

Редакционная коллегия

д.ф.-м.н., профессор **Бескачко В.П.** (*отв. редактор*),
к.ф.-м.н., доцент **Голубев Е.В.** (*отв. секретарь*),
д.т.н., профессор **Михайлов Г.Г.**, д.т.н., профессор **Гуревич С.Ю.**,
д.ф.-м.н., профессор **Менихес Л.Д.**, к.ф.-м.н., профессор **Заляпин В.И.**,
д.х.н., профессор **Лыкасов А.А.**, д.х.н., профессор **Рябухин А.Г.**

СОДЕРЖАНИЕ

Математика

АДУКОВ В.М. О точном и приближенном решении задачи факторизации Винера – Хопфа для мероморфных матриц-функций	3
МИНАЖДИНОВА Л.А. О непрерывной зависимости от параметров решения уравнения нейтрального типа в лебеговых пространствах	13
ПАНОВ Е.В. Оценка ковариационной матрицы для временных рядов различных частотностей	19

Физика

ГИНЧИЦКИЙ Н.Н., КЛЕБАНОВ И.И. Уравнение состояния одномерной многочастичной системы с n -ступенчатым потенциалом взаимодействия	26
---	----

Содержание

ГЛАДКОВ В.Е., БЕРЕЗИН В.М., КУЧУМОВ Е.А. Особенности спектров диффузного отражения и температурной зависимости теплоемкости монооксида никеля в нанокристаллическом состоянии	29
ГЛАДКОВ В.Е., БЕРЕЗИН В.М., КУЧУМОВ Е.А. Физико-химическая природа аномалий парамагнитных свойств монооксида никеля	36
ЕЛЮХИНА И.В., НИКИТИН Д.Ю. Рабочие уравнения линейной крутильной вискозиметрии	42
ЕЛЮХИНА И.В., КОЧУРИН Т.С. Параллельные алгоритмы при выборе оптимальных условий в вискозиметрии металлических расплавов	45
МИРЗАЕВ Д.А., МИРЗОЕВ А.А. О магнитной компоненте энергии смещения при образовании ферромагнитных сплавов железа	47
РУЩИЦ С.В., ИЛЬИЧЕВ В.Л. Природа моноклинных структур в сегнетоэлектриках со сверхвысоким пьезоэлектрическим эффектом	53
ТОЛИПОВ Х.Б. Рассеяние рэлеевских волн в остроугольном клине	57

Химия

АВДИН В.В., НИКИТИН Е.А. Влияние скорости гелеобразования на термолиз оксигидрата циркония	60
АНТОШКИНА Е.Г., СМОЛКО В.А. Определение кислотно-основных центров на поверхности зерен кварцевых песков некоторых месторождений России	65
БЕЛАЯ Е.А., ВИКТОРОВ В.В. Механизм взаимодействия и фазообразования в системе мелкодисперсных оксидов $TiO_2-Cr_2O_3$	69
ЕРЕМЯШЕВ В.Е., САЛОВА Т.П. Плотность водосодержащих стекол системы $SiO_2-NaAlSiO_4$	74
ЛЫМАРЬ А.А., БАТИСТ А.В., СОКОЛОВА С.О. Изучение сорбции кальция и марганца на фрагментах оксигидрата циркония	77
МАВРИНСКАЯ Н.А., ПЕСИН Л.А., БАУМГАРТЕН М., БАЙТИНГЕР Е.М., МАВРИНСКИЙ А.В., ЕВСЮКОВ С.Е. Оптические свойства и ЭПР-поглощение химически дегидрофторированного поливинилиденфторида	80
МАТВЕЙЧУК Ю.В., ЛЫМАРЬ А.А., ЗИГАНШИНА К.Р. Экспериментальное и квантово-химическое исследование спектров поглощения гелей кремниевой кислоты	89
РЯБУХИН А.Г. Энтальпия взаимодействия между частицами в кристаллической решетке	95
САПОЖНИКОВА Т.С., МИРЗОЕВ А.А. Методика расчета электронной структуры ПВДФ и его карбонизованных производных	97
СОКОЛОВА М.Н., ВОЛЕГОВ А.А., ПЕСИН Л.А., МАРГАМОВ И.Г., ЕВСЮКОВ С.Е., КОРЯКОВА О.В., КОЧЕДЫКОВ В.А., БЕЛЕНКОВ Е.А., ШАХОВА И.В. Влияние одноосного растяжения поливинилиденфторида на молекулярный состав продуктов его химического дегидрофторирования	99
СОЛДАТОВ А.И. Изучение возможности целевого формирования центров основного характера на углеродной поверхности	105
СУХАРЕВ Ю.И., КОСТРЮКОВА А.М. Экспериментальное обнаружение периодических торковых конформаций токовых выплесков в гелевых оксигидратных системах	111
СУХАРЕВ Ю.И., ПРОХОРОВА А.Ю. Токовые выплески в гелях оксигидрата циркония как сопровождающий реперный фактор формирования структурных особенностей	118

О ТОЧНОМ И ПРИБЛИЖЕННОМ РЕШЕНИИ ЗАДАЧИ ФАКТОРИЗАЦИИ ВИНЕРА – ХОПФА ДЛЯ МЕРОМОРФНЫХ МАТРИЦ-ФУНКЦИЙ

В.М. Адуков

Предложен алгоритм явного решения задачи факторизации Винера – Хопфа для мероморфных в многосвязной области матриц-функций. Для рациональных матриц-функций алгоритм реализован в системе Maple в виде двух пакетов программ, позволяющих вычислять частные индексы и факторизационные множители точно, когда это возможно, или приближенно. Вычислительные эксперименты показали, что, несмотря на неустойчивость задачи, алгоритм позволяет находить приближенное решение с высокой степенью точности.

1. Введение

Задача факторизации Винера – Хопфа (краевая задача Римана) – одна из важнейших задач анализа. Она находит многочисленные приложения в различных разделах математики, механики и математической физики. Широко известна определяющая роль, которую играет эта задача при решении систем сингулярных интегральных уравнений с ядром Коши [1] и систем уравнений Винера – Хопфа. Она является одним из существенных этапов при интегрировании нелинейных эволюционных уравнений методом обратной задачи рассеяния [2] и составляет основу для решения обратной задачи рассеяния для матричного дифференциального оператора. В топологии голоморфные векторные расслоения на сфере Римана классифицируются с помощью инвариантов краевой задачи Римана – частных индексов [3]. Уже традиционным является приложение краевой задачи Римана к проблемам механики сплошной среды [4]. В последнее время краевая задача Римана стала использоваться при исследовании асимптотики ортогональных многочленов и знаменателей диагональных аппроксимаций Паде [5].

Применение задачи факторизации Винера – Хопфа сдерживается отсутствием в матричном случае явных формул для факторизационных множителей и для важных целочисленных инвариантов задачи – частных индексов. Поэтому главной нерешенной проблемой в теории факторизации является отыскание случаев, когда задача решается эффективно или явно. Принято говорить, что задача решается *эффективно*, если существует алгоритм ее решения за конечное число шагов (заранее неизвестное, а определяемое в процессе вычислений). Под решением *в замкнутой форме* или *в квадратурах* понимается решение в виде формулы типа формулы Гахова в скалярном случае. Впрочем, термин «решение в замкнутой форме» часто используется как синоним явного в каком-нибудь смысле решения. В данной работе мы считаем, что задача факторизации решена *явно*, если она сведена к решению конечного числа конечных систем линейных алгебраических уравнений, матрицы которых выписываются в замкнутой форме (в квадратурах). Число таких систем также должно быть определено заранее.

Другая важная нерешенная проблема в этой области – это проблема приближенного решения задачи факторизации. Основная трудность здесь в том, что в общем случае частные индексы неустойчивы при малом возмущении, а факторизационные множители при этом не зависят непрерывно от возмущения. Необходимым и достаточным условием устойчивости задачи является условие Гохберга – Крейна – Боярского: разность между наибольшим и наименьшим частными индексами должна не превосходить 1. Все известные приближенные методы факторизации начинают с априорного предположения, что частные индексы устойчивы. Поскольку эффективных способов проверки условия Гохберга – Крейна – Боярского нет, то практическая ценность этих методов невелика. Задача приближенного решения в неустойчивом случае даже и не ставилась.

Цель данной работы – показать, что приближенное построение факторизации Винера – Хопфа и вычисление частных индексов в неустойчивом случае не является безнадежной задачей.

В качестве класса матриц-функций, на котором мы собираемся продемонстрировать это, был выбран класс мероморфных матриц-функций, довольно часто встречающийся в приложениях в механике. Для таких матриц-функций один из факторизационных множителей является рациональным, то есть определяется конечным числом параметров. Это позволило в работе [6] получить средствами линейной алгебры явное решение задачи факторизации Винера – Хопфа для мероморфных в односвязной области матриц-функций. Прежде всего мы перенесем результаты указанной работы на многосвязные области и предъявим алгоритм явного решения задачи факторизации в этом случае. Входными данными для нашего алгоритма является конечный набор степенных моментов факторизуемой матрицы-функции относительно границы области. Если моменты являются матрицами с элементами из поля $\mathbf{Q}(i)$, то алгоритм можно реализовать программно средствами компьютерной алгебры и получить точное решение задачи. В качестве среды для такой реализации была выбрана система компьютерной математики Maple.

Полученное явное решение задачи факторизации позволило выяснить причину неустойчивости и выбрать средства борьбы с этим явлением. Для данного класса матриц-функций неустойчивость обусловлена неустойчивостью задачи нахождения ранга матрицы и решения системы однородных алгебраических уравнений. Хорошо зарекомендовавший себя в практических вычислениях метод борьбы с такой неустойчивостью – использование сингулярного разложения матриц. Применение данного разложения позволило реализовать алгоритм программно и в тех случаях, когда точное решение получить нельзя.

Вычислительные эксперименты показали, что приближенное решение с высокой степенью точности аппроксимирует точное решение.

2. Алгоритм явного решения задачи факторизации

Пусть Γ – составной контур, состоящий из $n+1$ замкнутых гладких жордановых контуров $\Gamma_0, \dots, \Gamma_n$. Контур Γ_j попарно не пересекаются и $\Gamma_1, \dots, \Gamma_n$ лежат внутри Γ_0 . Контур Γ считается ориентированным в положительном направлении. Обозначим D_+ ограниченную $(n+1)$ -связную область с границей Γ , D_- – открытое несвязное множество, являющееся дополнением $D_+ \cup \Gamma$ в $\bar{\mathbf{C}} = \mathbf{C} \cup \{\infty\}$. Считаем, что $0 \in D_+$.

Пусть $a(t)$ – непрерывная и обратимая на контуре Γ матрица-функция порядка p . *Правой факторизацией Винера – Хопфа* $a(t)$ называется ее представление в виде

$$a(t) = r_-(t)d_r(t)r_+(t), \quad t \in \Gamma. \quad (1)$$

Здесь $r_{\pm}(t)$ – непрерывные на Γ матрицы-функции, аналитически продолжимые в D_{\pm} и обратимые там, а

$$d_r(t) = \text{diag} [t^{\rho_1}, \dots, t^{\rho_p}],$$

где ρ_1, \dots, ρ_p – целые числа, которые называются *правыми частными индексами* $a(t)$. Их можно считать упорядоченными по возрастанию: $\rho_1 \leq \dots \leq \rho_p$. Если все индексы равны нулю, то факторизация называется *канонической*.

Аналогично определяется *левая факторизация Винера – Хопфа*:

$$a(t) = l_+(t)d_l(t)l_-(t), \quad t \in \Gamma, \quad (2)$$

$d_l(t) = \text{diag} [t^{\lambda_1}, \dots, t^{\lambda_p}]$, $\lambda_1 \geq \dots \geq \lambda_p$ – *левые частные индексы* $a(t)$. Наш метод требует одновременного рассмотрения правой и левой факторизаций.

Легко видеть, что $\sum_{j=1}^p \rho_j = \sum_{j=1}^p \lambda_j = \kappa$, где

$$\kappa = \text{ind}_{\Gamma} \det a(t) := \frac{1}{2\pi} \sum_{k=0}^n [\arg \det a(t)]_{\Gamma_k}$$

– индекс Коши скалярной функции $\det a(t)$. Здесь $[\arg \det a(t)]_{\Gamma_k}$ означает приращение $\arg \det a(t)$ при однократном обходе кривой Γ_k в положительном направлении.

Ясно, что пара матриц-функций $(l_+(t), l_-^{-1}(t)d_l^{-1}(t))$ является канонической матрицей-функцией краевой задачи Римана с матричным коэффициентом $a(t)$, и наоборот, по любой канонической матрице-функции легко восстановить левую факторизацию Винера – Хопфа коэффициента $a(t)$.

Известно, что факторизации Винера – Хопфа существуют для матриц-функций с гельдеровскими коэффициентами [1]. Для мероморфных в области D_+ матриц-функций для существования факторизации достаточно потребовать непрерывности их граничных значений.

Для того, чтобы задачу факторизации можно было решить средствами линейной алгебры требуется, чтобы один из факторизационных множителей был рациональной матрицей-функцией. Имеет место следующее очевидное

Предложение 1. Матрица-функция $a(t)$ допускает правую (левую) факторизацию Винера – Хопфа, для которой множитель $r_-(t)$ ($l_-(t)$) является рациональной матрицей-функцией тогда и только тогда, когда $a(t)$ мероморфно продолжается в многосвязную область D_+ .

Далее мы ограничимся только этим случаем. Более сложная ситуация, когда $a(t)$ мероморфно продолжается в несвязное множество D_- (т.е. является кусочно-мероморфной функцией) будет рассмотрена отдельно.

Факторизация Винера – Хопфа мероморфной матрицы-функции легко сводится к факторизации аналитической матрицы-функции. Пусть непрерывная и обратимая на контуре Γ матрица-функция $a(t)$ мероморфно продолжается в область D_+ и имеет там в точках t_1, \dots, t_n полюсы кратностей k_1, \dots, k_n , соответственно. Введем матрицу-функцию $\bar{a}(t) = (t - t_1)^{k_1} \dots (t - t_n)^{k_n} a(t)$. Это, очевидно, непрерывная и обратимая на контуре Γ матрица-функция, аналитически продолжимая в D_+ . Обозначим $\bar{k} = \text{ind}_{\Gamma} \det \bar{a}(t) = \text{ind}_{\Gamma} \det a(t) + Np$, где $N = k_1 + \dots + k_n$ – число полюсов $a(t)$ в области D_+ с учетом их кратностей.

Если $\bar{\rho}_1, \dots, \bar{\rho}_p, \bar{\lambda}_1, \dots, \bar{\lambda}_p$ – соответственно правые и левые частные индексы $\bar{a}(t)$, а $\bar{l}_-(t), \bar{r}_-(t)$ – факторизационные множители этой матрицы-функции, то легко видеть, что индексы и факторизационные множители $a(t)$ находятся по формулам

$$\rho_j = \bar{\rho}_j - N, \lambda_j = \bar{\lambda}_j - N, j = 1, 2, \dots, p,$$

$$l_-(t) = \frac{t^N}{(t - t_1)^{k_1} \dots (t - t_n)^{k_n}} \bar{l}_-(t), \quad r_-(t) = \frac{t^N}{(t - t_1)^{k_1} \dots (t - t_n)^{k_n}} \bar{r}_-(t).$$

Итак, далее можно ограничиться случаем аналитической в D_+ матрицы-функции $\bar{a}(t)$.

Оказалось, что основные результаты работы [6] и их доказательства непосредственно переносятся на случай многосвязной области D_+ . По этой причине мы ограничимся переформулировкой необходимых нам утверждений, уделяя особое внимание вычислительной стороне дела.

Для аналитической в области D_+ матрицы-функции $\bar{a}(t)$ факторы $\bar{r}_-(t), \bar{l}_-(t)$ являются матричными многочленами от t^{-1} и в условиях точных вычислений мы сможем найти их точно. Что же касается аналитических факторов $\bar{r}_+(t), \bar{l}_+(t)$, то используемый нами конечный метод позволит найти конечное число их тейлоровских коэффициентов в точке $z = 0$. Далее эти коэффициенты могут быть использованы для приближения матриц-функций $\bar{r}_+(t), \bar{l}_+(t)$.

Зададим $\nu + 1$ – число тейлоровских коэффициентов $\bar{r}_+(t), \bar{l}_+(t)$, которые мы хотим найти. Далее выполняем следующие шаги.

1. Составим конечную последовательность степенных моментов c_j матрицы-функции $\bar{a}(t)^{-1}$ относительно контура Γ :

$$c_j = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} t^{-j-1} \bar{a}(t)^{-1} dt, \quad j = -v - 2\bar{\kappa}, \dots, v.$$

Здесь интегрирование проводится по составному контуру $\Gamma = \bigcup_{k=0}^n \Gamma_k$ в положительном направлении, т.е. в том направлении обхода, при котором область D_+ остается слева, и $\bar{\kappa} = \text{ind}_{\Gamma} \det \bar{a}(t) = Np + \kappa$.

2. Найдем индексы и существенные многочлены данной последовательности (определения и доказательства используемых ниже утверждений см. в работах [6, 7]). Для этого из моментов c_j составим последовательность блочных теплицевых матриц

$$T_k = \left\| c_{i-j} \right\|_{\substack{i=k, k+1, \dots, v \\ j=0, 1, \dots, k+v+2\bar{\kappa}}}, \quad -v - 2\bar{\kappa} \leq k \leq v.$$

3. Пусть $d_k = \dim \ker T_k$ и $d_{-v-2\bar{\kappa}-1} := 0$, $d_{v+1} := (2v + 2\bar{\kappa} + 2)p$. Составим разности $\Delta_k = d_k - d_{k-1}$, $-v - 2\bar{\kappa} \leq k \leq v + 1$. При этом должны выполняться условия $\Delta_{-v-2\bar{\kappa}} = 0$, $\Delta_{v+1} = 2p$ (тест на регулярность последовательности) и последовательность Δ_k должна быть монотонно возрастающей:

$$0 = \Delta_{-v-2\bar{\kappa}} \leq \Delta_{-v-2\bar{\kappa}+1} \leq \dots \leq \Delta_v \leq \Delta_{v+1} = 2p.$$

(тест на монотонность).

4. Это означает, что существует $2p$ целых чисел μ_1, \dots, μ_{2p} (индексов последовательности) таких, что

$$\begin{aligned} \Delta_{-v-2\bar{\kappa}} &= \dots = \Delta_{\mu_1} = 0, \\ &\dots \\ \Delta_{\mu_i+1} &= \dots = \Delta_{\mu_{i+1}} = i, \\ &\dots \\ \Delta_{\mu_{2p}+1} &= \dots = \Delta_{v+1} = 2p. \end{aligned} \tag{3}$$

Если i -я строка в этих соотношениях отсутствует, то считаем, что $\mu_i = \mu_{i+1}$. Для полученных из таблицы (3) индексов μ_i должно выполняться соотношение

$$\sum_{i=1}^{2p} \mu_i = -2\bar{\kappa}p$$

(тест на сумму индексов).

5. После определения индексов перейдем к построению правых существенных многочленов данной последовательности моментов. Для этого нам понадобятся ядра $\ker T_k$ матриц T_k . Удобно перейти от пространств $\ker T_k$ к изоморфным им пространствам N_k производящих векторных многочленов. Пусть A – блочная матрица с блоками из $\mathbf{C}^{p \times p}$, имеющая блочные размеры $(n+1) \times (m+1)$. Разобьем столбец $R \in \ker A$ на $m+1$ блоков:

$$R = \begin{pmatrix} r_0 \\ r_1 \\ \vdots \\ r_m \end{pmatrix}, \quad r_j \in \mathbf{C}^{p \times 1},$$

и определим производящий векторный (столбцовый) многочлен $R(t) = r_0 + r_1 t + \dots + r_m t^m$. Пусть N_k – пространство производящих многочленов векторов из $\ker T_k$. Тогда $N_k = \{0\}$ для $-v - 2\bar{\kappa} \leq k \leq \mu_1$; $N_{k+1} = N_k + tN_k$ для $k \neq \mu_j$, $j = 1, \dots, 2p$; $N_{\mu_j+1} = (N_{\mu_j} + tN_{\mu_j}) \dot{+} H_{\mu_j+1}$. Здесь H_{μ_j+1} – подпространство N_{μ_j+1} , размерность которого совпадает с кратностью k_j индекса μ_j .

Любые векторные многочлены $R_j(z), \dots, R_{j+\kappa_j-1}(z)$, образующие базис дополнения H_{μ_j+1} , будем называть *правыми существенными многочленами* последовательности, соответствующими индексу μ_j , $1 \leq j \leq 2p$.

Анализ цепочки пространств N_{μ_j+1} с помощью *теста на обратимость матрицы* Λ_R (см. [6], теорема 3.1; [7], теорема 4.1) позволяет определить $2p$ правых существенных многочленов $R_1(z), \dots, R_{2p}(z)$.

Из правых векторных (столбцовых) существенных многочленов составим матрицу

$$\mathbf{R}(t) = (R_1(t) \dots R_{2p}(t))$$

и ее подматрицы

$$\mathbf{R}_1(t) = (R_1(t) \dots R_p(t)), \quad \mathbf{R}_2(t) = (R_{p+1}(t) \dots R_{2p}(t)).$$

6. Правые существенные многочлены $R_1(t), \dots, R_p(t)$, для которых свободные члены $R_1(0), \dots, R_p(0)$ равны нулевым столбцам, мы будем называть *факторизационными*. Для данной последовательности моментов факторизационные существенные многочлены всегда существуют и в процессе построения системы многочленов $R_1(t), \dots, R_{2p}(t)$ мы будем добиваться выполнения этого условия (*тест на существование факторизационных существенных многочленов*)

7. Для построения факторизации Винера – Хопфа, помимо правых существенных многочленов, требуются левые, которые могут быть определены аналогичным образом из анализа левых ядер последовательности матриц T_k . Однако, для приближенного построения факторизации нам потребуются специальные левые существенные многочлены от t^{-1} , которые строятся по правым многочленам с помощью *процедуры согласования* существенных многочленов. Опишем эту процедуру.

Пусть $c(t) = \sum_{j=v-2\bar{\kappa}}^v c_j t^j$ – производящая функция последовательности моментов c_j , $d(t) = \text{diag} [t^{\mu_1}, \dots, t^{\mu_{2p}}]$. Тогда $c(t)\mathbf{R}(t)$ допускает следующее разложение

$$c(t)\mathbf{R}(t) = \alpha_-(t)d(t) - t^{v+1}\beta_+(t),$$

где $\beta_+(t)$, $\alpha_-(t)$ – матричные многочлены от t , t^{-1} , соответственно, однозначно определяемые данным разложением. Составим теперь матричный многочлен

$$\mathbf{B}_+(t) = \begin{pmatrix} \mathbf{R}(t) \\ \beta_+(t) \end{pmatrix}$$

размером $2p \times 2p$. Он является унимодулярным матричным многочленом, т.е. имеет постоянный отличный от нуля определитель (*тест на унимодулярность*).

Из последних p столбцов матричного многочлена $\mathbf{B}_+^{-1}(t)$ составим матричный многочлен $\mathbf{L}_+(t)$ от t размером $2p \times p$ и построим матричный многочлен $\mathbf{L}(t) = t^{v+1}d(t)\mathbf{L}_+(t)$ от t^{-1} . Строки $L_1(t), \dots, L_{2p}(t)$ этого многочлена и образуют *левые существенные многочлены, согласованные с данными правыми существенными многочленами* $R_1(t), \dots, R_{2p}(t)$.

Из левых существенных многочленов сформируем две матрицы

$$\mathbf{L}_1(t) = \begin{pmatrix} L_1(t) \\ \vdots \\ L_p(t) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{L}_2(t) = \begin{pmatrix} L_{p+1}(t) \\ \vdots \\ L_{2p}(t) \end{pmatrix}.$$

Аналогичный смысл имеют обозначения $\mathbf{L}_1^+(t)$, $\mathbf{L}_2^+(t)$.

Алгоритм явного построения факторизации завершен. Теперь мы готовы сформулировать основной результат о явном решении факторизационных задач (1), (2) для мероморфных в многосвязной области D_+ матриц-функций.

Теорема 1. Пусть матрица-функция $a(t)$ непрерывна и обратима на составном контуре Γ и мероморфно продолжается в многосвязную область D_+ . Пусть $a(t)$ имеет полюсы в точках $t_1, \dots, t_n \in D_+$ кратностей k_1, \dots, k_n , соответственно. Обозначим $\bar{k} = \text{ind}_\Gamma \det a(t) + Np$, где $N = k_1 + \dots + k_n$ – число полюсов $a(t)$ в области D_+ с учетом их кратностей. Составим из моментов матрицы-функции $\bar{a}^{-1}(t) = \frac{a^{-1}(t)}{(t-t_1)^{k_1} \dots (t-t_n)^{k_n}}$ относительно контура Γ последовательность $c_{-v-2\bar{k}}, c_{-v-2\bar{k}+1}, \dots, c_v$, где $v \geq 0$ и

$$c_j = \frac{1}{2\pi i} \int_\Gamma \frac{t^{-j-1} a^{-1}(t) dt}{(t-t_1)^{k_1} \dots (t-t_n)^{k_n}}.$$

Тогда эта последовательность регулярна и обладает факторизационными существенными многочленами.

Пусть μ_1, \dots, μ_p – индексы, а $R_1(t), \dots, R_{2p}(t); L_1(t), \dots, L_{2p}(t)$ – любые согласованные факторизационные существенные многочлены данной последовательности.

Тогда правые ρ_1, \dots, ρ_p и левые $\lambda_1, \dots, \lambda_p$ частные индексы и факторизационные множители матрицы-функции $a(t)$ находятся по формулам:

$$\rho_j = \mu_j + 2\bar{k} - N, \lambda_j = -\mu_{p+j} - N, j = 1, \dots, p,$$

$$r_-(t) = \frac{t^{v-1}}{(t-t_1)^{k_1} \dots (t-t_n)^{k_n}} \mathbf{R}_1(t) d_r^{-1}(t), \quad l_-(t) = -\frac{t^N}{(t-t_1)^{k_1} \dots (t-t_n)^{k_n}} \mathbf{L}_2(t).$$

В условиях точных вычислений аналитические в D_+ множители $r_+(t), l_+(t)$ могут быть восстановлены по формулам:

$$r_+(t) = d_r^{-1}(t) r_-^{-1}(t) a(t), \quad l_+(t) = a(t) l_-^{-1}(t) d_l^{-1}(t).$$

В условиях приближенных вычислений мы можем следующим образом найти тейлоровские многочлены степени v для аналитических множителей $r_+(t), l_+(t)$:

$$r_+(t) = \mathbf{R}_1^+(t) + O(t^{v+1}), \quad l_+(t) = \mathbf{R}_2(t) + O(t^{v+1}).$$

Предложенный алгоритм может быть реализован точно средствами компьютерной алгебры, если матричные моменты c_j имеют элементы из поля $\mathbf{Q}(i)$. В противном случае для численной реализации алгоритма, помимо стандартных процедур типа вычисления индекса Коши и нахождения контурных интегралов, требуется отыскание ранга блочных теплицевых матриц и решение систем однородных уравнений с такими матрицами. Сложность этих операций в их неустойчивости. В настоящее время единственным методом решения этих задач, хорошо зарекомендовавшим себя в практических вычислениях, является метод сингулярного разложения матриц. Операция согласования существенных многочленов требует обращения унимодулярного матричного многочлена. Эта процедура сводится к обращению постоянной матрицы и последующего нахождения коэффициентов унимодулярного матричного многочлена по рекуррентным формулам с помощью операций сложения и умножения матриц.

