4. Катализ. Примеры каталитических превращений с участием поверхности твердого тела	345
Литература	355
9. МЕХАНОХИМИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ	356
9.1. Основные положения механохимии и способы механохимической обработки	356
9.2. Теоретические основы измельчения и активации твердых тел.....	358
9.3. Формально-кинетическое описание механохимического синтеза.....	364
9.4. Баланс энергии и режим реакции	368
9.5. Термодинамика механохимической обработки неорганических материалов.....	370



9.6.	Примеры механохимического синтеза неорганических соединений	376
9.7.	Получение магнитных порошковых материалов механохимической обработкой кварца	386
9.8.	Структурные и химические аспекты деформации	394
9.8.1.	Упругая деформация и разрывы межатомных Связей	394
9.8.2.	Атомная структура и реакционная способность твердых тел.....	397
9.8.2.1.	Линейные полимеры	398
9.8.2.2.	Графит	402
9.8.2.3.	Кремний и кварц	404
9.8.2.4.	Ионные кристаллы	405
9.8.2.5.	Металлы	408
	Литература	411



Учебное издание

*Мансуров Зулхаир Аймухаметович
Онгарбаев Ердос Калимуллаулы
Кудайбергенов Кенес Какимович*

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Учебное пособие

Редактор Э.А. Сулейменова

Дизайн и компьютерная верстка: Г.Ш. Калиева

В оформлении обложки использованы фото с сайтов
[www. atoms-pic510-510x340-36424.com](http://www.atoms-pic510-510x340-36424.com)

ИБ № 8019

Подписано в печать 04.03.2015. Формат 60х80 1/16. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Объем 26,12 п.л. Тираж 200 экз. Заказ № 305.

Изд. дом «Қазақ университеті»

Казахского национального университета им. аль-Фараби.
050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71. КазНУ.

Отпечатано в типографии изд. дома «Қазақ университеті».