В качестве среды для первоначальной программной реализации предложенного алгоритма была выбрана система компьютерной математики Maple, имеющая достаточно удобный для наших целей пакет LinearAlgebra.

Созданы два пакета программ ExactFactorization и ApproxFactorization, оформленные в виде процедур.

3. Описание пакета ExactFactorization

Процедура ExactFactorization предназначена для точного построения факторизации Винера – Хопфа с помощью операций точной арифметики. Это налагает следующие ограничения на $a(t)$.

1. Элементы матрицы-функции $a(t)$ являются рациональными функциями с коэффициентами из поля $\mathbf{Q}(i)$.

2. Контур Γ состоит из попарно непересекающихся окружностей $\Gamma_j: |z - z_j| = R_j, j = 0, \dots, n$. Окружности $\Gamma_1, \dots, \Gamma_n$ лежат внутри Γ_0 .

3. Полюсы $a(t)$ и нули $\det a(t)$ в области D_+ принадлежат $\mathbf{Q}(i)$.

Эти условия проверяются процедурой и при их нарушении выдается сообщение о невозможности точного построения факторизации. В ходе выполнения процедуры проводятся описанные в алгоритме тесты, позволяющие контролировать правильность вычислений. После нахождения факторизационных множителей проводится проверка их аналитичности и обратимости в соответствующих областях. Если правые (левые) частные индексы $a(t)$ равны между собой, то строится единственная правая (левая) факторизация, нормированная условием $r_-(\infty) = I_p$ ($l_-(\infty) = I_p$).

Перед обращением к процедуре следует подключить пакет LinearAlgebra. Процедуре ExactFactorization передаются следующие параметры: квадратная матрица a , элементы которой

должны быть рациональными функциями от переменной t ; матрица $zR = \begin{pmatrix} z_0 & R_0 \\ \vdots & \vdots \\ z_n & R_n \end{pmatrix}$ и число

$t_0 \in D_+$. (В теореме 1. предполагается, что $0 \in D_+$. В процедуре это условие не является обязательным. В ней используются формулы, полученные из формул данной теоремы заменой t на $t - t_0$). Приведем пример обращения к процедуре ExactFactorization.

```
>with(LinearAlgebra): A:=Matrix([[ (2*t+6)/t^2, (t-1)/((t-2)*(t+99/100)^2) ], [ 1/t^2, (t-1)/(t*(t+1)) ]]);
zR:=Matrix([[0,3.1],[ -1,1/5],[ 2,1/5]]);
>ExactFactorization(A,zR,0);
```

Процедура ExactFactorization возвращает шесть матриц порядка p – множителей в правой и левой факторизаций Винера – Хопфа рациональной матрицы-функции a . Их имена: exactrminus, dr, exactrplus, exactlplus, dl, exactlminus.

4. Описание пакета ApproxFactorization

В случае, когда точное построение факторизации невозможно, процедура ApproxFactorization позволяет найти приближенное решение задачи. Ограничения 1 – 2 действуют и здесь. Связано это не с требованиями метода, а только с неразработанностью соответствующего программного обеспечения. В дальнейшем эти ограничения предполагается снять. Помимо параметров a , zR , t_0 , процедуре ApproxFactorization передаются еще два параметра: v и $precision$. Здесь $v+1$ – число необходимых тейлоровских коэффициентов аналитических факторов $r_+(t)$ и $l_+(t)$, $precision$ – число необходимых десятичных разрядов в результате. Промежуточные вычисления проводятся с двойной точностью. Факторизационные множители $r_-(t)$, $l_-(t)$ находятся по тому же алгоритму, что и в случае точных вычислений. Оказалось, что тейлоровские многочлены дают не очень хорошее приближение множителей $r_+(t)$ и $l_+(t)$. По этой причине по известным тейлоровским коэффициентам элементов данных матриц находятся диагональные аппроксимации Паде типа $\left[\frac{v}{2} \right]$ этих элементов. Поскольку элементы матрицы-функции a являются рациональными функциями, то их аппроксимации Паде при достаточно больших v совпадают с данными функциями. К сожалению, степени числителя и знаменателя рациональных дробей нам неизвест-

Математика

ны, поэтому число ν приходится подбирать экспериментально. Стандартная процедура Maple, вычисляющая аппроксимации Паде, оказалась не пригодной для наших целей. Поэтому была разработана собственная программа, основанная на работе [8]. При приближенном построении факторизации осуществляется тот же комплекс проверок, что и при точном решении.

Процедура `ApproxFactorization` возвращает 8 матриц: `approxminus`, `dr`, `approxplus`, `approxplus`, `dl`, `approxminus`, `nevyazkaR`, `nevyazkaL`. Матрицы

$$\begin{aligned} nevyazkaR &:= a - \text{approxminus} \cdot dr \cdot \text{approxplus}; \\ nevyazkaL &:= a - \text{approxplus} \cdot dl \cdot \text{approxminus} \end{aligned}$$

используются для контроля вычислений.

Пример обращения к процедуре:

```
>with(LinearAlgebra): A:=Matrix([[ (2*t+6)/t^2, (t-1)/((t-2)*(t+99/100)^2) ], [ 1/t^2, (t-1)/(t*(t+1)) ]]);
zR:=Matrix([[0,3.1],[ -1,1/5],[ 2,1/5]]);
>nu:=10;precision:=10;
>ApproxFactorization(A,zR,0,nu,precision);
```

5. Результаты вычислительного эксперимента

Приведем результаты работы процедур `ExactFactorization`, `ApproxFactorization` для матрицы-функции

$$a(t) = \begin{pmatrix} \frac{2t+6}{t^2} & \frac{t-1}{(t-2)(t+\frac{99}{100})^2} \\ \frac{1}{t^2} & \frac{t-1}{t(t+1)} \end{pmatrix}$$

в области D_+ , ограниченной окружностями $|z| < 3.1$, $|z+1| < \frac{1}{5}$, $|z-2| < \frac{1}{5}$. Процедура `ApproxFactorization` будет возвращать факторизацию с 10 десятичными разрядами. Для сокращения записи незначащие нули удалены.

`ExactFactorization` дает правую факторизацию с равными частными индексами:

$$a(t) = \begin{pmatrix} \frac{t+3}{t} & \frac{-24}{t} \\ \frac{1}{2t} & \frac{t-4}{t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{t} & 0 \\ 0 & \frac{1}{t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & \frac{8(31250t^3 - 4350t^2 - 94397t - 58806)}{(t-2)(100t+99)^2(t+1)} \\ 0 & \frac{10000t^4 + 29800t^3 - 35399t^2 - 113999t - 58806}{(t-2)(100t+99)^2(t+1)} \end{pmatrix}.$$

Факторизация является устойчивой и строится единственным образом, поскольку множитель $r_-(t)$ пронормирован условием $r_-(\infty) = I_2$.

Правая факторизация, построенная процедурой `ApproxFactorization` с той же нормировкой, имеет вид

$$a(t) = \begin{pmatrix} \frac{(3,0+t)}{t} & \frac{-24,0}{t} \\ \frac{0,5}{t} & \frac{(-4,0+t)}{t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/t & 0 \\ 0 & 1/t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2,0 & \frac{-47,04479999 - 75,5176t - 3,480000004t^2 + 25,0t^3}{-1,9602 - 4,9401t - 2,9999t^2 + 0,9799999998t^3 + t^4} \\ 0 & \frac{-5,8806 - 11,3999t - 3,5399t^2 + 2,98t^3 + t^4}{-1,9602 - 4,9401t - 2,9999t^2 + 0,98t^3 + t^4} \end{pmatrix}.$$

Имеется невязка порядка 10^{-9} в коэффициентах числителя и знаменателя элемента $(r_+(t))_{12}$. Ос- тальные элементы приближенных факторизационных множителей совпадают с соответствующими элементами точных факторизационных множителей в пределах заданной точности вычисления.

Левая факторизация является неустойчивой. Результаты построения точной левой факторизации даны ниже (множитель $l_+(t)$ приведен поэлементно):

$$l_{11}^+(t) = \frac{-388129401t}{338131901(t-2)(t+99/100)^2};$$

$$l_{12}^+(t) = \frac{-12378957030000t^4 - 37945915451900t^3 + 41230847985497t^2 + 141118872246297t + 72795694710618}{3713687109(t-2)(100t+99)^2};$$

$$l_{21}^+(t) = \frac{-388129401}{338131901(t+1)}; \quad l_{22}^+(t) = \frac{-t(1035768802 + 422649401t)}{14854748436(t+1)};$$

$$d_l(t) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{1}{t^2} \end{pmatrix};$$

$$L_-(t) = \begin{pmatrix} \frac{338131901(422649401t^2 - 1440022604t - 2475791406)}{960927435411727806t^2} & \frac{-338131901(t-1)}{388129401t} \\ -6 & 0 \end{pmatrix}.$$

Результат работы процедуры ApproxFactorization имеет вид:

$$l_{11}^+(t) = \frac{-8,239809212t}{-1,9602 - 2,9799t - 0,02t^2 + t^3};$$

$$l_{12}^+(t) = \frac{-0,03948949953 - 0,1070269633t - 0,02962103967t^2 + 0,09464152569t^3 + 0,006715216054t^4}{-0,5291543514 - 0,804421514t - 0,005398983281t^2 + 0,2699491641t^3};$$

$$l_{12}^+(t) = \frac{-8,239809212}{1+t}; \quad l_{22}^+(t) = \frac{-0,07982426467 - 0,0153231296t + 0,1954868349t^2}{0,7071067812 + 0,7071067812t}$$

$$d_l(t) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{1}{t^2} \end{pmatrix};$$

$$L_-(t) = \begin{pmatrix} \frac{2,697536622t^2 - 0,3328069794t - 1,222862691}{t^2} & \frac{-(0,1213620333t - 0,1213620333)}{t} \\ 80,39924907 & 0 \end{pmatrix}.$$

В этом случае факторизация строится неединственным образом, что затрудняет сравнение полученных факторизаций. Для проверки определим матрицу

$$Q_-(t) = \begin{pmatrix} 0,5572283851 & \frac{-0,4461364273t^2 - 0,0437029675t - 0,1835834430}{t^2} \\ 0 & -13,39987485 \end{pmatrix}.$$

Математика

Легко видеть, что для любой левой факторизации Винера – Хопфа $a(t) = l_+(t)d_l(t)l_-(t)$ представление $a(t) = (l_+(t)Q_+(t))d_l(t)(Q_-(t)l_-(t))$ – также левая факторизация $a(t)$. Здесь $Q_+(t) = d_l(t)Q_-^{-1}(t)d_l^{-1}(t)$. Если взять множитель $l_-^e(t)$ из точной факторизации $a(t)$, то

$$Q_-(t)l_-^e(t) = \begin{pmatrix} \frac{2,697536622t^2 - 0,3328069794t - 1,222862691}{t^2} & \frac{-0,1213620333(t-1)}{t} \\ 80,39924910 & 0 \end{pmatrix}.$$

Сравнивая эту матрицу-функцию с множителем $l_-(t)$ из приближенной факторизации мы видим, что ошибка имеется только в последнем 10 десятичном разряде элемента $(l_-(t))_{21}$. Найдем теперь множитель $l_+^e(t)Q_+(t)$ и сравним с $l_+(t)$ из приближенной факторизации:

$$l_+^e(t)Q_+(t) = \begin{pmatrix} \frac{-82398,09211t}{(t-2)(100t+99)^2} & \frac{3505,901787t^3 - 1097,28214t^2 - 3964,708081t - 1462,849483 + 248,7585421t^4}{(100t+99)^2(t-2)} \\ \frac{-8,239809211}{t+1} & \frac{0,2764601332t^2 - 0,0216701777t - 0,1128885577}{t+1} \end{pmatrix}.$$

Здесь также имеется ошибка только в последних десятичных разрядах.

Вычислительные эксперименты, проведенные с другими рациональными матрицами-функциями также подтверждают вывод о том, что алгоритм дает высокую степень точности даже в неустойчивых случаях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ-Урал, грант № 07-01-96010.

Литература

1. Векуа, Н.П. Системы сингулярных интегральных уравнений / Н.П. Векуа. – М.: Наука, 1970. – 380 с.
2. Захаров, В.Е. Интегрирование нелинейных уравнений математической физики методом обратной задачи рассеяния. II / В.Е. Захаров, А.Б. Шабат // Функциональный анализ и его прил. – 1979. – Т. 13, вып. 3. – С. 13–22.
3. Лайтерер, Ю. Голоморфные векторные расслоения и принцип Ока – Грауэрта / Ю. Лайтерер // Современные проблемы математики. Фундаментальные направления. – М.: ВИНТИ, 1986, С. 75–121.
4. Толоконников, Л.А. Метод граничных представлений в двумерных задачах механики / Л.А. Толоконников, В.Б. Пеньков. – Тула: Изд. ТВАИУ, 1997. – 378 с.
5. Суегин, С.П. Аппроксимации Паде и эффективное аналитическое продолжение степенного ряда / С.П. Суегин // Успехи мат. наук. – 2002. – Т. 57, вып. 1. – С. 45–142.
6. Адуков, В.М. Факторизация Винера – Хопфа мероморфных матриц-функций / В.М. Адуков // Алгебра и анализ. – 1992. – Т.4, вып. 1. – С. 54–74.
7. Adukov, V.M. Generalized inversion of block Toeplitz matrices / V.M. Adukov // Linear Algebra Appl. – 1998. – V. 274. – P. 85–124.
8. Адуков, В.М. Задача аппроксимации Паде как краевая задача Римана / В.М. Адуков // Весці НАН Беларусі. Сер. Фізіка-матэм. навук. – 2004. – №4. – С. 55–61.

Поступила в редакцию 14 января 2008 г.

О НЕПРЕРЫВНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ НЕЙТРАЛЬНОГО ТИПА В ЛЕБЕГОВЫХ ПРОСТРАНСТВАХ

Л.А. Минаждинова

В статье рассматривается непрерывная зависимость решения от параметров краевых задач для уравнения нейтрального типа. При этом краевая задача сводится к операторному уравнению. Функции, на которых определены операторы, заданы на локально компактном пространстве с мерами, определяемыми самими операторами.

Пусть T – локально компактное пространство в R , $\|\cdot\|$ – норма в R^n , λ – положительная мера на T . Через $L_p^n(\lambda, T)$, $p \in [1, \infty)$ будем обозначать банахово пространство суммируемых в степени p относительно меры λ функций $x: T \rightarrow R^n$ с нормой $\|x\|_{L_p^n(\lambda, T)} = \left(\int \|x(t)\|^p d\lambda(t)\right)^{\frac{1}{p}}$, $D_p^n([a, b])$ – банахово пространство абсолютно непрерывных на $[a, b]$ вектор – функций x , таких, что $\dot{x} \in L_p^n(m, [a, b])$, $\|x\|_{D_p^n(m, [a, b])} = \max_{t \in [a, b]} \|x(t)\| + \|\dot{x}\|_{L_p^n(m, [a, b])}$, где m – мера Лебега.

Рассмотрим уравнение

$$y(t) = f(t, \alpha + (Hy)(t), (Sy)(t)), \quad t \in T, \quad (1)$$

где $f: T \times R^n \times R^n \rightarrow R^n$, $\alpha \in R^n$, $H: R^n \rightarrow R^n$ – линейный оператор, $S: R^n \rightarrow R^n$ – оператор внутренней суперпозиции, заданный равенством

$$(Sy)(t) = \begin{cases} q(t)y(\tau(t)), & \tau(t) \in T; \\ 0, & \tau(t) \notin T, \end{cases} \quad \text{где } \tau: T \rightarrow T \text{ и } q: T \rightarrow R.$$

Пусть $E = \{t \in T: \tau(t) \in T\}$. Сужение функции /меры / f на множество A обозначим через f_A . Через $K(T)$ обозначено пространство функций $y: T \rightarrow R$ с компактным носителем. Придерживаясь обозначений и терминологии Н. Бурбаки [1], пару (π, g) будем называть λ - приспособленной (здесь $\pi: T \rightarrow T$, $g: T \rightarrow R$, $g \geq 0$, λ – положительная мера на T), если функции π и g λ -измеримы и для любой функции $f \in K(T)$ отображение $t \rightarrow g(t)f(\pi(t))$ λ -интегрируемо. Всякая λ -приспособленная пара (π, g) определяет на T меру μ , которая задается равенством

$$\int f(s) d\mu(s) = \int g(t) f(\pi(t)) d\lambda(t), \quad f \in K(T)$$

Меру μ будем обозначать через $\pi(g\lambda)$.

К уравнению вида (1) сводится ряд задач для функционально дифференциальных уравнений различных типов, в частности краевая задача для уравнения нейтрального типа на отрезке:

$$\begin{aligned} \dot{x}(t) &= f(t, x(h(t), \dot{x}(\tau(t))), \quad t \in [a, b], \\ x(\xi) &= \dot{x}(\xi) = 0, \quad \xi \notin [a, b], \quad x \in D_p^n([a, b]), \end{aligned} \quad (2)$$

где краевое условие задано равенством

$$lx = \psi x(a) + \int_a^b \varphi(s) \dot{x}(s) ds = \gamma \quad (3)$$

Здесь ψ – постоянная $(n \times n)$ матрица, $\det \psi \neq 0$, элементы $(n \times n)$ матрицы φ принадлежат пространству $L_q^1(m, [a, b])$, $(\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = 1)$, $\gamma \in R^n$.

Обозначим $(Fy)(t) = f(t, \alpha + (Hy)(t), (Sy)(t))$ и рассмотрим уравнение

$$y = Fy \tag{4}$$

Приведем теорему из [2], условия которой обеспечивают существование и единственность решения уравнения (4).

Теорема 1: Пусть существует положительная мера ν на T и число $p \in [1, \infty)$ такие, что:

1) функция $f(\cdot, u, \nu): T \rightarrow R^n$ ν -измерима при $u, \nu \in R^n$, $\|f(\cdot, \alpha, 0)\|^p$ ν -интегрируема и при всех $u_1, u_2, \nu_1, \nu_2 \in R^n$ и ν – почти всюду на T выполнено неравенство $\|f(t, u_1, \nu_1) - f(t, u_2, \nu_2)\| \leq N\|u_1 - u_2\| + M(t)\|\nu_1 - \nu_2\|$, где $N \in R$, $M: T \rightarrow R$ ν -измеримая, неотрицательная функция;

2) пара $(\tau_E, |q_E|^p)$ ν -приспособлена и существует число $K > 0$ такое, что $\tau_E(|q_E|^p \nu_E) \leq K\nu$;

3) оператор $H: L_p^n(\nu, T) \rightarrow L_p^n(\nu, T)$ непрерывен;

Тогда, если $N\|H\|_{L_p^n(\nu, T) \rightarrow L_p^n(\nu, T)} + K^{\frac{1}{p}} < 1$, то существует единственное в пространстве $L_p^n(\nu, T)$ решение уравнения (4).

Конструкция меры ν , которая обеспечивает выполнение условия 2 в теореме 1, приведена в [2]. В частности, показано, что меру ν можно задать сходящимся рядом $\nu = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\lambda_i}{\beta^i}$, где $\beta > 1$,

$\lambda_0 = \lambda$, $\lambda_{i+1} = \tau_E(q_E^p, \lambda_{iE})$, при условии, что $\lambda(\tau^{-1}(A) \cap \{t \in E: |q(t)| > 0\}) \leq \alpha\lambda(A) + \Delta$, для любого λ -измеримого множества A и при некоторых $\alpha, \Delta \in R$, $\alpha, \Delta \geq 0$.

В условиях вышеприведенной теоремы ν – почти всюду на T выполняется $\frac{d\mu}{d\nu}(t) = \lim_{\nu(e) \rightarrow 0, t \in e} \frac{\mu(e)}{\nu(e)} \leq K^* < \infty$, что является необходимым и достаточным условием непрерывности оператора внутренней суперпозиции $S: L_p^n(\nu, T) \rightarrow L_p^n(\nu, T)$.

Рассмотрим вопрос о непрерывной зависимости решения уравнения (4) от параметров. Обозначим $F = F_0$ и запишем уравнение (4) в виде

$$y = F_0 y. \tag{5}$$

Наряду с уравнением (5) рассмотрим последовательность уравнений

$$y = F_k y = f_k(t, \alpha_k + (H_k y)(t), (S_k y)(t)), \tag{6}$$

где операторы $S_k: L_p^n(\nu_k, T) \rightarrow L_p^n(\nu_k, T)$ заданы равенствами:

$$(S_k y)(t) = \begin{cases} q_k(t)y(\tau_k(t)), & \tau_k(t) \in T; \\ 0, & \tau_k(t) \notin T, \end{cases} \text{ где } \tau_k: T \rightarrow T \text{ и } q_k: T \rightarrow R.$$

Обозначим $E_k = \{t \in T: \tau_k(t) \in T\}$. Здесь будем предполагать, что для числа $p \in [1, \infty)$ и положительной меры λ пары $(\tau_{kE_k}, |q_{kE_k}|^p)$ λ_{E_k} -приспособлены и $|q_{kE_k}|^p$ ограничены. Далее, существуют такие числа α_k и Δ_k , что для любого λ -измеримого множества $A \subset T$ множество $\tau_k^{-1}(A) \cap \{t \in E_k: |q_k(t)| > 0\}$ λ -измеримо и

$$\lambda(\tau_k^{-1}(A) \cap \{t \in E_k: |q_{kE_k}(t)| > 0\}) \leq \alpha_k \lambda(A) + \Delta_k, \quad k = 0, 1, \dots$$

Тогда, как следует из теоремы 1 для каждого $k = 1, 2, \dots$, существует мера ν_k такая, что оператор $S_k: L_p^{\nu_k}(T) \rightarrow L_p^{\nu_k}(T)$ непрерывен и существуют ограниченные в существенном относительно ν_k

производные $\frac{d\mu_k}{d\nu_k}$, где $\mu_k = \tau_{E_k}(|q_{kE_k}|^p \nu_k)$.

В [3] доказана теорема, обеспечивающая сходимость последовательности операторов $\{S_k\}$ в пространстве $L_p^n(v_0, T)$:

Теорема 2: Пусть существуют положительные числа g_k^*, g_k, g^*, g^* такие, что для мер $v_k, k = 0, 1, \dots$ выполнены неравенства

$$g^*v_0 \leq g_{*n}v_0 \leq v_n \leq g_n^*v_0 \leq g^*v_0. \tag{7}$$

Последовательность $\text{vraisup}_{t \in T} \frac{d\mu_k}{dv_k}(t)$ ограничена числом K^* и $\lim_{k \rightarrow \infty} v_0(E_k \Delta E_0) = 0$. Тогда, если последовательность $\{q_k\}$ сходится в пространстве $L_p^n(v_0, T)$ к q_0 , а последовательность $\{\tau_k\}$ сходится по мере v_0 к τ_0 , то для любого $y \in L_p^n(v_k, T)$ $\lim_{k \rightarrow \infty} \|S_k y - S_0 y\|_{L_p^n(v_0, T)} = 0$.

Условия (7) означают, что меры v_k абсолютно непрерывны относительно v_0 и классы эквивалентности в пространствах $L_p^k(T)$ совпадают для всех $k = 0, 1, \dots$; нормы в $L_p^k(T)$ эквивалентны.

Докажем теорему:

Теорема 3: Пусть для каждого $k = 0, 1, \dots$ выполнены условия теоремы 1. Тогда, если:

- 1) выполнены условия теоремы 2;
- 2) $\lim_{k \rightarrow \infty} \|f_k(\cdot, u, v) - f_0(\cdot, u, v)\|_{L_p^n(v_0, T)} = 0, u, v \in R^n$;
- 3) последовательность чисел $\{N_k\}$ ограничена;
- 4) последовательность операторов $\{H_k\}$ сходится равномерно к оператору H_0 , т.е. $\|H_k - H_0\|_{L_p^n(v_0, T) \rightarrow L_p^n(v_0, T)} \rightarrow 0$ при $k \rightarrow \infty$;
- 5) существуют числа $P_k > 0$, такие, что $\|H_k y\|_{L_p^n(v_k, T)} \leq P_k \|y\|_{L_p^n(v_k, T)}, k = 0, 1, \dots$ и число L , такое, что $N_k P_k + (K_k^* g_k^* g_k^{-1})^p \leq L < 1$;
- 6) $\lim_{k \rightarrow \infty} \|\alpha_k - \alpha_0\| = 0$;
- 7) $v_0(T) < \infty$,

то последовательность решений $\{y_k\}$ уравнений (6) сходится в пространстве $L_p^n(v_0, T)$ к решению уравнения (5).

Доказательство. Для краткости норму $L_p^n(v_0, T)$ обозначим $\|\cdot\|_{v_0}$.

Имеет место неравенство:

$$\|y_k - y_0\|_{v_0} = \|F_k y_k - F_0 y_0\|_{v_0} \leq \|F_k y_0 - F_0 y_0\|_{v_0} + \|F_k y_k - F_k y_0\|_{v_0} \tag{8}$$

Справедливы оценки:

$$\begin{aligned} \|F_k y_0 - F_0 y_0\|_{v_0} &= \|f_k(\cdot, \alpha_k + H_k y_0, S_k y_0) - f_0(\cdot, \alpha_0 + H_0 y_0, S_0 y_0)\|_{v_0} \leq \\ &\leq \|f_k(\cdot, \alpha_k + H_k y_0, S_k y_0) - f_k(\cdot, \alpha_0 + H_0 y_0, S_0 y_0)\|_{v_0} + \\ &+ \|f_k(\cdot, \alpha_0 + H_0 y_0, S_0 y_0) - f_0(\cdot, \alpha_0 + H_0 y_0, S_0 y_0)\|_{v_0}. \end{aligned}$$

Из условия 1 теоремы 1 следует, что

$$\begin{aligned} \|f_k(\cdot, \alpha_k + H_k y_0, S_k y_0) - f_k(\cdot, \alpha_0 + H_0 y_0, S_0 y_0)\|_{v_0} &\leq N_k \|\alpha_k - \alpha_0 + (H_k - H_0)y_0\|_{v_0} + \\ &+ M_k(t) \|S_k y_0 - S_0 y_0\|_{v_0} \leq N_k \left(\int_T \|\alpha_k - \alpha_0\|^p dv_0(t) \right)^{\frac{1}{p}} + N_k \|H_k - H_0\|_{v_0 \rightarrow v_0} \cdot \|y_0\|_{v_0} + \\ &+ M_k(t) \|S_k y_0 - S_0 y_0\|_{v_0} = N_k \|\alpha_k - \alpha_0\|_{(v_0(T))}^{\frac{1}{p}} + N_k \|H_k - H_0\|_{v_0 \rightarrow v_0} \cdot \|y_0\|_{v_0} + M_k(t) \|S_k y_0 - S_0 y_0\|_{v_0}, \end{aligned}$$

и с учетом условий данной теоремы получим, что

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \|f_k(\cdot, \alpha_k + H_k y_0, S_k y_0) - f_k(\cdot, \alpha_0 + H_0 y_0, S_0 y_0)\|_{V_0} = 0.$$

Из условия 2 данной теоремы, следует, что

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \|f_k(\cdot, \alpha_0 + H_0 y_0, S_0 y_0) - f_0(\cdot, \alpha_0 + H_0 y_0, S_0 y_0)\|_{V_0} = 0.$$

Значит

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \|F_k y_0 - F_0 y_0\|_{V_0} = 0 \tag{9}$$

Оценим $\|F_k y_k - F_k y_0\|_{V_0}$.

$$\begin{aligned} \|F_k y_k - F_k y_0\|_{V_0} &= \|f_k(\cdot, \alpha_k + H_k y_0, S_k y_k) - f_k(\cdot, \alpha_k + H_k y_0, S_k y_0)\|_{V_0} \leq N_k \|H_k (y_k - y_0)\|_{V_0} + \\ &\|S_k (y_k - y_0)\|_{V_0} \leq N_k P_k \|y_k - y_0\|_{V_0} + \|S_k\|_{V_0 \rightarrow V_0} \cdot \|y_k - y_0\|_{V_0}. \end{aligned}$$

$\|S_k\|_{V_0 \rightarrow V_0} \leq (K^* g^* g^{*-1})^{\frac{1}{p}}$, $k = 0, 1, \dots$, так как

$$\begin{aligned} \|S_k y\|_{V_0} &= \left(\int_T \|(S_k y)(t)\|^p dv_0 \right)^{\frac{1}{p}} = \left(\int_T \|\chi_{E_k} q_k(t) y(\tau_k(t))\|^p dv_0 \right)^{\frac{1}{p}} \leq \left(\int_T \|\chi_{E_k} q_k(t) y(\tau_k(t))\|^p \frac{1}{g^*} dv_k \right)^{\frac{1}{p}} = \\ &= \frac{1}{(g^*)^{\frac{1}{p}}} \left(\int_T \|y(s)\|^p d\mu_k \right)^{\frac{1}{p}} = \frac{1}{(g^*)^{\frac{1}{p}}} \left(\int_T \|y(s)\|^p \frac{d\mu_k}{dv_k} dv_k \right)^{\frac{1}{p}} \leq \left(\frac{K^*}{g^*} \right)^{\frac{1}{p}} \left(\int_T \|y(s)\|^p dv_k \right)^{\frac{1}{p}} \leq \\ &\leq \left(\frac{K^* g^*}{g^*} \right)^{\frac{1}{p}} \left(\int_T \|y(s)\|^p dv_0 \right)^{\frac{1}{p}} = \left(\frac{K^* g^*}{g^*} \right)^{\frac{1}{p}} \|y\|_{V_0}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\|F_k y_k - F_k y_0\|_{V_0} \leq (N_k P_k + (K^* g^* g^{*-1})^{\frac{1}{p}}) \|y_k - y_0\|_{V_0} \leq L \|y_k - y_0\|_{V_0}. \tag{10}$$

Из (8), (10) получим $\|y_k - y_0\|_{V_0} \leq \|F_k y_0 - F_0 y_0\|_{V_0} + L \|y_k - y_0\|_{V_0}$,

$$\|y_k - y_0\|_{V_0} \leq \frac{1}{1-L} \|F_k y_0 - F_0 y_0\|_{V_0},$$

и из (9) следует, что $\lim_{k \rightarrow \infty} \|y_k - y_0\|_{V_0} = 0$.

Теорема доказана.

ПРИМЕР

Рассмотрим уравнение нейтрального типа

$$y'(t) = \frac{1}{100} y(t) + y'(\tau_0(t)), \tag{11}$$

$$\text{где } \tau_0(t) = \begin{cases} 4t, t \in \left[0; \frac{1}{12}\right], \\ \frac{1}{3}, t \in \left(\frac{1}{12}; \frac{11}{12}\right), \\ 4t - \frac{10}{3}, t \in \left[\frac{11}{12}; 1\right], \end{cases} \text{ при } T = [0, 1].$$

Краевое условие зададим равенством

$$y(1) + y(0) = 0. \tag{12}$$

Краевая задача (11), (12) сводится к операторному уравнению

$$x(t) = \frac{1}{100} \int_0^1 K(t,s)x(s)ds + x(\tau_0(t)), \tag{13}$$

где $K(t,s) = \begin{cases} \frac{1}{2}, & 0 \leq s \leq t \leq 1, \\ -\frac{1}{2}, & 0 \leq t < s \leq 1. \end{cases}$ и их решения связаны равенством $y(t) = \int_0^1 K(t,s)x(s)ds$.

Рассмотрим последовательность возмущенных уравнений нейтрального типа

$$y'(t) = \frac{k+1}{100k} y(t) + y'(\tau_k(t)), \tag{14}$$

где $\tau_k(t) = \begin{cases} \frac{4k+1}{k}t - \frac{1}{12k}, & t \in \left[0; \frac{1}{12}\right], \\ \frac{1}{3}, & t \in \left(\frac{1}{12}; \frac{11}{12}\right), \\ \frac{4k+1}{k}t - \frac{40k+1}{12k}, & t \in \left[\frac{11}{12}; 1\right], \end{cases}$

с краевыми условиями

$$y(1) + y(0) = \frac{1}{k}, \quad k = 1, 2, \dots \tag{15}$$

Краевые задачи (14), (15) сводятся к операторному уравнению

$$x(t) = \frac{k+1}{100k} \left(\frac{1}{2k} + \int_0^1 K(t,s)x(s)ds \right) + x(\tau_k(t)) \tag{16}$$

и их решения связаны равенством $y(t) = \frac{1}{2k} + \int_0^1 K(t,s)x(s)ds$.

Проверим для уравнений (13) и (16) выполнение условий теоремы 3.

$$E_0 = [0; 1], \quad E_k = \left[\frac{1}{12(4k+1)}; 1 \right], \quad E_0 \Delta E_k = \left[0; \frac{1}{12(4k+1)} \right].$$

$$v_0 = \frac{4\beta}{4\beta-1} m + \frac{10}{12} \varepsilon \left(\frac{1}{3} \right) \frac{\beta}{(\beta-1)^2} \quad \text{и} \quad v_k = \frac{\frac{4k+1}{k} \beta}{4k+1} \frac{\beta}{\beta-1} m + \frac{10}{12} \varepsilon \left(\frac{1}{3} \right) \frac{\frac{k+1}{k} \beta}{(\beta-1) \left(\frac{\beta(k+1)}{k} - 1 \right)}.$$

Здесь $\varepsilon(t)$ – единичная атомическая мера, сосредоточенная в точке t и $\beta > 1$.

$$\lim_{k \rightarrow \infty} v_0(E_0 \Delta E_k) = 0, \quad k = 1, 2, \dots$$

Имеют место оценки $\frac{1}{2} v_0 \leq v_k \leq v_0, \quad k = 1, 2, \dots$, отсюда $g_* = \frac{1}{2}, \quad g^* = 2$.

$$\frac{d\mu_k}{dv_k}(t) = \begin{cases} \frac{2\beta}{\frac{4k+1}{k} \beta + 1}, & t \neq \frac{1}{3}, \\ \beta, & t = \frac{1}{3}. \end{cases} \quad K^* = \operatorname{vraisup}_{t \in T} \frac{d\mu_k}{dv_k}(t) = \frac{2\beta}{4\beta + 1}.$$

Последовательность $\{\tau_k\}$ сходится к τ_0 в каждой точке $t \in [0; 1]$, значит, последовательность $\{\tau_k\}$ сходится по мере v_0 к τ_0 .

Таким образом, последовательность операторов $S_k : L_p^k(E) \rightarrow L_p^k(T)$, заданных равенством $(S_k x) = x(\tau_k(t)), \quad t \in [0; 1]$ сходится по норме к оператору $(S_0 x) = x(\tau_0(t))$.

$$(H_0 x)(t) = \int_0^1 K(t,s)x(s)ds = (H_k x)(t), \quad k=1,2,\dots, \text{ т.е. последовательность операторов } \{H_k\} \text{ сходит}$$

дится равномерно к оператору H_0 .

Справедливы оценки $\|H_k x\|_{v_k} \leq \|H_k\|_{v_k \rightarrow v_k} \|x\|_{v_k} \leq \frac{1}{2} \|x\|_{v_k}$, т.е. линейные операторы H_k ограничены, а следовательно и непрерывны и $P_k = \frac{1}{2}$, $k=1,2,\dots$

$$|f_k(t, u_1, v_1) - f_k(t, u_2, v_2)| \leq \frac{k+1}{100k} |u_1 - u_2| + |v_1 - v_2|.$$

Последовательность $N_k = \frac{k+1}{100k}$ ограничена, $M_k(t) = 1$.

Таким образом, для уравнений (13) и (16) выполнены условия существования и единственности решений.

Далее имеем

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \|f_k(\cdot, u, v) - f_0(\cdot, u, v)\|_{v_0} = \lim_{k \rightarrow \infty} \left\| \frac{k+1}{200k^2} + \frac{1}{100k} \int_0^1 K(t,s)x(s)ds + x(\tau_k(t)) - x(\tau_0(t)) \right\|_{v_0} = 0.$$

$$N_k P_k + (K^* g^* g^{*-1})^{\frac{1}{p}} = \frac{k+1}{200k} + \left(\frac{4\beta}{4\beta+1}\right)^{\frac{1}{p}} < 1, \quad k=1,2,\dots, \quad \beta > 1, \quad p > 1.$$

$$\lim_{k \rightarrow \infty} |\alpha_k - \alpha_0| = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{1}{2k} = 0, \quad v_0(T) < \infty.$$

Все условия теоремы 3 выполнены и, следовательно, последовательность решений $\{x_k\}$ уравнения (16) сходится в пространстве $L_p^n(v_0, [0,1])$ к решению x_0 уравнения (13). Значит последовательность решений $\{y_k\}$ задач (14), (15) сходится в пространстве $D_p^n(v_0, [0,1])$ к решению y_0 краевой задачи (11), (12).

Литература

1. Бурбаки, Н. Интегрирование. Меры, интегрирование мер / Н. Бурбаки. – М.: Наука, 1967. – 396 с.
2. Плышевская, Т.К. О разрешимости функционально-дифференциальных уравнений в лебеговых пространствах / Т.К. Плышевская. – Магнитогорск: Магнитогорский горно-металлургический институт, 1988. – Деп. в ВИНТИ 22.02.89. – № 1186. – В 89.
3. Минаждинова, Л.А. О сходимости последовательности операторов внутренней суперпозиции / Л.А. Минаждинова // Вестник ЮУрГУ, Серия «Математика, физика, химия». – 2007. – Вып. 9. – №19(91). – С. 42–47.

Поступила в редакцию 13 декабря 2007 г.

ОЦЕНКА КОВАРИАЦИОННОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ВРЕМЕННЫХ РЯДОВ РАЗЛИЧНЫХ ЧАСТОТНОСТЕЙ

Е.В. Панов

Предложено обобщение оценки Ньюи и Веста асимптотической ковариационной матрицы на случай временных рядов различной частотности и/или с пропусками. Как и оценка Ньюи–Веста, предложенная оценка является одновременно и состоятельной, и положительно полуопределенной при достаточно общих предположениях о свойствах исходных временных рядов.

1. Введение

Для случая, когда временные ряды имеют одинаковую частотность, различные оценки ковариационных матриц изучаются во многих работах (см., например, [5–7; 9–11]).

В данной работе изучается оценка ковариационной матрицы, построенная для рядов различной частотности. Пример такого рода временных рядов изображён на рис. 1.

В разделе 2 даётся описание оценки ковариационной матрицы из работы [11] для случая, когда все временные ряды имеют одинаковую частотность. В разделе 3 приводится обобщение этой оценки для временных рядов различной частотности. В разделе 4 устанавливается положительная полуопределённость и состоятельность предложенной оценки. При этом используется результат, относящийся к так называемым последовательностям со свойством перемешивания (с ними можно ознакомиться, например, в [1–2] или приложении к [3]).

Численные примеры применения рассматриваемой оценки приведены в [3; с. 8–9, 14–20] и [12; с. 16–32].

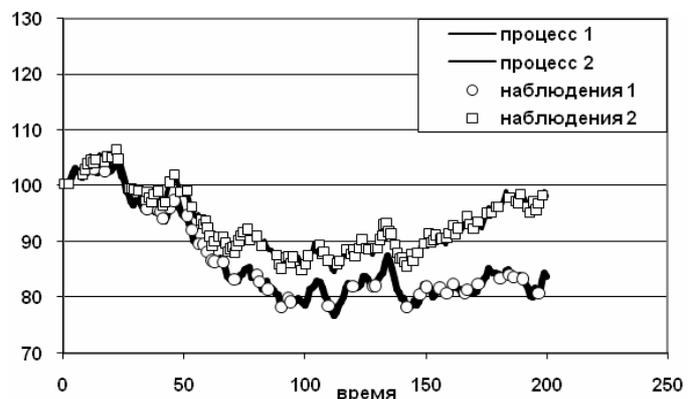


Рис. 1. Наблюдения двух непрерывных случайных процессов в нерегулярные моменты времени (различные для двух процессов)

2. Конструкция оценки ковариационной матрицы в случае, когда пропущены данные

Примером многомерного временного ряда, компоненты которого доступны с различной частотностью (символом \bullet обозначены места, где значение недоступно), может быть ряд

$$x_1 = \begin{pmatrix} 3 \\ 4 \end{pmatrix}, x_2 = \begin{pmatrix} 3 \\ \bullet \end{pmatrix}, x_3 = \begin{pmatrix} 2 \\ 9 \end{pmatrix}, x_4 = \begin{pmatrix} 7 \\ \bullet \end{pmatrix}, x_5 = \begin{pmatrix} -6 \\ 6 \end{pmatrix}, x_6 = \begin{pmatrix} 0 \\ \bullet \end{pmatrix} \dots$$

Для случая, когда исходные временные ряды имеют одинаковую частотность, задача, аналогичная рассматриваемой в данной работе, ставится следующим образом.

Будем обозначать через N множество натуральных чисел, через Z множество целых чисел, через R^n n -мерное евклидово пространство. Рассмотрим последовательность x_t зависящих от параметра случайных векторов. Более точно, пусть (Ω, F, P) – вероятностное пространство, т.е. для каждого подмножества A , входящего в σ -алгебру F , $A \in F$, определена вероятность $P(A)$. Пусть $\Theta \subseteq R^p$ – компактное выпуклое множество. При каждом $t \in Z$ рассматривается функция $x_t : \Omega \times \Theta \rightarrow R^n$, которая для любого $\theta \in \Theta$ является измеримой функцией аргумента $\omega \in \Omega$, т.е. является $(n \times 1)$ случайным вектором. Этот случайный вектор мы будем обозначать иногда как $x_t(\omega, \theta)$, иногда как $x_t(\theta)$, иногда как x_t .

Пусть для некоторого $\tau \in Z, \tau \geq 0$, определена измеримая функция

$$\Phi: R^{n(\tau+1)} \rightarrow R^q.$$

Будем использовать обозначение

$$\rho_t = \Phi(x_t, x_{t-1}, \dots, x_{t-\tau}),$$

где $t \in Z$. Далее для упрощения изложения будем считать, что при любом $\theta \in \Theta$ ($q \times 1$) случайные векторы ρ_t имеют нулевые ожидания:

$$E(\rho_t) = 0, \quad \forall t \in Z.$$

Определим ($q \times 1$) случайный вектор $R_T = \frac{1}{\sqrt{T}} \left(\sum_{t=1}^T \rho_t \right)$ и рассмотрим его ковариационную матрицу S_T . Т.к. $E(\rho_t) = 0$, матрица S_T имеет вид

$$S_T = E \left(\left(\frac{1}{T^{1/2}} \sum_{t=1}^T \rho_t \right) \left(\frac{1}{T^{1/2}} \sum_{t=1}^T \rho_t \right)' \right) \quad (1)$$

Ньюи и Вест в [11] строят оценку

$$\hat{S}_T = \hat{Q}_0 + \sum_{k=1}^m w_{km} (\hat{Q}_k + \hat{Q}'_k), \quad \text{где } \hat{Q}_k = \frac{1}{T} \sum_{t=k+1}^T \rho_t \rho'_{t-k}.$$

При некоторых условиях, в частности, на веса w_{km} (точные формулировки приведены в разделе 5) матрица \hat{S}_T является положительно полуопределённой и

$$\hat{S}_T - S_T \xrightarrow{P} 0 \quad \text{при } T \rightarrow \infty.$$

Отметим, что если существует предел¹ $S = \lim_{T \rightarrow \infty} S_T$ – некоторая ($q \times q$) матрица², то этом случае можно говорить о состоятельности \hat{S}_T при $T \rightarrow \infty$. Если этот предел не существует, то под состоятельностью оценки, следуя, например, [11], мы понимаем $\hat{S}_T - S_T \xrightarrow{P} 0$ при $T \rightarrow \infty$.

3. Конструкция оценки ковариационной матрицы в общем случае

Для последовательности x_t , определённой так же, как и ранее, рассмотрим множество точек (i, t) с целыми координатами, $i = 1, 2, \dots, n, t \in Z$. Пусть M_x – подмножество этого множества.

Обозначим i -ю компоненту случайного вектора x_t как $x_t^{(i)}$. Будем говорить, что случайная величина $x_t^{(i)}$ доступна, если $(i, t) \in M_x$, и что не доступна, если $(i, t) \notin M_x$.

Запишем равенство $\rho_t = \Phi(x_t, x_{t-1}, \dots, x_{t-\tau})$ покомпонентно:

$$\rho_t^{(j)} = \Phi^{(j)} \left(x_t^{(1)}, x_t^{(2)} \dots x_t^{(n)}, x_{t-1}^{(1)}, x_{t-1}^{(2)}, \dots, x_{t-k}^{(i)}, \dots, x_{t-\tau}^{(n)} \right), \quad j = 1, \dots, q,$$

и будем говорить, что функция $\Phi^{(j)}$ постоянна по $(nk + i)$ -й компоненте, $k = 0, 1, \dots, \tau; i = 1, 2, \dots, n$, если для $\forall (x_t, x_{t-1}, \dots, x_{t-\tau}) \in R^{n\tau}$ выполнено равенство:

$$\begin{aligned} & \Phi^{(j)} \left(x_t^{(1)}, x_t^{(2)} \dots x_t^{(n)}, x_{t-1}^{(1)}, x_{t-1}^{(2)}, \dots, x_{t-k}^{(i)}, \dots, x_{t-\tau}^{(n)} \right) = \\ & = \Phi^{(j)} \left(x_t^{(1)}, x_t^{(2)} \dots x_t^{(n)}, x_{t-1}^{(1)}, x_{t-1}^{(2)}, \dots, 0, \dots, x_{t-\tau}^{(n)} \right). \end{aligned}$$

¹Речь, для определённости, идёт о пределе для $(q \times q)$ -матриц, в метрике $\rho(M, L) = \sum_{i,j=1}^q |M_{ij} - L_{ij}|$

²Матрица S является в этом случае симметричной и положительно полуопределённой

Назовём случайную величину $\rho_t^{(j)} = \Phi^{(j)}(x_t^{(1)}, x_t^{(2)} \dots x_t^{(n)}, x_{t-1}^{(1)}, x_{t-1}^{(2)}, \dots, x_{t-k}^{(i)}, \dots, x_{t-\tau}^{(n)})$ доступной, если для данных t и j функция $\Phi^{(j)}(x_t^{(1)}, x_t^{(2)} \dots x_t^{(n)}, x_{t-1}^{(1)}, x_{t-1}^{(2)}, \dots, x_{t-k}^{(i)}, \dots, x_{t-\tau}^{(n)})$ постоянна по всем недоступным случайным величинам среди её аргументов $x_{t-k}^{(i)}, k = 0.. \tau, i = 1..n$. В противном случае назовём случайную величину $\rho_t^{(j)}$ недоступной.

Рассмотрим множество точек $(j, t), j = 1, 2 \dots q, t \in Z$. Пусть его подмножество M_ρ определено таким образом, что элемент (j, t) принадлежит M_ρ тогда и только тогда, когда случайная величина $\rho_t^{(j)}$ является доступной.

При построении оценки мы будем использовать лишь доступные случайные величины $\rho_t^{(j)}$, для которых $t = 1 \dots T$.

Т.к. каждый случайный вектор x_t в $\{x_t\}_{1-T}^T$ является функцией $\omega \in \Omega$ и $\theta \in \Theta$, а каждый случайный вектор ρ_t из $\{\rho_t\}_1^T$ является функцией некоторых случайных векторов из $\{x_t\}_{1-T}^T$, мы можем писать $x_t = x_t(\omega, \theta), \rho_t = \rho_t(\omega, \theta)$.

Определим A_T как $(q \times 1)$ случайный вектор с компонентами

$$A_T^{(j)} = \frac{1}{T^{1/2}} \left(\sum_{\substack{(j,t) \in M_\rho \\ 1 \leq t \leq T}} \rho_t^{(j)} \right), \quad j = 1..q \quad (2)$$

Тогда, если все компоненты всех рассматриваемых векторов ρ_t доступны, случайный вектор A_T совпадает со случайным вектором R_T . Определим ковариационные матрицы случайных векторов A_T :

$$\Sigma_T = E(A_T A_T') \quad (3)$$

(напомним, что $E(A_T) = 0$).

Поскольку случайный вектор A_T является сложной функцией вида $A_T(\{\rho_t(\omega, \theta)\}_1^T)$, матрица Σ_T является функцией θ , т.е. $\Sigma_T = \Sigma_T(\theta)$.

Задача данной работы состоит в построении по доступным компонентам случайных векторов $\{\rho_t\}_1^T$ последовательности положительно полуопределенных случайных матриц $\hat{\Sigma}_T$, таких, что $\hat{\Sigma}_T - \Sigma_T \xrightarrow{P} 0$ при $T \rightarrow \infty$.

В этой работе построена оценка вида

$$\hat{\Sigma}_T = \hat{\Psi}_0 + \sum_{k=1}^m w_{km} (\hat{\Psi}_k + \hat{\Psi}_k'), \quad \hat{\Psi}_k = \frac{1}{T} \sum_{t=k+1}^T \left(\text{diag}(\alpha_t) \rho_t(\hat{\theta}_T) \right) \left(\text{diag}(\alpha_{t-k}) \rho_{t-k}(\hat{\theta}_T) \right)' \quad (4)$$

Здесь $\text{diag}(\alpha_t)$ это диагональная $(q \times q)$ матрица, по диагонали которой стоят компоненты $(q \times 1)$ вектора α_t . Векторы же α_t определены для $t \in N$ как последовательность $(n \times 1)$ векторов, такая что $\alpha_t^{(j)} = 1$, если $(j, t) \in M_\rho$ и $\alpha_t^{(j)} = 0$ в противном случае. Предел суммирования m рассматривается как функция $T : m = m(T)$.

Читатель, интересующийся только первым классом задач, может считать, что $\hat{\theta}_T$ тождественно некоторому значению θ^* , не зависящему от T .

В данной работе доказано, что оценка $\hat{\Sigma}_T$ положительно полуопределена для любого m , при условии, что веса w_{km} для этого m могут быть представлены в виде:

$$w_{kl} = \left(\sum_{j=0}^l \xi_j^2 \right)^{-1} \cdot \sum_{j=k}^l \xi_j \xi_{j-k}, \left(k \in (0..l), \xi_j \in R, \forall j \in (0..l), \sum_{j=0}^l \xi_j^2 > 0 \right)$$

Будем называть данное условие на веса w_{kl} Условием 1.

Далее в работе доказано, что данная оценка является состоятельной оценкой $\Sigma(\theta^*)$, если

1. веса w_{kl} для любых $m \in N, k=1..m$ удовлетворяют $|w_{km}| \leq C$ для некоторого конечного C , а также $\forall k : \lim_{m \rightarrow \infty} w_{km} = 1$,

2. $m = m(T)$ такова, что $\lim_{T \rightarrow \infty} m(T) = +\infty$ и $\lim_{T \rightarrow \infty} m(T)T^{-1/4} = 0$.

Будем называть данное условие на веса w_{km} Условием 2.

К примеру, Условию 1 и Условию 2 одновременно будет удовлетворять набор весов $w_{km} = 1 - \frac{k}{m+1}$ (т.е. $\xi_j = 1$ для $j \in (0..m)$ и $m = 0, 1, 2, \dots$) и $m(T) = [4(T/100)^{2/9}]$.

4. Теоремы о положительной полуопределённости и состоятельности

В [11] доказаны следующие две теоремы.

ТЕОРЕМА NW1. При выполнении Условия 1 на веса w_{km} матрица \hat{S}_T является положительно полуопределённой.

Доказательство этой теоремы представлено в [11] и, главным образом, опирается на результат [8]. См. также [4, с. 128–132]

ТЕОРЕМА NW2. Предположим, что выполнены следующие условия:

(i) При любом $t \in Z$ $\rho_t(\omega, \theta) = \Phi(x_t(\omega, \theta), x_{t-1}(\omega, \theta), \dots, x_{t-r}(\omega, \theta))$

как сложная функция $\Omega \times \Theta \rightarrow R^q$, измерима на Ω при любом $\theta \in \Theta$ и с вероятностью 1 непрерывно дифференцируема по θ в некоторой окрестности B точки θ^* – внутренней точки множества Θ .

(ii) (а) Существует измеримая функция $\Xi(\omega)$, такая что для любого $\theta \in \Theta$, для любого целого t и любого $\omega \in \Omega$ верно что $\sup_{\theta \in B} |\rho_t(\omega, \theta)| < \Xi(\omega)$ и $\sup_{\theta \in B} \left| \frac{\partial}{\partial \theta} \rho_t(\omega, \theta) \right| < \Xi(\omega)$, причём для некоторой константы $D_{\Xi} > 0$ верно $E(\Xi(\omega)^2) < D_{\Xi}$.

(б) Существуют числа $D > 0$, $\delta > 0$ и $r \geq 1$, такие что для любого целого t и любого $i = 1..q$ верно что $E\left(\left|\rho_t^{(i)}(\omega, \theta^*)\right|^{4(r+\delta)}\right) < D$.

(iii) Для любого $\theta \in \Theta$ последовательность $x_t(\theta)$ обладает свойством ϕ -перемешивания с коэффициентами перемешивания $\phi(k)$ размера $x_t(\theta)$, либо обладает свойством $x_t(\theta)$ -перемешивания с коэффициентами перемешивания $x_t(\theta)$ размера $2r/(r-1)$ для некоторого $r > 1$.

(iv) Случайные величины $\hat{\theta}_T : \Omega \rightarrow \Theta$ таковы, что $\sqrt{T}(\hat{\theta}_T - \theta^*)$ сходится по распределению к некоторой случайной величине при $T \rightarrow \infty$.

Тогда при выполнении Условия 2 на веса w_{km}

$$\hat{S}_T \left(\left\{ \rho_t(\hat{\theta}_T) \right\}_1^T \right) - S_T(\theta^*) \xrightarrow{P} 0 \text{ при } T \rightarrow \infty \quad (5)$$

В настоящей работе сравниваются обобщения теорем NW1 и NW2 для случая временных рядов различных частотностей.

Для элементов ковариационной матрицы Σ_T вектора A_T в соответствии с формулами (2) и (3) имеем

$$\Sigma_T^{(i,j)} = E \left(\left(\frac{1}{T^{1/2}} \sum_{\substack{(j,t) \in M_\rho \\ 1 \leq t \leq T}} \rho_t^{(i)} \right) \left(\frac{1}{T^{1/2}} \sum_{\substack{(j,t) \in M_\rho \\ 1 \leq t \leq T}} \rho_t^{(j)} \right)' \right), \quad i = 1..q, \quad j = 1..q. \quad (6)$$

Пусть оценка $\hat{\Sigma}_T$ построена по формуле (4).

ТЕОРЕМА 1. При выполнении Условия 1 на веса w_{km} матрица $\hat{\Sigma}_T$ является положительно полуопределённой.

Доказательство.

Определим $(q \times 1)$ случайные векторы $\zeta_t = \text{diag}(\alpha_t) \rho_t$, но тогда $\hat{\Sigma}_T = \hat{\Psi}_0 + \sum_{k=1}^{m(T)} w_{km} (\hat{\Psi}_k + \hat{\Psi}'_k)$, $\hat{\Psi}_k = \frac{1}{T} \sum_{t=1+k}^T \zeta_t \zeta'_{t-k}$, т.е. оценка $\hat{\Sigma}_T$ это оценка \hat{S}_T , в которой взят ряд ζ_t вместо ряда ρ_t . Из условия $E(\rho_t) = 0$ следует $E(\zeta_t) = 0$. Положительная полуопределённость матрицы \hat{S}_T следует из теоремы NW1.

Теорема 1 доказана.

ТЕОРЕМА 2. Предположим, что выполнены следующие условия:

(i) При любом $(j, t) \in M_\rho$

$$\rho_t^{(j)}(\omega, \theta) = \Phi^{(j)}(x_t(\omega, \theta), x_{t-1}(\omega, \theta), \dots, x_{t-\tau}(\omega, \theta))$$

как сложная функция $\Omega \times \Theta \rightarrow R^q$, измерима на Ω при любом $\theta \in \Theta$ и с вероятностью 1 непрерывно дифференцируема по θ в некоторой окрестности B точки θ^* – внутренней точки Θ .

(ii) (a) Существует измеримая функция $\Xi(\omega)$, такая что для любого $\theta \in \Theta$, для любого целого t и любого $\omega \in \Omega$ верно что $\sup_{\theta \in B} |\rho_t(\omega, \theta)| < \Xi(\omega)$ и $\sup_{\theta \in B} \left| \frac{\partial}{\partial \theta} \rho_t \right| < \Xi(\omega)$, причём для некоторой константы D_Ξ выполнено $E(\Xi(\omega)^2) < D_\Xi$.

(б) Существуют числа $D > 0$, $\delta > 0$ и $r > 1$, такие что для любого натурального t и любого $i = 1..q$ таких что $(i, t) \in M_\rho$ верно $E \left(\left| \rho_t^{(i)}(\omega, \theta^*) \right|^{4(r+\delta)} \right) < D$.

(iii) Для любого $\theta \in \Theta$ последовательность $x_t(\theta)$ обладает свойством ϕ -перемешивания с коэффициентами перемешивания $\phi(k)$ размера $x_t(\theta)$, либо обладает свойством $x_t(\theta)$ -перемешивания с коэффициентами перемешивания $x_t(\theta)$ размера $2r/(r-1)$ для некоторого $r > 1$.

(iv) Случайная величина $\hat{\theta}_T : \Omega \rightarrow \Theta$ такова, что $\sqrt{T}(\hat{\theta}_T - \theta^*)$ сходится по распределению к некоторой случайной величине при $T \rightarrow \infty$.

Тогда при выполнении Условия 2 на веса w_{km}

$$\hat{\Sigma}_T \left(\left\{ \rho_t(\hat{\theta}_T) \right\}_1^T \right) - \Sigma_T(\theta^*) \xrightarrow{P} 0 \quad \text{при } T \rightarrow \infty \quad (7)$$

Доказательство теоремы 2.

Как и в доказательстве теоремы 1 определим $(q \times 1)$ случайные векторы $\zeta_t = \text{diag}(\alpha_t) \rho_t$.

Случайные векторы ρ_t получены из случайных векторов x_t посредством измеримого преобразования $\rho_t = \Phi(x_t, x_{t-1}, \dots, x_{t-\tau})$, поэтому по теореме П5 из [3], для ρ_t верно, что либо коэф-

коэффициенты перемешивания $\phi(k)$ имеют размер $x_t(\theta)$, либо коэффициенты перемешивания $x_t(\theta)$ имеют размер $2r/(r-1)$ (т.к. это верно и для x_t).

Для последовательности случайных векторов $\zeta_t = \text{diag}(\alpha_t)\rho_t$ верно что либо коэффициент перемешивания $\phi(k)$ имеет размер $2r/(2r-1)$, либо коэффициент перемешивания $x_t(\theta)$ имеет размер $2r/(r-1)$ (т.к. это верно для ρ_t , а умножение на вектор, зависящий от t , – измеримое преобразование).

Заметим, что элемент $\Sigma_T^{(i,j)}$ может быть представлен в виде

$$\Sigma_T^{(i,j)} = E \left(\left(\frac{1}{T^{1/2}} \sum_{t=1}^T \alpha_t^{(i)} \rho_t^{(i)} \right) \left(\frac{1}{T^{1/2}} \sum_{t=1}^T \alpha_t^{(j)} \rho_t^{(j)} \right) \right) = E \left(\left(\frac{1}{T^{1/2}} \sum_{t=1}^T \zeta_t^{(i)} \right) \left(\frac{1}{T^{1/2}} \sum_{t=1}^T \zeta_t^{(j)} \right) \right),$$

а $\hat{\Sigma}_T$ в виде

$$\hat{\Sigma}_T = \frac{1}{T} \sum_{t=1}^T \zeta_t \zeta_t' + \sum_{k=1}^{m(T)} w_{km} \left(\frac{1}{T} \sum_{t=k+1}^T \zeta_t \zeta_{t-k}' + \frac{1}{T} \sum_{t=k+1}^T \zeta_{t-k} \zeta_t' \right).$$

Последовательность случайных векторов $\zeta_t = \text{diag}(\alpha_t)\rho_t$ удовлетворяет всем условиям теоремы NW2.

Действительно,

(i) $\zeta_t(\omega, \theta) = \text{diag}(\alpha_t)\rho_t(\omega, \theta)$, а $\rho_t(\omega, \theta) = \Phi(x_t(\omega, \theta), x_{t-1}(\omega, \theta), \dots, x_{t-t}(\omega, \theta))$, измерима на Ω при любом $\theta \in \Theta$ и непрерывно дифференцируема по θ при любом $\omega \in \Omega$ в некоторой окрестности B точки θ^* с вероятностью 1

(ii) т.к. для $\rho_t(\omega, \theta)$ верно $\forall \omega \in \Omega: \sup_{\theta \in B} |\rho_t(\omega, \theta)| < \Xi(\omega), \sup_{\theta \in B} \left| \frac{\partial}{\partial \theta} \rho_t \right| < \Xi(\omega)$, то и

$\forall \omega \in \Omega: \sup_{\theta \in B} |\zeta_t(\omega, \theta)| < \Xi(\omega), \sup_{\theta \in B} \left| \frac{\partial}{\partial \theta} \zeta_t \right| < \Xi(\omega)$, где $E(\Xi(\omega)^2) < D_{\Xi}$ и $E\left(|\zeta_t^{(i)}(\omega, \theta)|^{4(r+\delta)}\right) < D$ для некоторых констант D_{Ξ} и D .

(iii) выше доказано, что коэффициенты перемешивания для последовательности случайных векторов ζ_t имеют тот же размер, что и для последовательности x_t , то есть либо $\phi(k)$ имеет размер $2r/(2r-1)$, либо $\alpha(k)$ имеет размер $2r/(r-1)$.

Выполнение условия (iv) теоремы NW2 очевидно.

Итак, применяя теорему NW2 для последовательности случайных векторов $\zeta_t = \text{diag}(\alpha_t)\rho_t$,

мы имеем $\hat{\Sigma}_T - \Sigma_T \xrightarrow{P} 0$ при $T \rightarrow \infty$.

Теорема 2 доказана.

5. Заключение

В работе предложена оценка ковариационной матрицы для временных рядов различных частотностей и доказаны теоремы о свойствах этой оценки: положительной полуопределённости и состоятельности.

Различные результаты в математической статистике опираются на оценки ковариационной матрицы. Поэтому обладающая хорошими свойствами оценка ковариационной матрицы для рядов различных частотностей может иметь серьёзное практическое значение, расширяя применимость известных результатов на этот случай.

Литература

1. Биллингсли, П. Сходимость вероятностных мер / П. Биллингсли. – М.: Наука, 1977. – 352 с.

2. Ибрагимов, А.И. Независимые и стационарно связанные величины / А.И. Ибрагимов, Ю.В. Линник. – М.: Наука, 1965. – 524 с.
3. Панов, Е.В. Состоятельная оценка ковариационной матрицы в случае временных рядов различной частотности / Е.В. Панов // WP2/2005/05. – М.: ГУ-ВШЭ, 2005 (http://new.hse.ru/sites/infospace/podrazd/uvp/id/preprints/DocLib/WP2_2005_05.pdf).
4. Шведов, А.С. Математические основы и оценка параметров эконометрических моделей состояние-наблюдение / А.С. Шведов. – М.: ГУ-ВШЭ, 2005. – 203 с.
5. Andrews, D.W.K. Heteroskedasticity and Autocorrelation Consistent Covariance Matrix Estimation / D.W.K. Andrews // *Econometrica*. – 1991. – V. 59. – P. 817–858.
6. Basak, G.K. Assessing Risk in Sample Minimum Risk Portfolios / G.K. Basak, R. Jagannatan, T. Ma // NBER Working Paper 10447, April 2004.
7. Den Haan, W.J. Robust Covariance Matrix Estimation with Data-Dependent VAR Prewhitening Order / W.J. Den Haan, A. Levin // Technical working paper 255, National Bureau of Economic Research, 2000.
8. McLeod, I.A. Nonnegative Definiteness of the Sample Autocovariance Function / I.A. McLeod, C. Jimenez // *American Statistician*. – 1984. – V. 38. – P. 297–298.
9. Ledoit, O. Honey, I Shrunk the Sample Covariance Matrix / O. Ledoit, M. Wolf // Economics Working Paper. Universitat Pompeu Fabra. Department of Economics and Business. June 2003.
10. Litterman, R. Estimating Covariance Matrices / R. Litterman, K. Winkelmann // Goldman Sachs Risk Management Series. January, 1998.
11. Newey, W.K. A Simple, Positive Semi-Definite, Heteroskedasticity and Autocorrelation Consistent Covariance Matrix / W.K. Newey, K.D. West // *Econometrica*. – 1987. – V. 55, № 3. – P. 703–708.
12. Panov, E.V. Asymptotic Covariance Matrix Estimators for Time Series of Different Frequencies: Numerical Comparison / E.V. Panov, A.S. Shvedov // The Proceedings from the 27th International Symposium on Forecasting, International Institute of Forecasters, New York, June 24–27, 2007 (<http://forecasters.org/submissions/ISF2007PanovEvgeny.pdf>).

Поступила в редакцию 19 декабря 2007 г.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ОДНОМЕРНОЙ МНОГОЧАСТИЧНОЙ СИСТЕМЫ С N-СТУПЕНЧАТЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Н.Н. Гинчицкий, И.И. Клебанов

Методом Вертхейма получено точное аналитическое решение интегрального уравнения Перкуса–Йевики для одномерной системы частиц с n -ступенчатым потенциалом парного взаимодействия. На основании данного решения построено уравнение состояния одномерной системы частиц. Показано, что развитый метод позволяет строить аппроксимационные решения уравнения Перкуса–Йевики для любого непрерывного потенциала парного взаимодействия частиц.

В работе [1] было получено точное аналитическое решение уравнения Перкуса–Йевики для одномерной системы частиц с одноступенчатым потенциалом отталкивания («коллапсирующие» твердые сферы). В настоящей статье мы обобщаем полученные результаты на случай n -ступенчатого потенциала парного взаимодействия частиц, содержащего как области притяжения, так и области отталкивания. Потенциалы такого вида находят широкое применение при моделировании фазовых переходов типа «жидкость–жидкость» в коллоидных системах (в основном изучается двухступенчатый потенциал) (см., например, [2] и цитируемую там литературу). Ясно, что аналитическое решение уравнения Перкуса–Йевики для произвольного числа ступеней позволяет не только рассчитывать термодинамические характеристики конкретных систем, но и дает общий метод построения приближенных решений для непрерывных потенциалов взаимодействия.

Следуя обозначениям работы [3], рассмотрим одномерное уравнение Перкуса–Йевики:

$$\tau(x) = 1 - \rho \int_{-\infty}^{\infty} \tau(x')f(x')dx' + \rho \int_{-\infty}^{\infty} \tau(x')f(x')\tau(x-x')e(x-x')dx' \quad (1)$$

Парная корреляционная функция $g(x)$ и прямая корреляционная функция $C(x)$ связаны с $\tau(x)$ следующим образом

$$g(x) = \tau(x)e(x), \quad C(x) = \tau(x)f(x), \quad (2)$$

где $e(x) = e^{-\beta V(x)}$, $f(x) = e(x) - 1$, $\beta = 1/kT$, ρ – плотность частиц, $V(x)$ – потенциал парного взаимодействия.

Рассмотрим далее n -ступенчатый потенциал вида:

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & x < l, \\ V_1, & l < x < l + a_1, \\ V_2, & l + a_1 < x < l + a_2, \\ V_3, & l + a_2 < x < l + a_3, \\ \dots & \dots\dots\dots \\ V_n, & l + a_{n-1} < x < l + a_n, \\ 0, & x > a_n. \end{cases} \quad (3)$$

После одностороннего преобразования Лапласа уравнения (1) получим аналогично [3]

$$F(s) + G(s) = \frac{1 + \rho K}{s} - \rho [F(s) + F(-s)]G(s) - \rho Y(s) + \rho Y(-s), \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned}
 F(s) &= \int_0^l \tau(x)e^{-sx} dx + \sum_{p=0}^{k-1} \varepsilon''_{p+1} \int_{\delta_p}^{\delta_{p+1}} \tau(x)e^{-sx} dx, \\
 G(s) &= \sum_{p=0}^{k-1} \varepsilon'_{p+1} \int_{\delta_p}^{\delta_{p+1}} \tau(x)e^{-sx} dx + \int_{l+a_k}^{\infty} \tau(x)e^{-sx} dx, \\
 Y(s) &= \int_0^{a_1} y_1(x)e^{-sx} dx + \int_{a_1}^{a_2} y_2(x)e^{-sx} dx + \dots + \int_{a_{k-1}}^{a_k} y_k(x)e^{-sx} dx, \\
 y_i(x) &= \varepsilon'_i \varepsilon''_i \int_{l+x}^{l+a_i} \tau(x')\tau(x-x') dx', \quad i=1,2,\dots,k. \\
 K &= 2 \int_0^l \tau(x) dx + 2 \sum_{p=0}^{k-1} \varepsilon''_{p+1} \int_{\delta_p}^{\delta_{p+1}} \tau(x) dx, \\
 \varepsilon'_p &= e^{-\beta V_p}, \varepsilon''_p = 1 - \varepsilon'_p, \delta_0 \equiv l, \delta_i \equiv l + a_i, i=1,2,\dots,k.
 \end{aligned} \tag{5}$$

Выражая $G(s)$ из (4) и полагая $Q^2 = 1 + \rho K$, получим:

$$G(s) = \frac{Q^2/s - F(s) - \rho Y(s) + \rho Y(-s)}{1 + \rho F(s) + \rho F(-s)}. \tag{6}$$

Следуя методу Вертхейма [3], введем функцию:

$$H(s) = s^2 G(s) \left[\frac{Q^2}{s} + F(-s) - \rho Y(s) + \rho Y(-s) \right] - s^2 [Y(s) + Y(-s)]. \tag{7}$$

Из (6) и (7) получим

$$G(s) + F(s) = \frac{Q^2}{s} - 2\rho Y(s) - \rho G(s)F(s) - \frac{\rho}{s^2} H(s) + \frac{\rho Q^2}{s} G(s) - \rho^2 G(s)Y(s) + \rho^2 G(s)Y(-s). \tag{8}$$

Асимптотическое разложение $H(s)$ показывает, что $H(s) = \text{const}$ согласно теореме Лиувилля. Тогда, раскладывая в ряд по s все функции (5) с учетом (7), получим

$$H = Q^2. \tag{9}$$

Произведя обратное преобразование Лапласа от (8), получим

$$\tau(x) = C_0 + C_1 x,$$

где коэффициенты C_0 и C_1 находятся из системы уравнений

$$\begin{cases} C_0 = (1 + \rho K) \left(1 + \rho \sum_{p=0}^{k-1} \varepsilon'_{p+1} f_0^{(p)} \right) \\ C_1 = -\rho(1 + \rho K), \end{cases} \tag{10}$$

где

$$f_0^{(p)} = \int_{\delta_p}^{\delta_{p+1}} \tau(x) dx.$$

Используя общую форму уравнения состояния для жидкости или газа [4]

$$P = \rho kT - \frac{\rho^2}{6} \int dr r \left(\frac{dV(r)}{dr} \right) g(r), \tag{11}$$

запишем уравнение состояния системы с n -ступенчатым потенциалом парного взаимодействия

$$P = \rho kT + \frac{\rho^2 kT}{3} \left[\varepsilon''_k \delta_k \tau(\delta_k) + \sum_{p=0}^{k-1} (\varepsilon'_{p+1} - \varepsilon'_p) \delta_p \tau(\delta_p) \right], \varepsilon'_0 \equiv 0. \tag{12}$$

Численный анализ уравнения состояния (12) показывает, что изотермы одномерной системы с n -ступенчатым короткодействующим потенциалом взаимодействия не содержит петли Ван-дер-Ваальса, что соответствует фундаментальной теореме статистической механики [4].

Полученное решение дает возможность строить приближенные решения уравнения Перкуса–Йефика для любого непрерывного потенциала взаимодействия частиц путем его аппроксимации n -ступенчатым потенциалом. Число ступеней выбирается исходя из требуемой степени точности. Приведем в качестве примера (см. рис. 1) изотермы одномерной системы частиц Леннарда–Джонса построенные на основании (12) путем аппроксимации потенциала

$$V(x) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{x} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{x} \right)^6 \right], \quad (13)$$

n -ступенчатым потенциалом.

На рис. 2 точками показана изотерма, соответствующая 5-ступенчатому потенциалу при температуре $T = 200$ (в условных единицах). Для сравнения сплошной линией изображена та же изотерма, рассчитанная аналитически на основе вычисления статсуммы методом перевала [5]. Полученные результаты допускают обобщение на случай трехмерной системы.

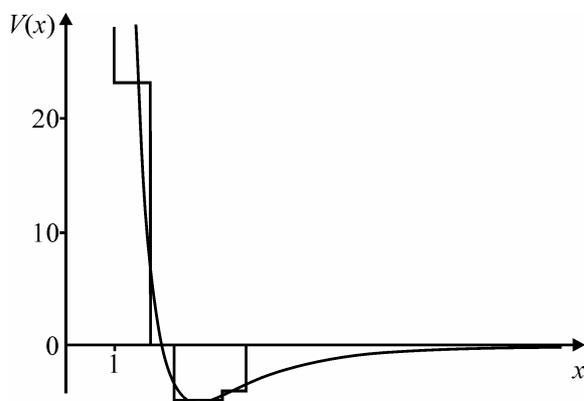


Рис. 1. Аппроксимация потенциала Леннарда–Джонса 5-ступенчатым потенциалом

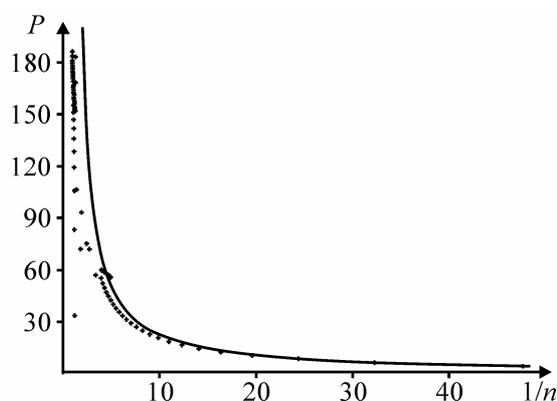


Рис. 2. Изотермы, соответствующие 5-ступенчатому потенциалу, $T = 200$

Литература

1. Клебанов, И.И. Уравнение состояния одномерной системы «коллапсирующих» твердых сфер / И.И. Клебанов, П.И. Грицай, Н.Н. Гинчицкий // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2006. – вып. 7. – №7 (62). – С. 99–103.
2. Malescio, G. Stanley Liquid-liquid transition for an attractive isotropic potential with wide repulsive range / G. Malescio, G. Franzese, A. Skibinsky *et al.* //cond-mat/0412159
3. Wertheim, M.S. / M.S. Wertheim // J. of Math. Phys. – 1964 – V. 5. – P. 643.
4. Балеску, Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика / Р. Балеску. – М.: Мир, 1978. – Т. 1. – 405 с.
5. Квасников, И.А. Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем / И.А. Квасников. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 800 с.

Поступила в редакцию 11 февраля 2008 г.

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ МОНООКСИДА НИКЕЛЯ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

В.Е. Гладков, В.М. Березин, Е.А. Кучумов

Проведен анализ результатов спектроскопии диффузионного отражения и дифференциального сканирующего калориметрического анализа образцов NiO в нанокристаллическом состоянии. Образцы получены прокаливанием продуктов термоллиза NiCO₃ в температурном интервале (380 °C ≤ t ≤ 800 °C). По результатам исследования дано заключение о состоянии тонкой структуры поверхности и кристаллической решетки наночастиц NiO в зависимости от их дисперсности.

1. Введение

Монооксид никеля в нанокристаллическом состоянии для лабораторных и промышленных целей синтезируют в процессе термоллиза различных солей никеля. При этом дисперсность порошков, структурное состояние и стехиометрический состав нанокристаллов зависит от температуры прокаливания продуктов термоллиза и состава окружающей среды. Наиболее воспроизводимые результаты получаются при термоллизе NiCO₃. Исследование стехиометрического состава показали несостоятельность представлений о равномерном распределении катионных вакансий по объему нанокристаллов NiO_(1+γ). В [1] отмечено, что величина отношения между количеством сверхстехиометрического кислорода на поверхности и в объеме наночастиц NiO_(1+γ) изменяется на два порядка при их переходе в крупнокристаллическое состояние. Образование ярко выраженной нестехиометрии поверхностного слоя в [1, 2] рассматривается как результат коллективного взаимодействия хемосорбированного кислорода со всем объемом кристаллической решетки наночастиц NiO. При таком предположении количество сверхстехиометрического кислорода хемосорбированного на поверхности нанокристаллов должно определяться положением уровня Ферми. Экспериментальная проверка в [1–4] не подтвердила данного предположения, а, следовательно, и состоятельности предлагаемой в [1, 2] модели поверхностного слоя нанокристаллов NiO при их формировании и росте.

Отмеченное противоречие между экспериментальными результатами и теоретическими представлениями может быть связано со следующими обстоятельствами. Положение уровня Ферми играет роль только при коллективных взаимодействиях [3, 7], но не имеет определяющей роли в случае локальных эффектов. Формирование структуры поверхности нанокристаллов с неравновесной формой огранки представляет самостоятельный процесс, хотя и непосредственно связанный с их ростом. Условия формирования нанокристаллов при различных температурах прокаливания продуктов термоллиза NiCO₃ изучены недостаточно полно. Экспериментальных результатов позволяющих оценить структурное состояние поверхности и объема нанокристаллов также недостаточно.

Задача настоящей работы – исследование особенностей спектров диффузного отражения и физической природы тепловых эффектов при термическом анализе нанопорошков с целью установления особенностей структурного состояния поверхности и объема нанокристаллов NiO в зависимости от их дисперсности.

2. Объекты и методы исследования

Объектом исследования были нанопорошки NiO полученные прокаливанием продуктов термоллиза NiCO₃ в интервале температур (380 °C ≤ t ≤ 800 °C). Выбор методов исследования для достижения поставленной цели работы обоснован следующими утвердившимися положениями.

Метод спектроскопии диффузного отражения дает возможность определения «цвета» образцов, который зависит от стехиометрического состава их поверхности. Это позволяет в процессе сопоставления спектров от образцов, близких к стехиометрическому составу с таковыми для об-

разцов различной дисперсности провести качественную либо количественную оценку стехиометрического состава.

Для термического анализа нанопорошков NiO был выбран метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). При обработке экспериментальных результатов ДСК количественных расчетов величины теплоемкости не проводили. Влияние дисперсности на температуру фазовых переходов и других энергетических эффектов, связанных с превращениями в структуре образцов при нагревании и охлаждении, оценивали по особенностям в ходе зависимости компенсирующего теплового потока $\left(\frac{dq}{dt}\right)$ от температуры измерения и его производной $\left(\frac{d^2q}{dt^2}\right)$ при

соответствующей температуре. Вид зависимости $\left(\frac{d^2q}{dt^2}\right)$ от температуры измерения находили

методом численного дифференцирования. Величина производной $\left(\frac{d^2q}{dt^2}\right)$ пропорциональна величине теплоемкости, а их зависимости от температуры качественно согласуются.

3. Обсуждение результатов.

Образцы нанопорошков NiO полученные в интервале температур прокаливания ($380\text{ }^\circ\text{C} \leq t \leq 700\text{ }^\circ\text{C}$) характеризуются черным цветом. При этом основной уровень поглощения $\sim 95\%$ (рис. 1) не зависит от дисперсности порошков, полученных интервале температур $380\text{ }^\circ\text{C} \leq t \leq 580\text{ }^\circ\text{C}$. С повышением температуры прокаливания до $t \leq 700\text{ }^\circ\text{C}$ уровень поглощения хотя и снижается, но остается достаточно высоким $\sim 80\%$. Структура спектров характерная для NiO начинает появляться только от образцов прокаленных при температурах $t \geq 700\text{ }^\circ\text{C}$. Спектр от образцов прока-

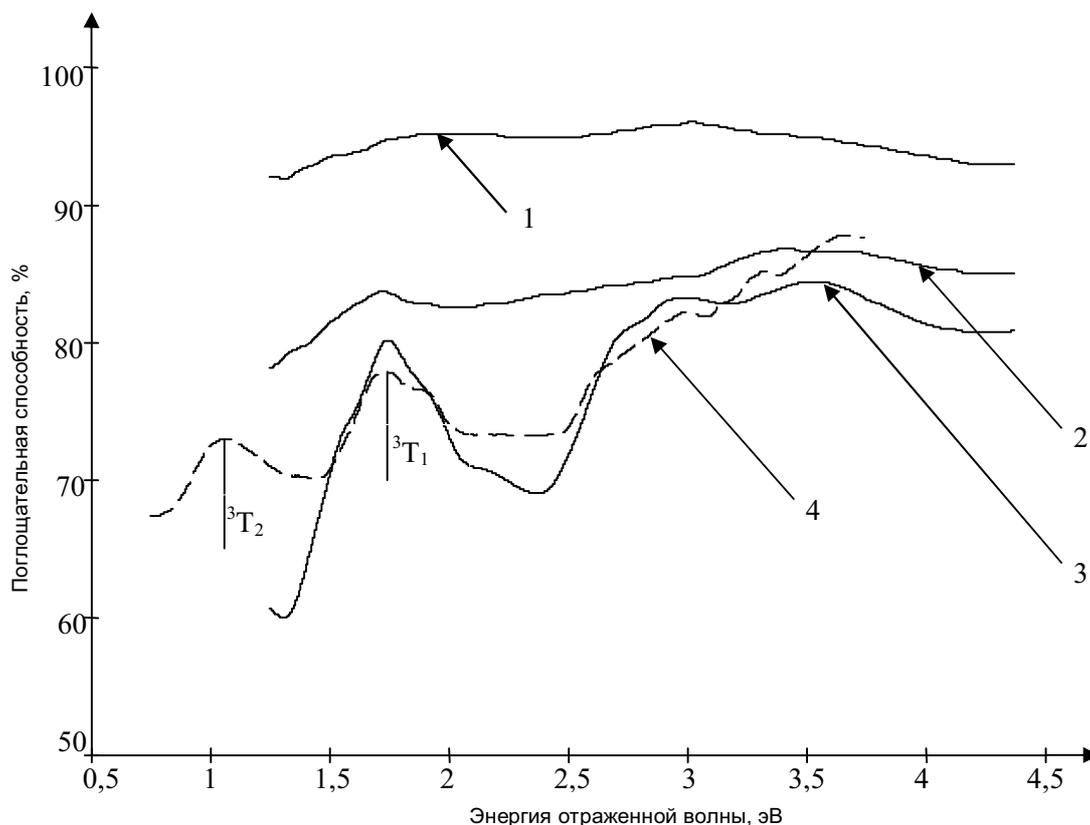


Рис. 1. Спектры диффузного отражения от нанопорошков NiO, полученных при температурах прокаливания: 1 – 580 °С; 2 – 680 °С; 3 – 730 °С; 4 – от образца NiO, прокаленного при 950 °С в течение 60 часов

ленных при температуре $t \sim 950\text{ }^\circ\text{C}$ в течении ≥ 60 часов в воздушной атмосфере находится в хорошем качественном и количественном соответствии с литературными данными. Тонкая

структура максимумов отражения (рис. 1) связана с переходом основного состояния 3A_2 в возбужденные 3T_1 и 3T_2 при расщеплении терма 3^3F под действием кристаллического поля.

При дифференциальной сканирующей калориметрии образцов порошков NiO независимо от их дисперсности в ходе зависимости (dq/dt) от температуры измерения в интервале температур ($20\text{ }^\circ\text{C} \leq t \leq 100\text{ }^\circ\text{C}$) наблюдали слабые энергетические эффекты (рис. 2). Четкой зависимости между величиной интенсивности энергетических эффектов («скачков») и температурного интервала их появления от исходной дисперсности не установлено. Появление «скачков» не связано с систематической, либо случайной погрешностью в ходе проведения анализа (ДСК). Их появление наблюдали только при анализе нанопорошков NiO.

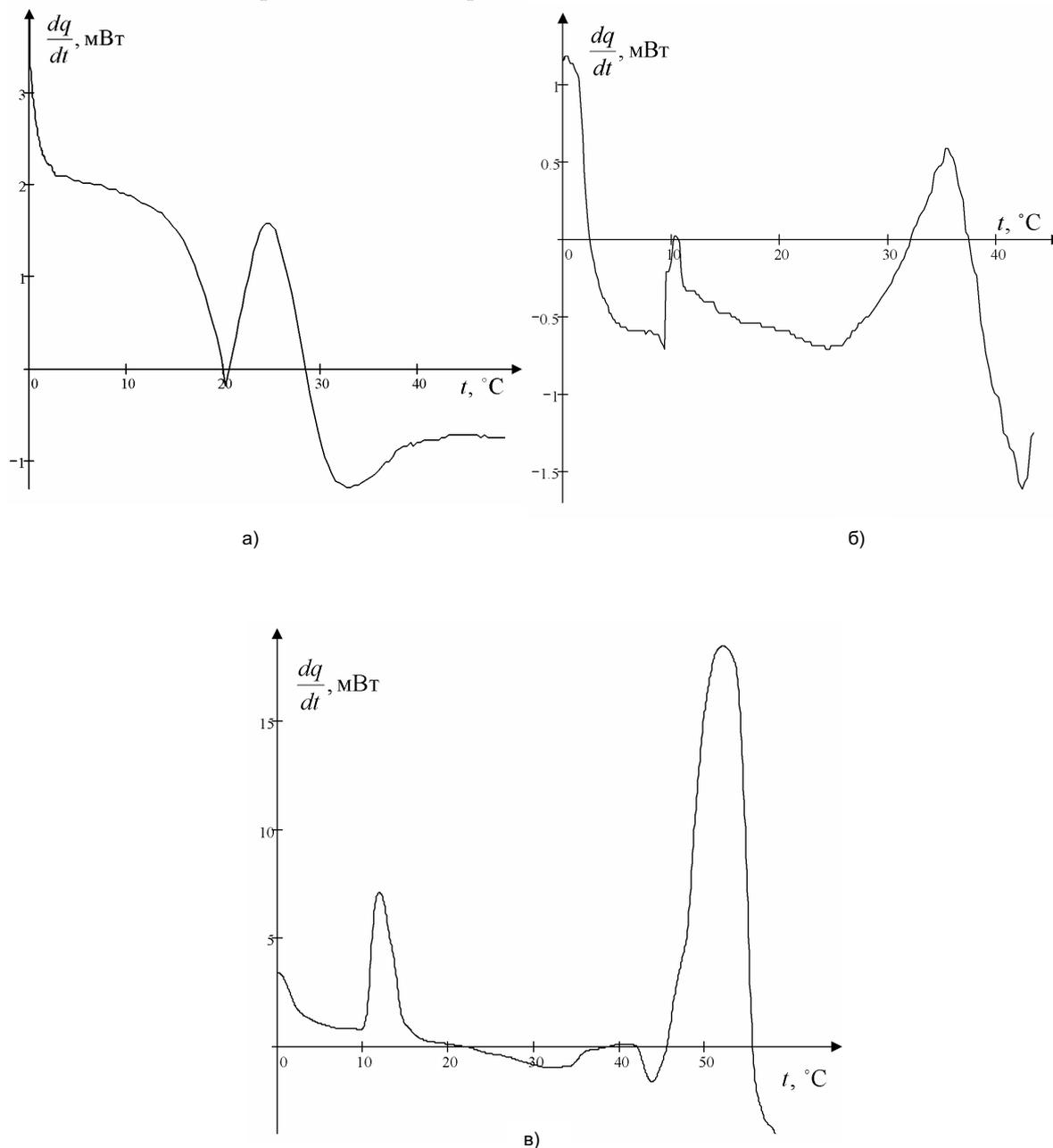


Рис. 2. Фрагменты температурной зависимости компенсирующего теплового потока от температуры измерения для образцов, полученных при температуре прокаливания: а) 400 $^\circ\text{C}$; б) 600 $^\circ\text{C}$; в) 800 $^\circ\text{C}$

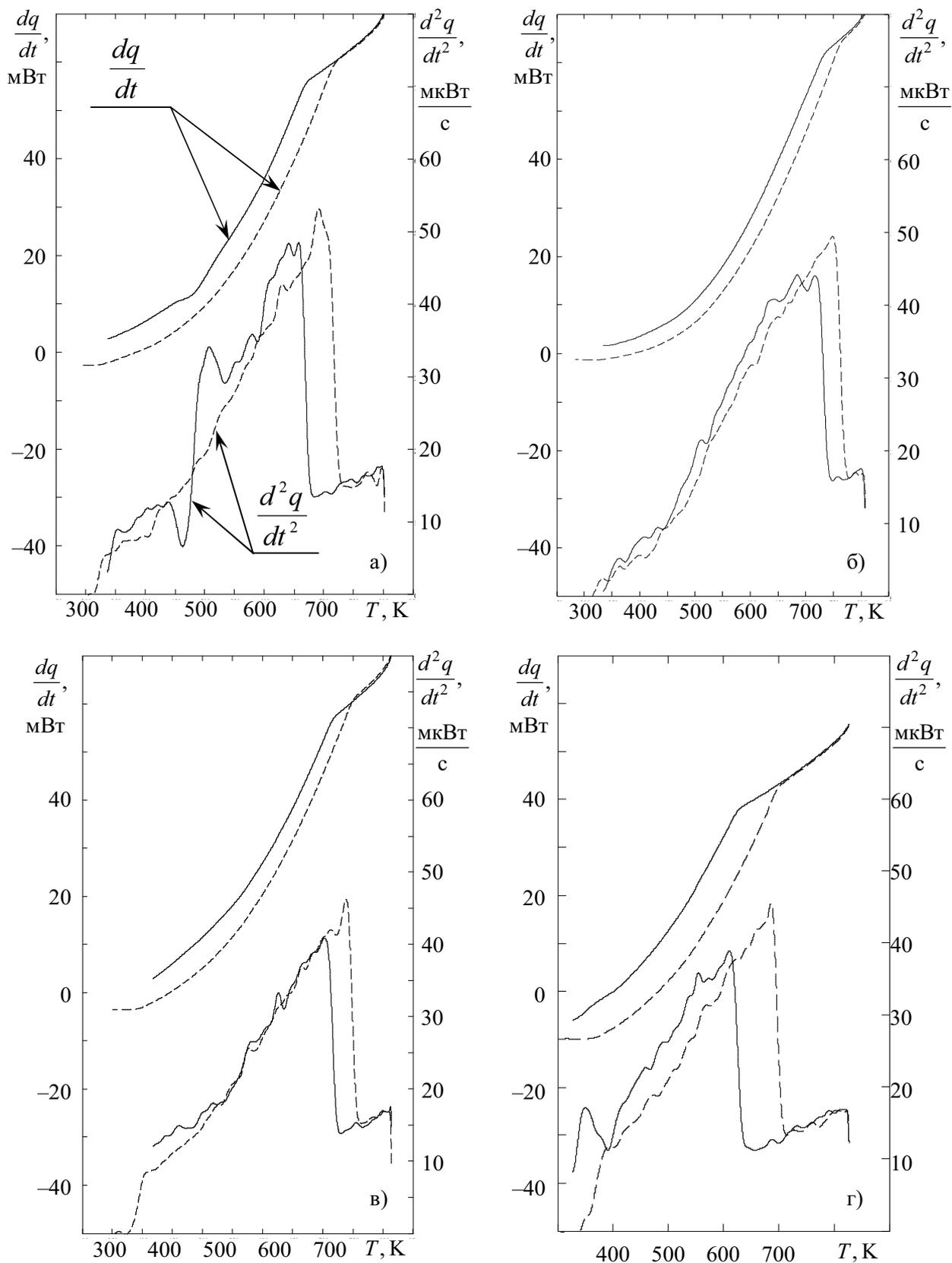


Рис. 3. Температурные зависимости компенсирующего теплового потока и его производной от температуры измерения для образцов нанопорошков NiO, полученных при температуре прокаливании: а) 400 °С; б) 600 °С; в) 700 °С; г) 800 °С. Сплошные линии при нагреве, пунктирные при охлаждении

Вид зависимостей $\left(\frac{dq}{dt}\right)$ и $\left(\frac{d^2q}{dt^2}\right)$, в интервале температур измерения $100\text{ }^\circ\text{C} \leq t \leq 600\text{ }^\circ\text{C}$

при непрерывном нагреве и охлаждении образцов, полученных в интервале температур прокаливания ($600\text{ }^\circ\text{C} \leq t \leq 800\text{ }^\circ\text{C}$), качественно одинаков и характеризуется температурным гистерезисом в появлении интенсивного скачка $\left(\frac{d^2q}{dt^2}\right)$ (рис. 3). Количественные различия наблюдаются

только в зависимости ширины петли гистерезиса и температуры появления «скачка» от исходной дисперсности нанопорошков. Ширина петли гистерезиса с увеличением температуры прокаливания ($600\text{ }^\circ\text{C} \leq t \leq 800\text{ }^\circ\text{C}$) возрастает в пределах $30\text{ }^\circ\text{C} \leq \Delta t \leq 50\text{ }^\circ\text{C}$. Температура появления

«скачка» $\left(\frac{d^2q}{dt^2}\right)$ с увеличением температуры прокаливания образцов в интервале $600\text{ }^\circ\text{C} \leq t \leq 800\text{ }^\circ\text{C}$ уменьшается в пределах $460\text{ }^\circ\text{C} \leq t \leq 350\text{ }^\circ\text{C}$. Зависимости интенсивности «скачков» $\left(\frac{d^2q}{dt^2}\right)$ от исходной дисперсности не установлено.

Для образцов полученных при температурах прокаливания $380\text{ }^\circ\text{C} \leq t \leq 430\text{ }^\circ\text{C}$ вид зависимостей $\left(\frac{dq}{dt}\right)$ и $\left(\frac{d^2q}{dt^2}\right)$ от температуры измерения при нагреве и охлаждении существенно различен.

Основная причина такого различия (рис. 3а) объясняется следующим. Образцы полученные при температурах прокаливания $380\text{ }^\circ\text{C} \leq t \leq 430\text{ }^\circ\text{C}$ рентгеноаморфны. Дифракционные максимумы отвечающие NiO обнаруживали только при анализе образцов прокаленных при $t \leq 430\text{ }^\circ\text{C}$. Следовательно в ходе анализа (ДСК) повышение температуры измерения выше температуры прокаливания привело к необратимым изменениям в структуре состояния поверхности и

объеме наночастиц. Поэтому ход зависимости $\left(\frac{d^2q}{dt^2}\right)$ при охлаждении образцов (см. рис. 3а) соответствует виду зависимости для образца полученного при температуре прокаливания $t = 600\text{ }^\circ\text{C}$

(рис. 3б). Следовательно, особенности в ходе зависимостей $\left(\frac{dq}{dt}\right)$ и $\left(\frac{d^2q}{dt^2}\right)$ наблюдаемые до

температуры измерения $t \leq 400\text{ }^\circ\text{C}$ не связаны с ростом нанокристаллов, а соответствуют энергетическим изменениям в структуре рентгеноаморфного продукта, сформировавшейся при температуре прокаливания $380\text{ }^\circ\text{C} \leq t \leq 430\text{ }^\circ\text{C}$.

Сопоставление зависимостей $\left(\frac{dq}{dt}\right)$ и $\left(\frac{d^2q}{dt^2}\right)$ в интервале температур измерения $t \leq 450\text{ }^\circ\text{C}$

(см. рис. 3 а, б, в, г) при нагреве и охлаждении показывает их качественное соответствие. Количественные различия связаны только с различной величиной энергетических эффектов характерных для аморфной фазы. При этом их присутствие устанавливается как при нагреве так и при охлаждении образцов вне зависимости от их исходной температуры прокаливания. Это позволяет предположить, что присутствие энергетических эффектов характерных для аморфной фазы связано не только с ее сохранением в процессе роста нанокристаллов в интервале температур прокаливания $400\text{ }^\circ\text{C} \leq t \leq 800\text{ }^\circ\text{C}$, но и с ее образованием при взаимодействии поверхности с окружающей средой при $t \leq 400\text{ }^\circ\text{C}$.

4. Заключение

Согласно утвердившихся в справочной литературе данных [10] в ходе температурной зависимости теплоемкости NiO два «скачка». Температура первого соответствует точке Нееля ($t_N \sim 250\text{ }^\circ\text{C}$) (фазовый переход второго рода). Данных о физической природе второго скачка ($t \sim 300\text{ }^\circ\text{C}$) в доступной периодической литературе не установлено. При переходе в нанокристаллическое состояние антиферромагнитных свойств у NiO не обнаружено. В связи с этим при ис-

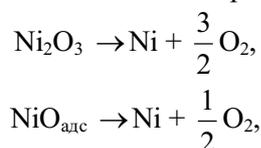
следовании нанокристаллических образцов в ходе зависимостей $\left(\frac{dq}{dt}\right)$ и $\left(\frac{d^2q}{dt^2}\right)$ «скачков» отве-

чающих температуре Нееля $t \sim 250$ °С не наблюдали. Появление «скачков» в интервале температур измерения 250 °С $\leq t \leq 450$ °С (см. рис. 3а) можно объяснить только термической нестабильностью аморфного продукта из которого при $t \geq 430$ °С формируется кристаллическая решетка нанокристаллов в два этапа: а) формирование поверхности (*insitu*) при росте нанокристаллов NiO с неравновесной формой огранки при температурах $t \geq 430$ °С и б) ее перестройки при охлаждении до температур $t \leq 400$ °С при наличии на поверхности аморфной фазы при ее взаимодействии с окружающей средой. Понятие фазы здесь используется не в смысле правила фаз, а аналогично трактовке структуры поверхности вещества при термодинамическом анализе адсорбционных явлений.

Черный цвет NiO в нанокристаллическом состоянии обычно связывают с поверхностной нестехиометрией по кислороду. Но даже для нестехиометрического NiO черный цвет необычен, он характерен для оксида Ni₂O₃ и химического соединения NiO_{адс}, легко образующиеся на поверхности тонких пленок и аэрозольных частицах металлического никеля. Анализ термической устойчивости Ni₂O₃ и NiO_{адс} методом электронной спектроскопии показал [6–8], что их стабильность зависит от дисперсности порошков никеля. У порошков аэрозольных частиц спектры кислорода исчезают при $t \geq 250$ °С, тогда как у крупных они обнаруживаются вплоть до $t \leq 400$ °С. Сопоставление температурного интервала появления энергетических эффектов в ходе

зависимости $\left(\frac{dq}{dt}\right)$ и $\left(\frac{d^2q}{dt^2}\right)$ установленной при исследовании рентгеноаморфных порошков

(рис. 3а) с температурным интервалом устойчивости фаз (Ni₂O₃) и (NiO_{адс}) показывают хорошее соответствие. Этот факт, а также «черные спектры» образцов (см. рис. 1) дают достаточно оснований считать, что рентгеноаморфные порошки, полученные при температурах прокаливания (380 °С $\leq t \leq 430$ °С) представляют смесь из (Ni₂O₃) и (NiO_{адс}). Данная смесь в связи с термической нестабильностью в интервале 250 °С $\leq t \leq 400$ °С разлагается согласно реакции [4–8]:



образуя исходную среду в которой происходит зарождение и рост нанокристаллов NiO при соответствующих температурах прокаливания. «Осветление» образцов и изменения в структуре спектров до появления соответствующей поверхности *insitu* (см. рис. 1) – следствие уменьшения количественного соотношения между поверхностной аморфной и кристаллической фазой по мере повышения температуры прокаливания и увеличения времени выдержки.

Согласно современным представлений [8] развитых в работах С.М. Ария и его школы [9] в кристаллической решетке NiO имеются кластеры из пар ионов никеля (Ni–Ni) с металлической связью, величина энергии которой близка к таковой в кристаллической решетке никеля. При такой величине энергии связи неизбежна ферромагнитная ориентация спинов электронов в парах Ni–Ni, устойчивых до температур близких к температуре Кюри ($t_K = 350$ °С) металлического никеля. В [1] показано, что при $t > t_K$ зависимость магнитной восприимчивости χ точно следует закону Кюри–Вейсса, при этом постоянная θ (определяющая величину энергии обменного взаимодействия) больше чем фактическая температура Кюри. Это позволяет рассматривать физическую природу «скачка» теплоемкости при $t \sim 300$ °С [10] как фазовый переход низко размерных ферромагнитных образований (кластеров Ni–Ni) в парамагнитное. При таком предположении

установленную зависимость температуры «скачка» $\left(\frac{d^2q}{dt^2}\right)$ и ширины петли температурного гис-

терезиса от дисперсности образцов следует рассматривать как следствие последовательной замены металлической связи между ионами никеля в кластерах (Ni–Ni) на связи с кислородом (Ni²⁺–O–Ni²⁺) при формировании кристаллической решетке NiO в процессе роста нанокристаллов. При

этом степень несовершенства сформированной кристаллической и магнитной структуры NiO в зависимости от термической предыстории синтеза можно оценить по величине параметра

$$\Delta t = t_N - t_{СК}$$

где $t_N = 250$ °С – температура Нееля для NiO, $t_{СК}$ – температура «скачка» $\left(\frac{d^2q}{dt^2}\right)$ определяющая

интервал устойчивости ферромагнитной ориентации спинов электронов в кластерах Ni–Ni.

Физический смысл величины параметра Δt состоит в следующем. Он пропорционален величине соотношения между числом пар (Ni–Ni) с ферромагнитной и числом пар с антиферромагнитной энергией обменного взаимодействия в магнитной структуре NiO.

Литература

1. Bielanski. Magnetic Properties of Finely Divided Nickel Oxide / Bielanski, K. Dyrek, Z. Klyz // Bull. Acad. Polon. Sei. Ser. Sci. Chim. – 1966. – № 14. – P. 795.
2. Nowothy, J. Studies on the Surface Electrical Phenomena Accompanying Sorption of Oxygen on Transition Metall Oxides. 1. General Considerations for Nickel Oxide / J. Nowothy // Bull. Acad. Polon. Sei. Ser. Sci. Chim. – 1973. – № 21. – P. 743.
3. Рогинский, Э.С. Влияние отклонений состава от стехиометрии на работу выхода электрона и знака заряда поверхности при адсорбции / Э.С. Рогинский, Ю.Н. Руфов // Жур. Физ. Хим. – 1964. – № 38. – С. 2040.
4. Рогинский, С.Э. Электронные явления в гетерогенном катализе / С.Э. Рогинский. – М.: Наука, 1975. – 220 с.
5. Kim, K.S. Electron spectroscopy of the Nickel-oxygen system / K.S. Kim, R.E. Davis // Jour. Of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1973. – V. 251, № 1.
6. Schon, J. Esca studies of oxygen Adsorption on Nickel / J. Schon, S.T. Inindin // Jour. Electron Spectroscopy and Related Phenomens. – 1973. – V. 105, № 1.
7. Шабанова, И.Н. Зависимость намагниченности насыщения аэрозольных порошков никеля от состояния поверхности частиц, исследование методом электронной спектроскопии / И.Н. Шабанова, А.Я. Ермаков, В.А. Трапезников и др. // ФММ. – 1974. – № 38. – С. 314.
8. Проблемы нестехиометрии / Под ред. А.М. Рабенау – М.: Наука, 1975. – 304 с.
9. Некоторые вопросы химии твердых растворов окислов переходных элементов / С.М. Ария, В.П. Балашова, Н.П. Бобрышева и др. // В кн.: Проблемы современной химии координационных соединений. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1974. – С. 64–85.
10. Физико-химические свойства элементов / под ред. Д.В. Самсонова – Киев: Наукова думка, 1965. – 320 с.

Поступила в редакцию 15 ноября 2007 г.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА АНОМАЛИЙ ПАРАМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МОНООКСИДА НИКЕЛЯ

В.Е. Гладков, В.М. Березин, Е.А. Кучумов

Представлены результаты магнетохимического анализа температурной зависимости магнитной восприимчивости NiO по модели ГДВФ. Предложена кластерная модель структуры NiO. Приведена оценка концентрации обменно-связанных пар ионов с $J > 0$ в составе кластеров.

В ряду антиферромагнетиков из группы $3d$ -переходных металлов NiO существенно выделяется по аномалиям парамагнитных свойств. По магнитной структуре он относится к двухподрешеточным коллинеарным антиферромагнетикам и имеет температуру Нееля $T_N = 523$ К. Однако в ходе температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ вместо характерного для антиферромагнетиков острого максимума при температуре Нееля наблюдается сильно размытый максимум, проявляющийся в интервале температур 560–620 К. Сопоставление экспериментальных результатов по исследованию хода температурных зависимостей $\chi(T)$, полученных в наших экспериментах (рис. 1) с данными [1–4] для поли- и монокристаллов NiO показало, что зависимости (в пределах систематических ошибок) имеют сравнимые координаты только в антиферромагнитной области ($T < 523$ К). С повышением температуры измерения ($T > 523$ К) кривые расходятся. Приближение к виду зависимости $\chi(T)$, соответствующей закону Кюри-Вейсса, наблюдали только при температурах выше $T \geq 950$ К. Однако, при этом, постоянные в уравнении C и θ оказываются существенно завышенными. Расчетная величина эффективного числа магнетонов Бора на ион Ni^{2+} колеблется в пределах 4,6–5,1 [1–4], что существенно больше теоретического значения $P = 3,2$, вычисленного по формуле спина с учетом того, что фактор Ландэ $g = 2,3$. Величина отношения между постоянной θ и температурой Нееля определяется в пределах $-5 \leq \theta/T_N \leq -4$, что существенно отличает оксид NiO от родственного ему CoO, для которого данное соотношение равно единице. Указанные аномалии отмечали неоднократно [1–3] и анализировали в [5, 6], однако до настоящего времени они не имеют физического объяснения и количественного обоснования.

Задача настоящей работы – анализ физико-химической природы аномалий в ходе температурной зависимости магнитной восприимчивости NiO при температурах $T > 523$ К.

Переход из антиферромагнитного состояния в парамагнитное при температуре Нееля (фазовый переход второго рода) сопровождается «скачками» в ходе температурной зависимости теплоемкости и других немагнитных свойств NiO. Согласно утвердившимся в справочной литературе [7] данным, в ходе температурной зависимости теплоемкости NiO два «скачка». Один согласуется с точкой Нееля. Физическая природа второго скачка теплоемкости при $T = 563$ К в периодической литературе не обсуждалась. Наличие двух скачков в ходе теплоемкости ограничивающих температурный интервал, где проявляются аномалии парамагнитных свойств позволяет предположить, что при температурах $T \geq 523$ К в кристаллической решетке NiO сохраняются низкоразмерные магнитно упорядоченные состояния с сильными спиновыми корреляциями, образованные из пар ионов никеля, связанных прямым либо косвенным взаимодействием, обеспечивающим сохранение антиферромагнитной либо ферромагнитной ориентации спинов до температуры ($T = 563$ К) второго скачка теплоемкости. При таком предположении величину и ход температурной зависимости можно определить согласно равенству

$$\chi_{\text{экс}} = \chi_T + \Delta\chi \quad (1)$$

где χ_T – магнитная восприимчивость ионов Ni^{2+} в идеальной кристаллической решетке NiO.

Температурный ход зависимости χ_T должен соответствовать закону Кюри-Вейсса для антиферромагнетиков, который с учетом, что экспериментально установленное минимальное число магнетонов Бора на ион Ni^{2+} соответствует интервалу $3,4 \leq P \leq 3,5$ [8] преобразуется к виду

$$\chi_{\text{экс}} = \frac{N_T \mu_B^2 P^2}{3k(T + \theta)} = \frac{4N_T \mu_B^2}{3k(T + \theta)}, \quad (2)$$

где N_T – число «свободных» ионов Ni^{2+} . Остальные обозначения здесь и далее общепринятые.

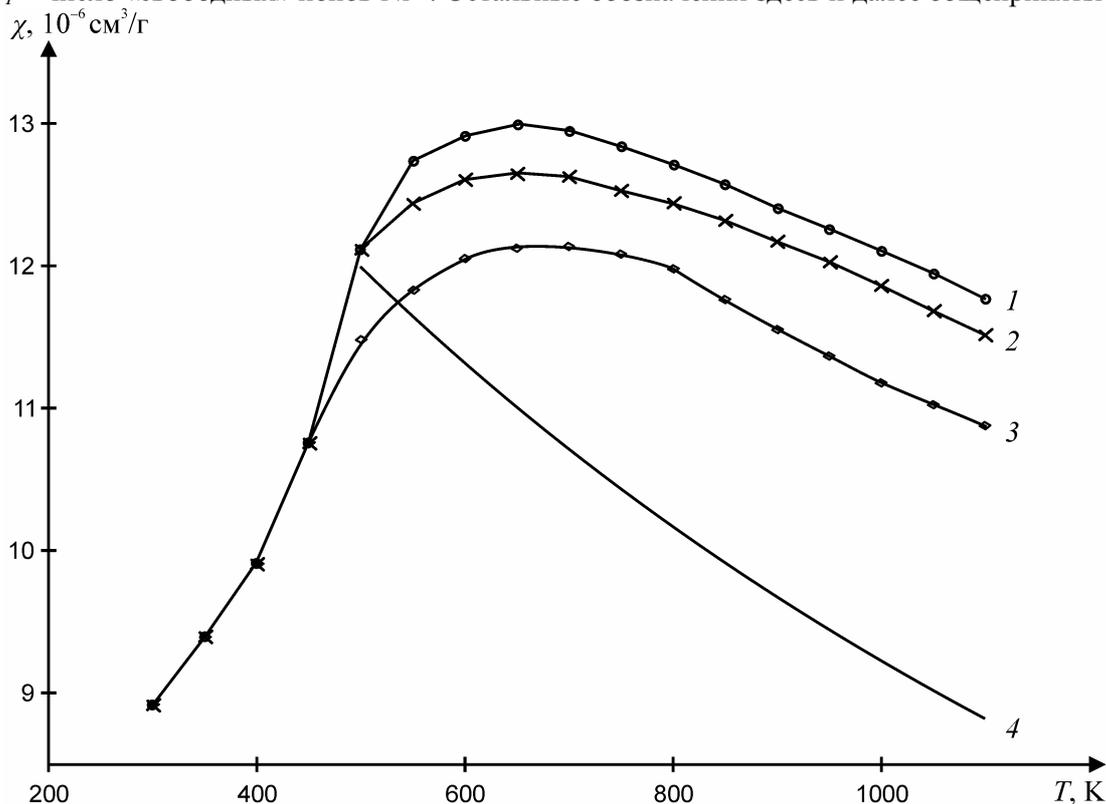


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости образцов NiO, полученных при температурах прокаливания:
1 – 1300 °С, 2 – 1100 °С; 3 – 1000 °С; 4 – теоретическая зависимость

Величину и ход температурной зависимости дополнительного парамагнитного вклада от обменно-связанных ионов никеля можно определить исходя из модели Гейзенберга–Дирака–Ван Флека (ГДВФ) в соответствии со следующей последовательностью расчетов.

Модель ГДВФ базируется на гамильтониане

$$H_{\text{пары}} = -J\overline{S_1 S_2} - 2\mu_B (S'_Z + S''_Z) H, \quad (3)$$

который для случая $S_1 = S_2 = n/2$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) сводится к виду

$$E = JS(S+1) - \frac{J}{2}(S')^2 - 2\mu_B S'_Z H, \quad (4)$$

определяющему величину энергии в обменно-связанной паре. С учетом, что параметры $S' = 0, 1, 2, \dots, 2S'$ и $S'_Z = -S', -S'+1, \dots, S'$ имеют набор значений, для расчета суммы состояний (Z), среднего значения суммарной проекции спина ($\overline{S'_Z}$) и намагниченности ($\overline{M_{Z,\text{пар}}}$) использовали следующие равенства

$$Z = \sum_{S'_Z=-S'}^{S'} \sum_{S'=0}^{2S'} \exp \frac{-JS(S+1) + \frac{J}{2} S'(S'+1) + 2\mu_B S'_Z H}{kT}, \quad (5)$$

$$\overline{S'_Z} = \frac{\sum_{S'_Z} \sum_{S'} S'_Z \exp \left(-\frac{E}{kT} \right)}{Z}, \quad (6)$$

$$\overline{M_{Z,\text{пар}}} = N_{\text{пар}} \cdot 2\mu_B \cdot \overline{S'_Z}. \quad (7)$$

Для условия $S_1 = S_2 = 1$ равенство (7), с учетом (5) и (6), сводится к виду

$$\overline{M_{Z, \text{пар}}} = 4N_{\text{пар}}\mu_B \frac{\text{sh}\left(\frac{2\mu_B H}{kT}\right)\left(1 + \exp\left(\frac{2J}{kT}\right)\right) + 2\text{sh}\left(\frac{4\mu_B H}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{2J}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{J}{kT}\right) + 1 + 2\text{ch}\left(\frac{2\mu_B H}{kT}\right) + \exp\left(\frac{2J}{kT}\right)\left(1 + 2\text{ch}\left(\frac{2\mu_B H}{kT}\right) + 2\text{ch}\left(\frac{4\mu_B H}{kT}\right)\right)}, \quad (8)$$

из которого для случая слабых полей и высоких температур $\mu_B H/kT \ll 1$ получим выражение для температурной зависимости дополнительного парамагнитного вклада от концентрации обменно-связанных пар $\text{Ni}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$.

$$\Delta\chi_{\text{пар}} = \frac{8N_{\text{пар}}\mu_B^2}{kT} \cdot \frac{1 + 5\exp(J/kT)}{3 + 5\exp(2J/kT) + \exp(-J/kT)}, \quad (9)$$

где $N_{\text{пар}}$ – число пар. Поскольку полное число ионов никеля

$$N_{\Sigma} = N_T + 2N_{\text{пар}}, \quad (10)$$

равенство (1), с учетом (2), (9) и (10), сводится к виду

$$\chi_{\text{экс}} = \frac{4N_T\mu_B^2}{k(T+\theta)} - \frac{8N_{\text{пар}}}{kT} \left[\frac{\exp\left(-\frac{J}{kT}\right) - \left(\frac{\theta}{T} - 2\right) - 5\frac{\theta}{T}\exp\left(\frac{2J}{kT}\right)}{\left(1 + \frac{\theta}{T}\right)\left(3 + 5\exp\left(\frac{2J}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{J}{kT}\right)\right)} \right], \quad (11)$$

физический смысл которого очевиден. Первое слагаемое, это закон Кюри – Вейсса для идеальной антиферромагнитной кристаллической решетки NiO. Второе слагаемое это дополнительный парамагнитный вклад ($\Delta\chi$) от обменно-связанных пар ионов $\text{Ni}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$. Анализ его функциональной зависимости показывает, что величина отношения J/kT определяет не только величину $\Delta\chi$, но и его знак. Если обменное взаимодействие в парах антиферромагнитное ($J < 0$), то $\Delta\chi < 0$. В случае ферромагнитного взаимодействия ($J > 0$) $\Delta\chi > 0$.

Таким образом, экспериментально наблюдаемый ход температурной зависимости $\chi(T)$, а, следовательно, и отмеченные аномалии можно объяснить присутствием в кристаллической решетке пар $\text{Ni}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$ из обменно-связанных ионов никеля с $J > 0$, сохраняющих ферромагнитную ориентации спинов до температуры $T = 563$ К, при которой в [7] отмечен скачок теплоемкости.

Для количественной оценки числа пар необходимы данные о численном значении параметров θ и J , определяющих величину $\Delta\chi$. Отметим, что оценка величины J из равенства полученного в теории усредненного поля [6]

$$J = \frac{3kT}{2zS(S+1)} \quad (12)$$

существенно осложнена неопределенностью в выборе координационного числа (z) для пар. Согласно данному соотношению необходимо допускать изменение величины энергии обменного взаимодействия на порядок при переходе от пар из двух ионов ($z = 1$) к кластерам ($z = 12$). В [5, 6] отмечено, что значительные количественные изменения условий обменного взаимодействия возможны только при образовании группировок из более чем 1000 элементарных ячеек. В связи с этим численные значения параметров θ и J оценивали в соответствии с принятой моделью ГДВФ на основании следующих допущений.

Анализ зависимости $\Delta\chi$ (9) как функции двух переменных J и $N_{\text{пар}}$ (рис.2) для изотермических условий показывает следующее. Величина $\Delta\chi$ стремится к нулю в области отрицательных значений энергии ($J \leq -0,2$ эВ). При $J \leq -0,1$ эВ величина $\Delta\chi \sim 8 \cdot 10^{-8}$ см³/г сравнима с величиной погрешности при измерении. Это позволяет с учетом соотношения $J = 0,1$ эВ $\sim k\theta$ оценить величину постоянной $\theta = 1160$ К (800 см⁻¹) в законе Кюри–Вейсса (2) и согласно равенства (1) определить величину $\Delta\chi$ и его температурную зависимость (рис. 3).

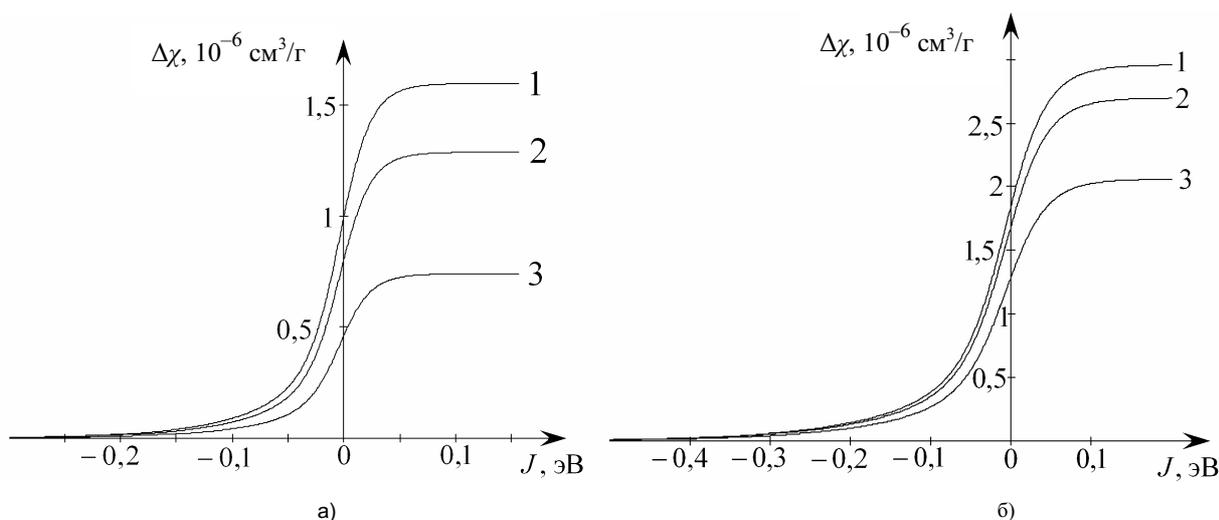


Рис. 2. Зависимость величины дополнительного парамагнитного вклада от величины энергии обменного взаимодействия и числа пар $Ni^{2+}-Ni^{2+}$ при постоянной температуре: а) 600 К; б) 1100 К. Цифры у кривых число пар $\times 10^{20}$ 1/г: а) 1 – 0,96; 2 – 0,78; 3 – 0,45; б) 1 – 3,27; 2 – 2,98; 3 – 2,27

В области $J > 0$ величина $\Delta\chi$ определяется как функция двух переменных (рис. 2) до значений энергии $J \leq 0,2$ эВ. При $J > 0,2$ эВ величина $\Delta\chi$ достигает предельного значения и является функцией одной переменной ($N_{\text{пар}}$). Отмеченные особенности в ходе зависимости $\Delta\chi$ при $J > 0$ позволяет провести оценку числа пар по двум вариантам.

Первый вариант принят с учетом следующих положений. Зависимость $\Delta\chi$ от числа пар при изменении энергии обменного взаимодействия в интервале $0,2 \text{ эВ} \leq J \leq \infty$ определяется равенством

$$\Delta\chi = \alpha \cdot N_{\text{пар}}, \quad (13)$$

где α – коэффициент пропорциональности при соответствующей температуре измерения.

Из вида данной зависимости следует, что при наличии в кристаллической структуре NiO постоянного числа пар величина энергии обменного взаимодействия не влияет на величину $\Delta\chi$. Это позволяет оценить величину коэффициента α и число пар из равенства

$$\Delta\chi_{\text{экс}} = \lim_{J \rightarrow \infty} \Delta\chi, \quad (14)$$

где $\Delta\chi_{\text{экс}}$ – величина дополнительного парамагнитного вклада определяемая при соответствующей температуре измерения (рис. 3), $\Delta\chi$ – теоретическая зависимость определяемая равенством (9). Результаты вычисления в системе Maple 8 α и $N_{\text{пар}}$ согласно равенству (13) представлены в таблице.

Для второго варианта оценки числа пар было принято, что энергия обменного взаимодействия не зависит от температуры измерения и термической предыстории синтеза образцов, а по величине равна половине интервала $0 \leq J \leq 0,1$ эВ, где $\Delta\chi$ является функцией двух переменных $N_{\text{пар}}$ и J . В этом случае принятое значение энергии обменного взаимодействия ($J = 0,05$ эВ) хорошо согласуется с величиной $J = 0,0537$ эВ рассчитываемой по Гейзенберговской модели для металлического никеля с температурой Кюри ($T_C = 623$ К).

Анализ при сопоставлении результатов количественной оценки числа пар (см. таблицу) позволяет сделать следующий вывод.

Величина относительной концентрации обменно-связанных пар с $J > 0$ не более 10^{-2} и, следовательно, их нельзя считать точечными либо линейными дефектами, а следует рассматривать

как кластеры $(Ni^{2+} - Ni^{2+})_n$, обособленные либо когерентно связанные с кристаллической решеткой NiO при их статистическом распределении по объему кристаллов. Зависимость числа пар образующих кластеры от температуры спекания позволяет считать, что их химическая природа связана с термической предысторией синтеза образцов.

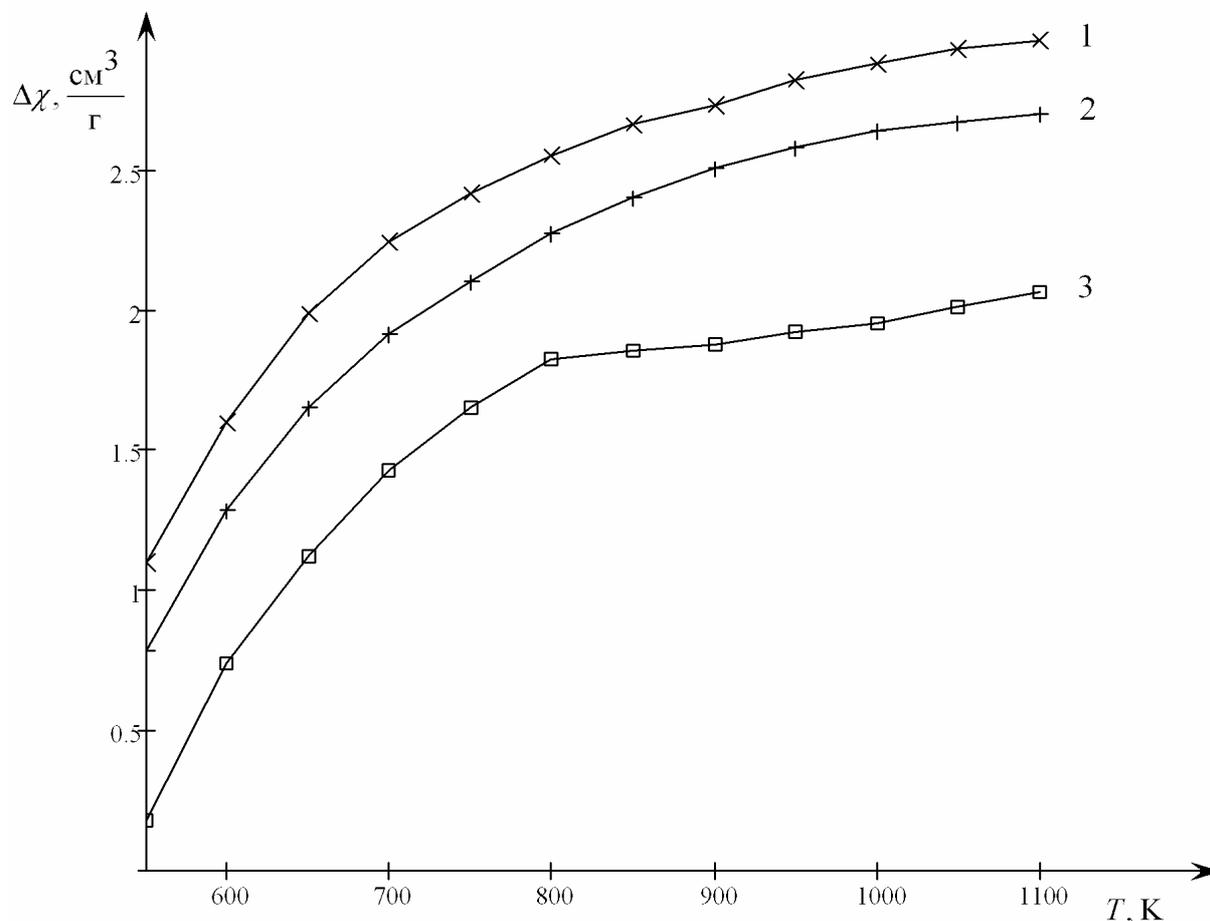


Рис. 3. Зависимость дополнительного парамагнитного вклада от температуры образцов, полученных при температуре спекания: 1 – 1300 °С; 2 – 1100 °С; 3 – 1000 °С

Таблица

Расчетные значения числа обменно-связанных пар в структуре образцов NiO различной дисперсности

Температура измерения, К		600	700	800	900	1000	1100
$\alpha, 10^{-26} \text{ см}^3$		1,66	1,42	1,25	1,11	1,00	0,91
Число пар ¹ в структуре образцов, 10^{20} г^{-1} , полученных при различных температурах спекания	1000 °С	$\frac{0,48}{0,45}$	$\frac{0,84}{1,03}$	$\frac{1,28}{1,53}$	$\frac{1,70}{1,80}$	$\frac{1,80}{2,12}$	$\frac{2,01}{2,50}$
		$\frac{0,72}{0,79}$	$\frac{1,20}{1,39}$	$\frac{1,76}{1,91}$	$\frac{2,16}{2,41}$	$\frac{2,50}{2,87}$	$\frac{2,96}{3,27}$
	1100 °С	$\frac{0,98}{0,95}$	$\frac{1,58}{1,64}$	$\frac{2,00}{2,15}$	$\frac{2,43}{2,63}$	$\frac{2,90}{3,13}$	$\frac{3,29}{3,59}$
		$\frac{0,72}{0,79}$	$\frac{1,20}{1,39}$	$\frac{1,76}{1,91}$	$\frac{2,16}{2,41}$	$\frac{2,50}{2,87}$	$\frac{2,96}{3,27}$
	1300 °С	$\frac{0,98}{0,95}$	$\frac{1,58}{1,64}$	$\frac{2,00}{2,15}$	$\frac{2,43}{2,63}$	$\frac{2,90}{3,13}$	$\frac{3,29}{3,59}$
		$\frac{0,98}{0,95}$	$\frac{1,58}{1,64}$	$\frac{2,00}{2,15}$	$\frac{2,43}{2,63}$	$\frac{2,90}{3,13}$	$\frac{3,29}{3,59}$

¹ Числитель – первый вариант оценки при вычислении равенства (13). Знаменатель – второй вариант оценки при $J = 0,05 \text{ эВ}$.

В заключение анализа физико-химической природы аномалий магнитных свойств NiO считаем необходимым отметить следующее. Предположение о наличии обменно-связанных пар ($J > 0$), сохраняющих ферромагнитную ориентацию спинов при температуре выше температуры Нееля противоречит утвердившимся теоретическим положениям [5] о невозможности их существования в идеальной кристаллической решетке NiO и при статистическом распределении в ней катионных вакансий. Однако вывод сделанный на основании теоретического анализа аномалий магнитных свойств NiO и количественных оценках числа пар находится в хорошем согласии с результатами авторов [9–12]. В данных работах предполагается существование в кристаллических решетках FeO, CoO и NiO связей Me–Me с термохимической энергией 127–146 кДж в расчете на один электрон, осуществляющий связь. Данная величина энергии близка к таковой в кристаллической решетке металла. При этом, как и в настоящей работе, наличие кластеров предполагается как естественное объяснение экспериментальных результатов термохимических и магнетохимических исследований. Вопрос о том, являются кластеры структуры временными элементами когерентно связанными с кристаллической решеткой NiO, либо представляют самостоятельные группировки из недоокисленных атомов никеля до настоящего времени остается дискуссионным.

Однако отмечено [10], что кластеры в составе NiO устойчивы и сохраняются даже при условии сильного разбавления магнитной структуры NiO.

Литература

1. Singer, J.R. Magnetic Susceptibility of NiO and CoO single crystals / J.R. Singer // Phys. Rev. – 1986. – V. 104. – P. 929–931.
2. Perakis, D. Comportement magnetique de l'oxide de Nickel entre 80 et 1500 K / D. Perakis, J. Wicherd, A. Serres, G. Parrovano // Collog. Nate de Magnetisme commemorative de l'oeuvre de Pierre Weiss. Paris, 1958.
3. Joshua, S.J. Antiferromagnetic properties of NiO and CoO / S.J. Joshua, P.D. Morgan // Phys. Status. Solide, 1973. – 59(6). – P. 269–278.
4. Викторов, В.В. Магнитные свойства NiO, полученного термолизом карбоната никеля / В.В. Викторов, В.Е. Гладков, А.А. Фотиев // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1987. – Т. 23, №5. – С. 807–811.
5. Гуденаф, Д. Магнетизм и химическая связь / Д. Гуденаф. – М.: Металлургия, 1968. – 341 с.
6. Смарт, Дж. Эффективное поле в теории магнетизма / Дж. Смарт. – М.: Мир, 1968. – 271 С.
7. Физико-химические свойства элементов / под ред. Д.В. Самсонова – Киев: Наукова думка, 1965. – 310 с.
8. Калиниченко, И.И. Магнитные свойства координационных соединений никеля (II) с азотинами карбозольного ряда / И.И. Калиниченко, С.К. Левина, В.Е. Гладков // Координационная химия. – 1987. – Вып. 1. – С. 104–107.
9. Некоторые вопросы химии твердых растворов окислов переходных элементов / С.М. Ария, Е.П. Балашова, Н.П. Бобрышева и др. // В кн.: Проблемы современной химии координационных соединений. – Л.: Издательство ЛГУ, 1974. – С. 64–85.
10. Бобрышева, Н.П. Магнитная восприимчивость твердых растворов NiO–MgO / Н.П. Бобрышева, Б.Я. Брач, О.Д. Литвинова // Журнал общей химии. – 1973. – Т. 44, вып. 5. – С. 1206–1207.
11. Мартин, Р.А. Взаимодействие металл–металл в парамагнитных кластерах / Р.А. Мартин // В кн.: Физические методы исследования и свойства неорганических соединений. – М.: Мир, 1970. – С. 293–347.
12. Андерсон, Д.С. Термодинамика и теория нестехиометрических соединений / Д.С. Андерсон; под ред. А.М. Рабенау. – М.: Металлургия, 1975. – С. 11–95.

Поступила в редакцию 15 ноября 2007 г.

РАБОЧИЕ УРАВНЕНИЯ ЛИНЕЙНОЙ КРУТИЛЬНОЙ ВИСКОЗИМЕТРИИ

И.В. Елюхина, Д.Ю. Никитин

Выполнены обзор и сравнение рабочих уравнений линейной крутильной вискозиметрии, составляющих основу аналитического метода расчета нелинейных свойств, в рамках прямой и обратной задач. Записаны реометрические уравнения для линейных комбинаций вязких и упругих составляющих.

Вязкость является структурно чувствительной характеристикой веществ, по которой судят, например, об изменениях материала, возникающих во время технологических процессов. Для ее измерения используется ряд приборов, описанных, в частности, в [1]. При высоких температурах t и давлениях круг инструментов сужен и часто применяется крутильный вискозиметр [2]. Математическое описание процессов, протекающих в нем, выполняется на основе общих теорем динамики: об изменении импульса объема жидкости в рамках подхода Эйлера или Лагранжа и об изменении момента импульса тигля, принимаемого абсолютно твердым телом, относительно оси вращения. Традиционно полагается ньютоновский характер жидкости, т.е. линейная зависимость между напряжением σ и скоростью сдвига D , когда $\sigma = 0$ при $D = 0$. Для практических приложений адекватны точные решения, получаемые при следующих допущениях: скольжение между средой и внутренней поверхностью тигля отсутствует, амплитуды колебаний малы, т.е. течение жидкости в цилиндре осесимметричное и существенной компонентой вектора скорости является азимутальная. При этом переходный режим затухающих колебаний не рассматривается.

Одно из таких решений получено Швидковским Е.Г. [2]. Здесь вязкость ν в прямой задаче вискозиметрии определяется из вискозиметрической системы уравнений:

$$а) \frac{L'}{K} = p \left(1 + \frac{p_0^2 + q_0^2}{p^2 + q^2} \right) - 2p_0, \quad \frac{L''}{K} = q \left(1 - \frac{p_0^2 + q_0^2}{p^2 + q^2} \right) \quad \text{или б) } L' + L'' \frac{p}{q} = 2K(p - p_0); \quad (1)$$

$$L' = \operatorname{Re}(L), \quad L'' = \operatorname{Im}(L), \quad L = -2\nu M \beta \frac{J_2(\beta)}{J_1(\beta)} + 4 \frac{M k^2}{H \nu} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\operatorname{th}(\theta_n H)}{\mu_n^2 \theta_n^3}, \quad (2)$$

где $\beta = R\sqrt{k/\nu}$, $\theta_n^2 = \mu_n^2 - k/\nu$, $k = p + iq$, $p = \delta/\tau$, $p_0 = \delta_0/\tau_0$, $q = 2\pi/\tau$, $i = \sqrt{-1}$; J_l – функции Бесселя первого рода l -го порядка; K – момент инерции пустой подвесной системы; L – функция трения; M – масса жидкости в вискозиметре полувысотой H и радиусом R ; p , q – коэффициент затухания и циклическая частота колебаний; δ_0 , τ_0 – логарифмический декремент затухания δ и период τ колебаний вискозиметра при $M = 0$; μ_n – корни уравнения $J_1(\mu_n R) = 0$. Принято число торцов $a = 2$: образец смачивает крышку вискозиметра или на его поверхности присутствует пленка.

Выражение (2) представляет одно из точных решений, полученных впоследствии в [3]:

$$(s + \Delta_0)^2 + 1 + D(s) = 0, \quad s_{1,2} = \tau_0(-\Delta \pm i)/\tau, \quad (3)$$

где представленные соотношения для $D(s)$ являются математически эквивалентными, преобразуются из одной формы в другую и эффективны в различных ситуациях:

$$D(s) = s^2 A \frac{4I_2(\sqrt{s}\xi_0)}{\sqrt{s}\xi_0 I_1(\sqrt{s}\xi_0)} + \frac{8s^3 A}{\eta_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\operatorname{th}(s_\mu \eta_0)}{\mu_{1n}^2 s_\mu^3};$$

$$D(s) = s^2 A \frac{\operatorname{th}(\sqrt{s}\eta_0)}{\sqrt{s}\eta_0} + \frac{32s^3 A}{\pi^2 \xi_0} \sum_{m=0}^{\infty} \left[\frac{1}{(2m+1)^2 s_m^3} \frac{I_2(s_m \xi_0)}{I_1(s_m \xi_0)} \right];$$

$$D(s) = s^2 A - 8s^3 A \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{s^2 \mu_{1n}^2} \left[1 - \frac{\operatorname{th}(s_\mu \eta_0)}{s_\mu \eta_0} \right];$$

$$D(s) = s^2 A - \frac{8s^3 A}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \frac{I_3(s_m \xi_0)}{I_1(s_m \xi_0) s_m^2};$$

$$D(s) = s^2 A - \frac{64s^3 A}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{\mu_{1n}^2 (2m+1)^2 (s - s_{nm})}. \quad (4)$$

В (3), (4) величины

$$A = MR^2 / 2K, \quad \xi_0 = R/d, \quad \eta_0 = H/d, \quad d = \sqrt{v/q_0}, \quad \Delta = \delta / (2\pi), \quad \mu_{1n} = \mu_n R,$$

$$s_{\mu}^2 = \mu_{1n}^2 / \xi_0^2 + s, \quad s_m^2 = s + [(2m+1)\pi / (2\eta_0)]^2, \quad s_{nm} = -[(2m+1)\pi / (2\eta_0)]^2 - \mu_{1n}^2 / \xi_0^2;$$

A – отношение моментов инерции замороженной жидкости в тигле и K ; d – толщина пограничного слоя; H – полувысота образца при $a=2$ и высота при $a=1$; I_l – модифицированные функции Бесселя l -го порядка.

Выделенные решения (1)–(4) найдены без дополнительных к отмеченным ранее предположениям и их можно рекомендовать для обработки опытных данных. Обзор основных упрощенных зависимостей для расчета вязкости ньютоновских жидкостей выполнен, например, в [4]. Часто на практике используются формулы Швидковского Е.Г. для слабовязкого приближения, которые при низких t из исследуемого диапазона при реализуемых в эксперименте условиях могут приводить к некорректной картине свойств. Вместо традиционного решения методом последовательных приближений [2] здесь можно осуществить минимизацию по v значений функции

$$\varphi(v) = \left| \frac{1}{\pi} \left(\frac{K}{MR} \right)^2 \frac{(\delta - \tau \delta_0 / \tau_0)}{\tau \sigma(v)^2} - v \right| \rightarrow \min, \quad (5)$$

$$\sigma(v) = 1 - \frac{3p}{2q} - \frac{3}{8} \left(\frac{p}{q} \right)^2 - \frac{3}{R\sqrt{4\pi}/(\tau v)} + \frac{2R}{H} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{R\sqrt{\pi}/(\tau v)} \left\{ \operatorname{Re} \left(\frac{k^2 R^4}{v^2 \mu_n^2 R^2 \theta_n^3} \right) + \frac{p}{q} \operatorname{Im} \left(\frac{k^2 R^4}{v^2 \mu_n^2 R^2 \theta_n^3} \right) \right\}.$$

Сумма ряда в последнем слагаемом обычно заменяется выражением $(b - cp/q)$ [2], где дискретные значения коэффициентов b и c даны в таблице 1 в [2] и могут быть интерполированы на весь интервал, например, кубическими сплайнами. Результаты по вязкости, получаемые из (1а), (2) и (5), тогда совпадают в пределах 0,1 % в рассматриваемой области $\xi_0 > 10$, т.е. при вычислениях по такому варианту существенно понижается их трудоемкость без потери точности.

Система (1а), (2) предпочтительна для обратной задачи вискозиметрии. Очевидно, что при использовании и мнимой Im , и действительной Re частей вискозиметрических уравнений минимум некоторой целевой функции f , являющейся критерием соответствия экспериментальных и расчетных данных, на множестве двух параметров τ и δ более выражен (рис. 1а). При расчетах только по Re или Im на оси возникающего, как и на рис. 1б, оврага появляются локальные минимумы. В модели (1б), (2) не содержится период τ_0 , зависящий от нагрузки на нить и t , т.е. подлежащий измерению во всем рабочем интервале t с опытной нагрузкой на нить, и требуемый при расчете по (1а), в связи с чем модель обладает преимуществом в прямой задаче. Функция качества, построенная по Re от уравнения (1а), (2), более пологая, т.е. влияние ошибок в наблюдаемых параметрах на оценку v выше, а более выраженный минимум $\operatorname{Im}(f)$ смещается сильнее вследствие ошибок в τ . На рис. 1 отмечены интервалы $\tau' \pm (\tau' - \tau_0)$ и $\delta' \pm (\delta' - \delta_0)$, где τ' , δ' отвечает минимуму $f(\tau, \delta)$; расчеты проводились при $R=1$ см, $\rho=6$ г/см³, $\tau_0=5$ с, $A=0,15$, $2H/R=2,5$, $\xi_0 \sim 11$; моделирование закона колебаний тигля выполнено по (1а), (2).

Для линейных жидкостей при наличии упругости характеристики, входящие в реологический закон, также, как и для ньютоновских сред, представляются вне переходных процессов функциями, изменяющимися по закону $\exp(-kt)$, а вместо ньютоновской динамической вязкости η в уравнения, в частности, (1), (2) вводится комплексная вязкость η_* . При заданных допущениях теории метода, например, для модели Олдройда $\eta_* = \eta(1 - k\lambda_2)/(1 - k\lambda_1)$, где λ_1 и λ_2 – время релаксации и запаздывания. Для простейших моделей вязкоупругих жидкости и твердого тела, т.е. моделей Максвелла и Фойгта, выражения для вискозиметрических функций отмечены в [5,

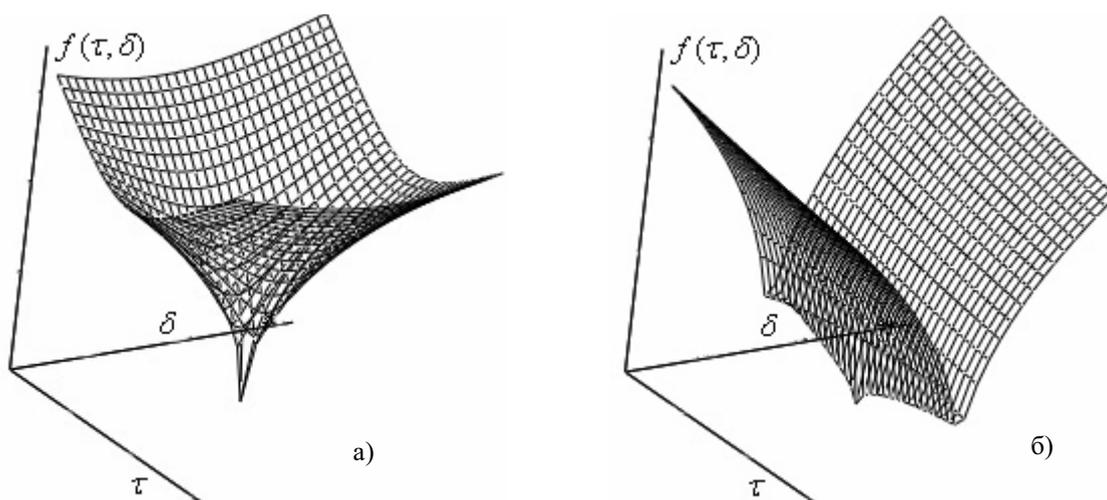


Рис. 1. Поверхность функции качества $f(\tau, \delta)$ при расчетах по моделям (1а), (2) (а) и (16), (2) (б)

б]. Пусть имеем последовательное соединение двух элементов: вязкого элемента Ньютона и параллельной комбинации вязкого и упругого элементов Фойгта. Тогда, например, для простого сдвигового течения $\sigma_1 = \eta_1 D_1$, $\dot{\sigma}_2 / G_2 + \sigma_2 / \eta_2 = D_2$, где G – модуль сдвига, 1, 2 – номера элементов, точкой обозначена производная по времени. Для такого соединения $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$, $D = D_1 + D_2$, и получаем, что $\sigma = \eta_1 D - \eta_1 (\dot{\sigma} / G_2 + \sigma / \eta_2)$, т.е. $\eta_* = \eta_1 / [1 + \eta_1 (1/\eta_2 - k/G_2)]$. Часто для описания используется модель Бюргера с последовательным соединением моделей Максвелла и Фойгта, т.е. механическая схема которой включает две пружины и два поршня.

Отмеченные особенности представляют интерес при выборе точного решения для аналитических расчетов свойств нелинейных, в общем случае упругих вязкопластичных, жидкостей с различной комбинацией элементарных моделей. Построение и аппаратное приложение подобных решений целесообразно сопроводить детальным анализом их чувствительности [5].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-02-96016_урал).

Литература

1. Шрам, Г. Основы практической реологии и реометрии / Г. Шрам. – М.: КолосС, 2003. – 312 с.
2. Швидковский, Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов / Е.Г. Швидковский. – М.: ГИТТЛ, 1955. – 206 с.
3. Kestin, J. Theory of oscillating type viscometers: The oscillating cup. Part I / J. Kestin, G.F. Newell // Z. Angew. Math. Phys. – 1957. – V. 8. – P. 433–449.
4. Шпильрайн, Э.Э. Исследование вязкости жидких металлов / Э.Э. Шпильрайн, В.А. Фомин, С.Н. Сквородько, Г.Ф. Сокол. – М.: Наука, 1983. – 243 с.
5. Елюхина, И.В. Исследование неньютоновских свойств высокотемпературных жидкостей / И.В. Елюхина. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2006. – 140 с.
6. Kleiman, R.N. Analysis of the oscillating-cup viscometer for the measurement of viscoelastic properties / R.N. Kleiman // Phys. Rev. – 1987. – V. 35, № 1. – P. 261–275.

Поступила 17 января 2008 г.

ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ АЛГОРИТМЫ ПРИ ВЫБОРЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ В ВИСКОЗИМЕТРИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

И.В. Елюхина, Т.С. Кочурин

Выполнено приложение параллельных алгоритмов к процедурам оценки линейных и нелинейных свойств жидкостей крутильным вискозиметром и отмечены особенности их оптимизации.

Корректная реализация основных этапов параметрической идентификации, выполняемая в терминах теории чувствительности, чрезвычайно важна для получения надежной оценки свойств крутильным вискозиметром. Особенно это касается высокотемпературных случаев, которым отвечает более низкая точность наблюдаемых в эксперименте величин. Поэтому целесообразно, учитывая многопараметричность таких задач, как поиск оптимальных условий и пр., для обеспечения полноты и законченности решения проводить его в рамках параллельных вычислений. При моделировании в прямой и обратной задачах вискозиметрии, в частности, в вопросах, касающихся оптимизации, решения нелинейных нестационарных распределенных систем дифференциальных уравнений, можно воспользоваться обычно применяемыми на практике схемами распараллеливания, в т.ч. специализированными параллельными библиотеками. Обратим внимание на частные алгоритмы, возможность параллелизации которых вполне очевидна.

При интерпретации данных в рамках ньютоновской жидкости с плотностью ρ и кинематической вязкостью ν выбор наилучших условий измерения проводится для конкретно выбранной, уже используемой в приложениях, установки с внутренним радиусом R . Тогда изменению могут подлежать, например, период колебаний τ_0 и момент инерции K пустой подвесной системы, высота заполнения вискозиметра H . Для проектируемой установки в определенных границах может варьироваться полный набор ее параметров. Обычно в экспериментах над жидкометаллическими системами $R\sqrt{2\pi/\nu\tau_0} < 25$, $A = 0,5\rho\pi HR^4/K \sim 0,05, \dots, 0,15$, $\chi = H/R \sim 1, \dots, 10$ (часто $\chi \sim 2,5$), $\tau_0 \sim 1, \dots, 10$. При исследовании опытных образцов с неизвестной зависимостью плотности от температуры актуальной становится проблема одновременного расчета из одного вискозиметрического уравнения ν и ρ , что представляет интерес также при проверке согласованности получаемых данных и позволяет устранить ошибки, связанные с отдельным их измерением.

В этом случае решается прямая задача вискозиметрии, заключающаяся в нахождении свойств жидкости из наблюдаемых в эксперименте параметров колебаний при известных параметрах установки. Надежная одновременная оценка возможна при адекватном выборе двух точек измерения с различными массами образца [1] в комплексе с поиском оптимальных характеристик эксперимента, им отвечающим. В соответствие некоторой высоте заполнения h_1 ставится высота $h_2 > h_1$ (рис. 1), обеспечивающая оптимальную оценку, затем проводится выбор набора этих высот. В общем случае функция на рис. 1 не унимодальна, что определяется, в частности, интервальными оценками прямо измеряемых в эксперименте параметров. При расчете учитывается,

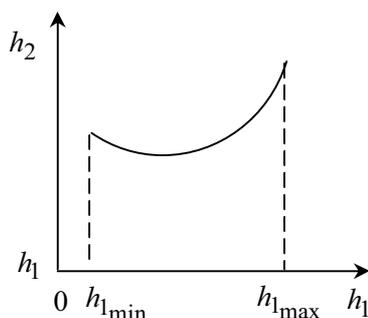


Рис. 1. Выбор высот заполнения образцом

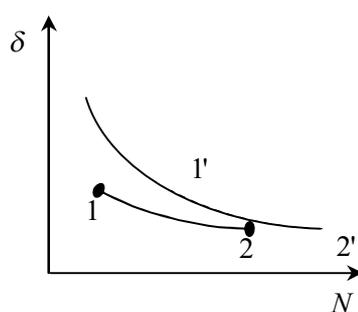


Рис. 2. Изменение δ в процессе опыта

что, во-первых, величины h_2 и h_1 должны существенно различаться: дно оврага функции качества на множестве (ν, ρ) тогда менее пологое и ее минимум более выражен, но, во-вторых, чувствительность параметров колебаний к ν и ρ с уменьшением A и чувствительность ν к ρ с ростом χ , когда влияние торцов слабее, падает. Важно также, какой и параметров: вязкость или плотность, следует оценить точнее или какая из точек преобладает по чувствительности: при различных массах различен наклон откосов оврага, т.е. соответствующее влияние на оценки.

При расчете нелинейных свойств среды [2] с использованием точных решений для линейно вязких жидкостей возникает алгоритм, когда на каждом шаге выполняется решение обратной задачи [3] расчета характеристик колебаний. Для каждого номера колебания N , прошедшего от начала опыта, по угловому смещению тигля α из положения равновесия и параметрам колебаний: периоду τ и логарифмическому декременту затухания δ , проводится расчет скорости сдвига и зависящей от нее эффективной вязкости, по которой из вискозиметрического уравнения для ньютоновской среды уточняются τ и δ , а степень их соответствия измеренным является критерием качества. При этом величина α_N , отвечающая началу N -го колебания, может отсутствовать в опытных данных и определяться в расчетах совместно с периодом и декрементом, т.к. степень их изменения в зависимости от N при идентифицируемых нелинейных эффектах для одной и той же установки однозначно определяется характеристиками реологического уравнения состояния. Так, элемент 12 на рис. 2, соответствующий данным эксперимента с меньшим начальным α_0 , совпадает при сдвиге вдоль оси N с участком 1'2' верхней кривой. Выбираемый для обработки интервал значений N отвечает с одной стороны отсутствию переходных процессов в пределах точности измерений и расчетов, а с другой – возможности надежной регистрации α .

Анализ различными процессами интервалов α_0 для серии реологических законов или их коэффициентов внутри заданного закона оптимизирует процедуру идентификации, в т.ч. в плане затрат на передачу сообщений. Аналогичная ситуация наблюдается при поиске h_2 для определенного диапазона значений h_1 в ньютоновском случае и в ряде иных задач планирования экспериментов с целью получения адекватного вискозиметрического описания жидких металлов, поэтому выделим некоторые общие для них особенности. Так, в рамках базового, нулевого, процесса проводится изучение в пределах требуемых областей свойств объекта и найденные оценки систематизируются. При эффективных взаимодействиях процессов и выборе групп ускорение, обеспечиваемое параллелизацией, близко к линейному. Возможность сужения здесь диапазона рабочих величин и сокращения суммарного итерационного цикла относительно последовательной реализации приводит к тому, что, например, для 24 процессоров ускорение может превышать 30 раз. Если анализ экспериментальных условий на оптимальность проводится не для имеющейся, а проектируемой, установки, то трудоемкость решения снижается, в частности, при распределении по процессам внешнего цикла варьируемых характеристик прибора и организации межпроцессорного обмена по равномерной и взаимно независимой их загруженности. Вычисления проводились с учетом архитектуры кластера университета с использованием FORTRAN и MPI.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-02-96016_Урал).

Литература

1. Елюхина, И.В. Одновременное измерение вязкости и плотности жидкости крутильно-колебательным методом / И.В. Елюхина, Г.П. Вяткин // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2006. – № 5. – С. 3–6.
2. Елюхина, И.В. Наблюдение и измерение неньютоновских свойств высокотемпературных жидкостей крутильно-колебательным методом / И.В. Елюхина // Теплофизика высоких температур. – 2006. – Т. 44, № 3. – С. 411–417.
3. Елюхина, И.В. Обратная задача крутильно-колебательной вискозиметрии для нелинейных жидкостей / И.В. Елюхина // Вестник ЮУрГУ. «Математика, физика, химия». – 2006. – Вып. 7. – № 7(62). – С. 203.

Поступила в редакцию 15 января 2008 г.

О МАГНИТНОЙ КОМПОНЕНТЕ ЭНЕРГИИ СМЕШЕНИЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ФЕРРОМАГНИТНЫХ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА

Д.А. Мирзаев, А.А. Мирзоев

Проведены расчеты магнитной составляющей энергии смешения ферромагнитных сплавов Fe–Cr и Fe–Mn при использовании различных приближений для магнитной энергии сплава E_m , зависящей от значения точки Кюри величины магнитного момента μ . Для сплавов Fe–Cr во всех вариантах расчета магнитная энергия смешения оказывается отрицательной при низких концентрациях хрома, но затем меняет свой знак. Наиболее близки к данным первопринципного компьютерного моделирования результаты расчета, проведенного для варианта, когда при расчете магнитной энтропии, входящей в E_m , учитывали разупорядочение магнитных моментов разного сорта, а не усредненного по составу момента сплава.

Введение

При образовании твердого раствора, например, элемента Y в α -железе выделяется или поглощается теплота, называемая энергией (энтальпией) смешения

$$\Delta E_{см} = E_{тв.р.}(x, T) - x \cdot E_{\alpha-Fe}^0 - (1-x) \cdot E_Y^0(T) \quad (1)$$

где $E_{тв.р.}^0$, $E_{\alpha-Fe}^0$, E_Y^0 – полные энергии твердого раствора и чистых компонентов с ОЦК решеткой. В рамках теории квазихимического взаимодействия атомов энергия смешения должна быть [1] пропорциональна энергии A_{Fe-Y} обмена атомов Fe и Y в растворе

$$\Delta E_{см} = A_{Fe-Y} x \cdot (1-x), \quad (2)$$

где x – концентрация компонента Y, а $A_{Fe-Y} = \frac{z}{2} N (2\varepsilon_{Fe-Y} - \varepsilon_{Fe-Fe} - \varepsilon_{Y-Y})$.

В этой простой модели принимают, что энтропия растворения такая же, как для идеальных растворов, что заведомо неточно. К. Люпис [2] более корректно рассчитал энтропию смешения и получил в приближении квазирегулярных растворов выражение для избыточной свободной энергии растворения в виде:

$$\Delta G_{см}^{изб} = x A_{Fe-Y} (1-x) (1 - T/\tau), \quad (3)$$

где τ – постоянная величина для данной системы. Следующим приближением является модель субрегулярных растворов, в которой параметр A приобретает концентрационную зависимость.

Энергию и энтропию ферромагнитных сплавов обычно разделяют на магнитную и химическую части. Рассмотренные выше соотношения относятся ко второй, химической части. Для описания ферромагнитных компонент необходимо использовать термодинамику ферромагнитного упорядочения, параметрами которой являются точка Кюри, намагниченность и (или) магнитные моменты разных атомов сплава. Для чистых металлов, например, энергия ферромагнитной связи на атом E_f связана [3] с точкой Кюри T_c простыми соотношениями:

в приближении молекулярного поля

$$E_f(0) = -3k_B T_c \frac{\overline{S^2}}{S(S+1)}; \quad (4a)$$

в квазихимическом приближении

$$E_f(0) = -\frac{z}{2} k_B T_c \ln \frac{z}{z-2}, \quad (4б)$$

где z -координационное число, а S – спин атома. Из (4б) получаем для $z = 8$ (ОЦК решетка):

$E_f(0) = -4k_B T_c \ln \frac{4}{3} = -1,15 \cdot k_B T_c$; для $z = 12$ (ГЦК решетка) $E_f(0) = -6k_B T_c \ln 1,2 = -1,1 \cdot k_B T_c$. При

расчетах энергии на моль постоянную Больцмана k_B следует заменить на газовую постоянную R .

Вычисление [4, 5] энергии E_f на основе экспериментальных данных о магнитной теплоемкости железа действительно дает результат RT_c в согласии с приведенными оценками. Однако квази-химическое приближение не позволяет точно рассчитать магнитную теплоемкость и поэтому не получило распространения в термодинамике сплавов. В работах [6–8] были построены иные методики расчета энергии, теплоемкости и энтропии системы ферромагнитных спинов, основанные на правдоподобных физических аппроксимациях температурной зависимости теплоемкости. В работе [6] для энергии ферромагнитной связи при 0 К получено выражение

$$E_f(0) = -0,835 \cdot RT_c \ln(\beta + 1), \quad (5)$$

отличающееся от (4а) и (4б) видом зависимости от спинового момента. Здесь β – величина магнитного момента, выраженная в магнетонах Бора. Множитель $\ln(\beta+1)$ возникает потому, что магнитная теплоемкость C_m нормирована соотношением:

$$S(T \rightarrow \infty) = \int_0^{\infty} \frac{C_m}{T} dT = R \ln(\beta + 1), \quad (6)$$

где $S(T \rightarrow \infty)$ – энтропия разупорядоченных магнитных моментов. Поэтому, если представить теплоемкость C_m в виде произведения постоянного коэффициента на некую функцию приведенной температуры (T/T_c), как этого требует теория скэйлинга, то указанный коэффициент, а значит и выражение для магнитной энергии, оказывается пропорциональным величине $\ln(\beta+1)$. Отметим, что подобного множителя формулы (4а) и (4б) не содержат. Использование этого метода в принципе приводит к неплохому согласию интегральных величин с экспериментом [9, 10, 11]. Но выделить энергию смещения в аналитической форме, а не в виде численных данных в этом методе довольно сложно. Между тем накапливаются теоретические и экспериментальные результаты, свидетельствующие о сильном влиянии магнетизма на энергию смещения ферромагнитных сплавов [9, 12]. Цель данной работы заключается в анализе различных методов расчета магнитной компоненты энергии смещения для ОЦК сплавов Fe–Cr и Fe–Mn с целью установить в какой мере ферромагнетизм ответственен за отрицательный знак энергии смещения в этих сплавах, обнаруженный нами [13] и другими исследователями [14] у низкоконтрированных сплавов Fe–Cr.

Варианты расчета магнитного вклада энергии смещения

Если для чистого α -железа положить $\beta_0 = 2,21$, то формула (5) дает примерно такое же значение энергии, что и (4б). Однако при рассмотрении термодинамики сплавов вопрос о том, нужно ли учитывать энтропию разупорядочения магнитных моментов в выражении для E_f является принципиальным, поскольку энтропия $S(\infty)$ зависит от состава. В рамках метода [6, 7] учет необходим, причем в литературе рассматриваются 2 способа учета энтропии. В первом параметр β принимают равным среднему магнитному моменту на атом сплава $\bar{\beta}$ (вариант I).

Для первого варианта, основываясь на (5), найдем магнитную составляющую энергии смещения.

$$\Delta E_{cm}^f = -0,835 \cdot R \left[T_c \ln(\bar{\beta} + 1) - T_c^{Fe} \ln(\beta_0 + 1)(1 - x) - T_c^Y \cdot x \ln(\beta_0^Y + 1) \right] \quad (7)$$

где T_c^Y – точка Кюри или Неля чистого металла Y с ОЦК–решеткой, а β_0^Y – магнитный момент его атомов. Формулу (7) следует использовать для численных расчетов $\Delta E_{cm}^f(0)$ и энергии взаи-

мообмена $W_f = \frac{\Delta E_{cm}^f(0)}{x(1-x)}$. Но если известны концентрационные зависимости точки Кюри сплава и среднего магнитного момента:

$$\begin{aligned} T_c(x) &= T_c^{Fe} + \Delta T_c = T_c^{Fe} + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 + a_3 \cdot x^3, \\ \beta(x) &= \beta_0 + \Delta\beta = \beta_0 + b_1 \cdot x + b_2 \cdot x^2 + b_3 \cdot x^3, \end{aligned} \quad (8)$$

то на основе (7) можно получить приближенное аналитическое выражение для $\Delta E_{cm}^f(0)$, по форме соответствующей теории регулярных растворов:

$$\begin{aligned} \Delta E_{cm}^f = & -0,835 \cdot R \cdot x(1-x) \cdot \left[T_c^{Fe} \cdot \frac{b_1}{1+\beta_0} + \ln(1+\beta_0) \cdot (a_1 + \lambda) + \right. \\ & + x \cdot \left(T_c^{Fe} \cdot \frac{(b_1+b_2)}{1+\beta_0} + \ln(1+\beta_0) \cdot (a_1 + a_2 + \lambda) \right) + \\ & \left. + x^2 \left(T_c^{Fe} \cdot \frac{(b_1+b_2+b_3)}{1+\beta_0} + \ln(1+\beta_0) \cdot (a_1 + a_2 + a_3 + \lambda) \right) \right] \end{aligned} \quad (9)$$

где $\lambda = \left(T_c^{Fe} - T_c^Y \frac{\ln(\beta^Y + 1)}{\ln(\beta_0 + 1)} \right)$.

Множитель при $x(1-x)$ представляет энергию взаимобмена W_f , которая в общем случае оказывается зависящей от концентрации. При выводе (9) использовано приближенное равенство $\ln\left(1 + \frac{\Delta\beta}{1+\beta_0}\right) \approx \frac{\Delta\beta}{1+\beta_0}$, справедливое в области относительно низких концентраций, для которых $\frac{\Delta\beta}{1+\beta_0} < 1$. Если удержать второй член разложения логарифма в ряд, то это не изменит вид уравнения (9), а лишь приведет к переопределению величин:

$$b_2 \rightarrow b_2 - \frac{b_1^2}{2(1+\beta_0)}; \quad b_3 \rightarrow b_3 - \frac{b_1 b_2}{1+\beta_0}.$$

Для проведения расчетов по (7) и (9) были использованы данные [6] для точек Кюри и намагниченности α -сплавов Fe-Cr:

$$\begin{aligned} T_c(x) &= 1043 + 175,5 \cdot x - 2170,9 \cdot x^2 + 642,4 \cdot x^3, K \\ \beta(x) &= 2,216 - 2,3635 \cdot x - 0,2525 \cdot x^2; \\ T_c^{Cr} &= 310K, \beta_c^{Cr} = 0,4, \beta_0 = 2,216 \end{aligned} \quad (10)$$

Отсюда получим:

$$\begin{aligned} \lambda &= 954; & a_1 &= 175,5; & a_2 &= -2170,9; & a_3 &= 642,4; \\ b_1 &= -2,3635; & b_2 &= -1,121; & b_3 &= -0,186; & \frac{T_c^{Fe}}{1+\beta_0} &= 324,3. \end{aligned}$$

При этих численных значениях имеем:

$$W(0) = [-3840 + 16290 \cdot x + 11030 \cdot x^2], \text{ Дж/моль}, \quad (11)$$

Рассчитанные значения магнитной энергии взаимобмена приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты расчета по различным вариантам концентрационной зависимости магнитной энергии взаимобмена в сплавах Fe-Cr.

x	0,04	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	Прим.
W, кДж/моль Вариант I	-3,16	-2,10	-	1,83	3,88	6,47	9,90	12,97	16,25	Расчет по (11)
	-3,11	-2,09	-	1,63	3,63	5,77	8,09	10,63	13,39	Расчет по (7)
W, кДж/моль Вариант III	-8,20	-7,40	-6,0	-4,30	-2,28	0,31	3,90	9,45	19,95	Расчет по (16)

x	0,019	0,0625	0,125	0,188	0,25	0,31	0,375	0,5	0,56	0,69	0,75	Прим.
W, кДж/моль Вариант II	-15,2	-12,5	-5,48	-3,87	0,17	1,43	3,93	8,01	8,40	9,71	11,25	Расчет по (15)

Точный расчет по (7) или приближенная оценка на основе (11) в рамках варианта I дают примерно одинаковую картину изменения $W_f(0)$ при возрастании концентрации хрома. В области концентрации $0 < x < 0,2$ величина $W_f(0)$ отрицательна; ее модуль убывает с возрастанием x и достигает нуля вблизи $x = 0,2$, затем указанная величина меняет свой знак и далее непрерывно возрастает. Чтобы понять природу смены знака магнитной энергии взаимодействия, рассмотрим более простой случай сплава, для которого температура Кюри и средний магнитный момент линейно уменьшаются с ростом концентрации растворенного элемента, как это наблюдается, например, у сплавов Fe–Mn. В этом случае

$$a_2 = a_3 = b_2 = b_3 = 0; \quad a_1 = \frac{dT_c}{dx}; \quad b_1 = \frac{d\bar{\beta}}{dx}; \quad (12)$$

Выражение (9) принимает вид

$$\Delta E_{cm}^f = -0,835 \cdot R \cdot x \cdot (1-x) \ln(1 + \beta_0) \left[\frac{T_c^{\text{Fe}}}{(1 + \beta_0) \ln(1 + \beta_0)} \cdot \frac{d\bar{\beta}}{dx} + \left(\frac{dT_c}{dx} + T_c^{\text{Fe}} - T_c^R \cdot \frac{\ln(\beta_R + 1)}{\ln(\beta_0 + 1)} \right) \right] \quad (13)$$

Эта формула в двух отношениях уточняет известный результат Хиллберта [10]:

$$W \approx -S_f(\infty) \cdot \frac{dT_c}{dx} \quad (14)$$

Во-первых, магнитная компонента энергии смешения определяется не самим темпом изменения точки Кюри, а разностью T_c^{Fe} и $\left| \frac{dT_c}{dx} \right|$, поскольку для большинства сплавов железа $\frac{dT_c}{dx}$ отрица-

тельна. Если $\left| \frac{dT_c}{dx} \right| > T_c^{\text{Fe}}$ то энергия взаимодействия W положительна. Это означает, что магнитная энергия сплава $E_{\text{Fe}}^f(0) \cdot (1-x)$ с ростом концентрации примеси убывает по модулю быстрее, чем

магнитная энергия железа, разбавленного немагнитной примесью. Для случая $\left| \frac{dT_c}{dx} \right| < T_c^{\text{Fe}}$ энергия смешения отрицательна. Во-вторых, энергия смешения зависит от характера изменения среднего магнитного момента. При отрицательной величине $\frac{d\bar{\beta}}{dx}$ вклад этого слагаемого положителен.

Что же касается величины $T_c^R \cdot \frac{\ln(\beta_R + 1)}{\ln(\beta_0 + 1)}$, то за исключением случаев ферромагнитных примесей, она мала.

Используем выражение (13) для оценки магнитной составляющей энергии смешения ОЦК сплавов Fe–Mn, для которых [15] $\frac{d\bar{\beta}}{dx} = -1,45$, а $\frac{dT_c}{dx} = -1500$, и, соответственно, $E_{cm}^f = (3270 + 3700)x = 6970x$, Дж/моль. Таким образом, в общей энергии взаимодействия атомов ОЦК сплавов Fe–Mn, равной 23700 Дж/моль [16], магнитная составляющая равна 6970 Дж/моль. Из этой величины 3270 Дж/моль обуславливаются уменьшением среднего магнитного момента, а 3700 Дж/моль возникают потому, что марганец снижает точку Кюри сильнее, чем при простом разбавлении.

В случае растворов Fe–Cr ситуация несколько иная. Хром сначала слабо влияет на положение точки Кюри, чем и обусловлено отрицательное значение W , несмотря на положительный вклад от уменьшения магнитного момента. Но затем, при $x_{\text{Cr}} > 0,2$, снижение точки Кюри становится резким, так что знак W оказывается положительным.

При втором способе учитывают, что атомы разного сорта в парамагнитном состоянии могут иметь различные магнитные моменты, величины которых такие же, как и в ферромагнитном состоянии (вариант II). В этом случае, например, для сплавов Fe–Cr:

$$\Delta E_{cm}^f(0) = -0,835 \cdot R \left[T_c \left(x \cdot \ln(\beta_{\text{Cr}} + 1) + (1-x) \ln(\beta_{\text{Fe}} + 1) \right) - T_c^{\text{Fe}} \ln(\beta_0 + 1) - T_c^{\text{Cr}} \ln(\beta_{\text{Cr}} + 1) \right] \quad (15)$$

Магнитные моменты атомов хрома и железа были рассчитаны в [13] и представлены в таблице 2. В области малых концентраций хрома x_{Cr} магнитный момент атома хрома равен $-1,7\mu_B$ (знак

минус указывает, что момент ориентирован антипараллельно моменту железа). Интересно, что добавление хрома приводит сначала к возрастанию среднего магнитного момента на атомах железа. В итоге не только точка Кюри, но и магнитная энтропия возрастают для малых добавок хрома. Оба эффекта приводят к появлению больших по модулю, но отрицательных значений энергии взаимодействия. Затем, по мере роста концентрации, происходит уменьшение расстояния между соседними атомами хрома, магнитные моменты на которых оказываются параллельными, что противоречит антиферромагнитному характеру поведения чистого хрома в ОЦК решетке. Поэтому магнитные моменты на атомах хрома при $x_{Cr} > 0,0625$ начинают резко уменьшаться, достигая нулевого значения при $x_{Cr} > 0,45$. Уменьшаются и магнитные моменты на атомах железа. Точка Кюри (мера энергии магнитной связи) резко снижается при $x_{Cr} > 0,1$. По этим причинам магнитная энергия смешения проходит через ноль вблизи $x_{Cr} = 0,2$ и возрастает в области положительных значений. Для $x_{Cr} = 0,75$ магнитная компонента энергии взаимодействия равна 11,253 кДж/моль, тогда как полная величина W составляет 25 кДж/моль [14]. Отсюда найдем химическую составляющую 13,8 кДж/моль, которая, предположительно, не зависит от состава. Для сплава с малой концентрацией хрома $x_{Cr} = 0,015$ магнитная компонента (-15,2 кДж/моль) по модулю выше, чем химическая. Поэтому полная энергия оказывается отрицательной (-1,4 кДж/моль), хотя точность такой оценки невелика.

В качестве варианта III было использовано квазихимическое приближение (4б), согласно которому для сплавов энергия смешения определяется только изменением точки Кюри:

$$E_{см}^f(0) = -1,15 \cdot R \left[T_c - T_c^{Fe} \cdot (1-x) - x \cdot T_c^{Cr} \right] \tag{16}$$

без учета энтропийного эффекта от магнитных моментов. Поэтому при малых x_{Cr} энергия взаимодействия отрицательна (табл.1). Хотя получившаяся величина по модулю почти в 2 раза больше, чем в варианте I, она все же существенно ниже, чем дают расчеты в варианте II. Переход значений W_f через ноль происходит в окрестности $x_{Cr} = 0,5$.

Данные расчетов, представленные в таблице 1, свидетельствуют о том, что все варианты расчета магнитной энергии смешения дают однотипный результат: переход от отрицательных значений к положительным. Но только вариант III, в котором учитывается энтропия индивидуальных атомных моментов и эффект резкого возрастания момента на примесных атомах при их малых концентрациях обеспечивают не только качественное, но и количественное согласие с пер-вопринципным расчетом.

Таблица 2
Магнитные моменты на атомах железа и хрома, а также магнитная энтропия сплавов Fe-Cr

№	Концентрация хрома, x	Магнитные моменты атомов, в μ_B		Магнитная энтропия сплава $S_f(0)$, $\frac{Дж}{К \times моль}$
		Fe	Cr	
0	0	2,229	1,17217	8,136
1	0,019	2,268	1,705	8,200
2	0,0625	2,345	1,64	8,282
3	0,125	2,289	1,01	7,838
4	0,1875	2,375	0,723	7,567
5	0,25	2,195	0,505	6,755
6	0,3125	2,188	0,446	6,333
7	0,375	2,148	0,24	5,536
8	0,4375	2,083	0,072	4,607
9	0,5	2,069	0,048	4,055
10	0,5625	1,921	0,143	3,778
11	0,625	1,945	0,035	2,961
12	0,6875	1,967	0,155	3,048
13	0,75	1,886	0,122	2,439

Выводы

1. Магнитная компонента энергии смешения ферромагнитных сплавов может оказать значительное влияние на концентрационную зависимость полной энергии смешения и даже изменить ее знак для определенного диапазона концентраций.

2. В отсутствие точного теоретического выражения для энергии ферромагнитных сплавов при 0 К для расчетов магнитной энергии в термодинамике используется ряд приближенных формул, выражающих данную энергию через величины температуры Кюри и спин атомов, образующих сплав. Показано, что точнее всего энергия смешения сплавов системы Fe–Cr как функция концентрации описывается в рамках приближения, в котором магнитная энергия зависит от магнитных моментов атомов сплава как $\ln\left(\frac{\mu_i}{\mu_0} + 1\right)$.

Литература

1. Лесник, А.Г. Модели межатомного взаимодействия в статистической теории сплавов / А.Г. Лесник. – М.: Физматгиз, 1962. – С. 43.
2. Люпис, К. Химическая термодинамика материалов / К. Люпис. – М.: Metallurgia, 1989. – 503 с.
3. Вонсовский, С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский. – М. Наука, 1971. – 1032 с.
4. Kohlhaas, R. Zur Thermodynamik des Curie-Punktes bei Nickel und Eisen / R. Kohlhaas, H. Lange // Zeitschrift für angewandte Physik. – 1963. – В. 15, Н. 3. – S. 193–197
5. Weiss, R.J. Components of the thermodynamic function of iron / R.J. Weiss, K.J. Tauer // Phys. Rev. – 1956. – V. 102, № 6. – P. 1490–1496.
6. Chang, Y.Y. Thermodynamic description and phase relationships of the Fe–Cr system / Y.Y. Chang, J.C. Lin, Y.A. Chang // Calphad. – 1987. – V. 11. – P. 57–72.
7. Inden, G. The role of magnetism in the calculation of phase diagrams / G. Inden // Physica 103 B. – 1981. – № 1. – P. 82–100.
8. Hillert, M. The magnetic alloying effect / M. Hillert // Calphad. VII, 1978, April 10–13. – P. 80–84.
9. Miodownik, A.P. The effect of magnetic transformations on phase diagrams / A.P. Miodownik // Bull. Alloy Phase Diagr. – 1982. – V. 2, № 4. – P. 495–412.
10. Hillert, M. The alpha-gamma equilibrium in Fe–Mn, Fe–Mo, Fe–Ni, Fe–Sn and Fe–W system / M. Hillert, T. Wada, H. Wada // J. Iron and Steel Inst. – 1967. – V. 205, № 5. – P. 539–546.
11. Зайцев А.И., Земченко М.А. Могутнов Б.М. Термодинамические свойства сплавов железа с хромом II // Фазовые равновесия. – 1990. – Т. 64, № 5. – С. 1195–1202.
12. Nishizawa, T. Thermodynamic analysis of solubility and miscibility gsp in ferromagnetic alpha iron alloys / T. Nishizawa, M. Hasebe, M. Ko // Acta Met. – 1979. – V. 27. – P. 817–828.
13. Мирзоев, А.А. Расчет энергии смешения сплавов Fe–Cr первопринципными методами компьютерного моделирования / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, Д.А. Мирзаев // Физика металлов и металловедение. – 2004. – Т. 97, № 4. – С. 11–16.
14. Olsson, P. Ab initio formation energies of Fe–Cr alloys / P. Olsson, I.A. Abrikosov, L. Vitos, J. Wallenius // Journal of Nuclear Materials. – 2003. – V. 321. – P. 84–90.
15. Мирзоев, А.А. Расчет энергии смешения и магнитных свойств компонентов сплавов Fe–Mn: первопринципный расчет в основном состоянии / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, Д.А. Мирзаев // Физика металлов и металловедение. – 2006. – Т. 101, № 6. – С. 371–378.
16. Kirchner, G. The Distribution of Chromium between Ferrite and Austenite and Thermodynamics of α/γ Equilibrium in the Fe–Cr and Fe–Mn Systems / G. Kirchner, T. Nishizawa, B. Uhrenius // Met. Trans. – 1973. – V. 4, № 1. – P. 167–174.

Поступила в редакцию 14 января 2008 г.

ПРИРОДА МОНОКЛИННЫХ СТРУКТУР В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ СО СВЕРХВЫСОКИМ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ЭФФЕКТОМ

С.В. Рущиц, В.Л. Ильичев

Показано, что гипотеза об адаптивной природе промежуточной M_C фазы в сегнетоэлектриках PMN-хРТ и PZN-хРТ со сверхвысокой пьезоэлектрической деформацией, трактуемая M_C фазу как двойникованную на наноуровне тетрагональную структуру, является ошибочной. В действительности, фаза M_C является истинно моноклинной структурой.

Твердые растворы $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-x\text{PbTiO}_3$ и $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-x\text{PbTiO}_3$, обозначаемые соответственно как (PZN-хРТ) и (PMN-хРТ), обладают исключительно высокой (более 1 %) пьезоэлектрической деформацией [1] и претендуют на роль следующего поколения электромеханических материалов. В высокотемпературной области они имеют простую кубическую структуру (С) перовскитного типа и находятся в параэлектрическом состоянии. При охлаждении кубическая структура в зависимости от содержания комплекса РТ испытывает фазовый переход в ромбоэдрическую (R) или тетрагональную структуру (Т), сопровождающийся возникновением спонтанной поляризации. Фазовые области R и Т фаз в указанных материалах разделены областью существования структур с пониженной симметрией (рис. 1, а). В твердых растворах PMN-хРТ основная промежуточная структура M_C имеет моноклинную решетку пространственной группы Pm с параметрами $c_m > a_m > b_m$, $\beta > 90^\circ$ и осью моноклинности b_m , направленной вдоль оси [010] псевдокубической решетки (рис. 1,б) [2]. Промежуточная орторомбическая (O) структура в системе PZN-хРТ относится к пространственной группе $Bmm2$, но, по существу, является предельным случаем моноклинной структуры M_C с параметрами $c_m = a_m > b_m$ [3].

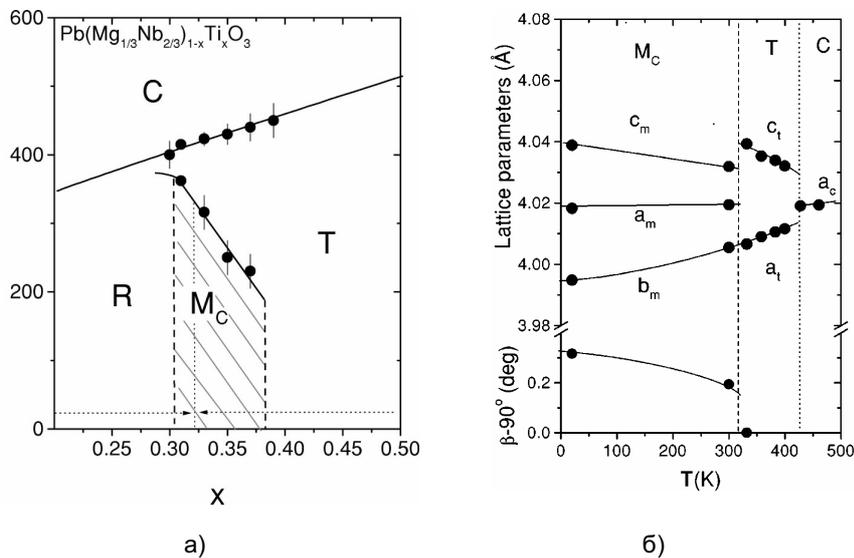


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы PMN-хРТ (а) и температурная зависимость параметров решетки фаз в PMN-33РТ (б) [2]

Чрезвычайно высокий пьезоэлектрический эффект наблюдается в кристаллах, составы которых лежат вблизи или внутри области существования промежуточных структур. Приложение электрического поля вдоль направления [001] псевдокубической решетки таких кристаллов вызывает в них обратимые фазовые превращения $M_C \rightarrow T$ (в системе PMN-хРТ) или $O \rightarrow M_C \rightarrow T$ (в системе PZN-хРТ). Низкая симметрия промежуточных структур облегчает поворот вектора поляризации к направлению [001], а увеличение доли доменов с осью c , направленной вдоль электрического поля и резкое изменение параметра c в процессе $M_C \rightarrow T$ превращения обеспечивают высокую обратимую деформацию.

Вопрос о природе промежуточных низкосимметричных структур в системах PMN-хРТ и PZN-хРТ остается дискуссионным. В [4] их появление обосновано в рамках теории Гинзбурга–Ландау–Девоншира (ГЛД). Однако, в [5, 6] отмечено, что теория ГЛД не в состоянии предсказать наблюдаемые инвариантные соотношения между параметрами кристаллических решеток тетрагональной структуры (a_t, c_t) и низкосимметричных фаз (a_m, b_m, c_m) :

$$a_m + c_m = a_t + c_t. \quad (1)$$

Для объяснения этих соотношений в [5, 6] использована теория адаптивных фаз [7]. Согласно [5–7] моноклинные структуры О и МС на самом деле представляют собой смесь дисперсных пластинчатых 90° -доменов обычной тетрагональной структуры, представляющих собой двойники по плоскостям типа (101) и образующихся для минимизации упругой энергии кристалла. Полагается, что такая смесь, неоднородная на наноуровне, на макроскопическом уровне проявляет себя как гомогенная моноклиновая структура с параметрами решетки

$$a_m = a_t \omega + c_t (1 - \omega), \quad c_m = c_t \omega + a_t (1 - \omega), \quad b_m = a_t \quad (2)$$

где ω и $(1 - \omega)$ – доли двух ориентировок тетрагональной фазы с осями c , ориентированными вдоль направлений [001] и [100], соответственно. Легко видеть, что в этом случае наблюдаемые инвариантные соотношения (1) выполняются естественным образом. В [8] приведена оценка толщины двойников, которые за счет когерентного рассеяния способны сформировать дифракционную картину, соответствующую усредненной моноклиновой решетке. Сообщается, что такие нанодвойники толщиной порядка 10 нм обнаружены в МС фазе монокристалла PMN-33РТ [9].

Покажем, что гипотеза работ [5, 6], трактующая моноклинные и ромбические фазы в системах PMN-хРТ и PZN-хРТ как двойникованную на наноуровне тетрагональную структуру, является ошибочной. Во-первых, наблюдаемые инвариантные соотношения (1), которые авторы работ [5, 6], рассматривают как подтверждение их гипотезы, можно обосновать и без представлений о тетрагональных доменах. Действительно, превращение слабо тетрагональной фазы с параметрами решетки a_t и $c_t = a_t(1 + \varepsilon_0)$ ($\varepsilon_0 \ll 1$) в моноклиновую фазу с параметром решетки $b_m = a_t$ описывается плоской деформацией

$$\mathbf{P} = \mathbf{I} + \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & g \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Здесь \mathbf{I} – единичная матрица, а компоненты $\varepsilon_{11} = (a_m - a_t)/a_t$, $\varepsilon_{33} = (c_m \cos(\alpha) - a_t)/a_t$, $g = (1 + \varepsilon_{33})(1 + \varepsilon_0) \operatorname{tg}(\alpha)$, $\alpha = \beta - \pi/2$ являются малыми величинами. Тогда в рамках линейного приближения получаем: $a_m + c_m \approx a_t(1 + \varepsilon_{11}) + c_t(1 + \varepsilon_{33}) \approx a_t + c_t + a_t(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{33})$. В силу малого изменения объема при $T \rightarrow M_c$ превращении $\varepsilon_{11} \approx -\varepsilon_{33}$ и, соответственно, $a_m + c_m \approx a_t + c_t$. Очевидно, что это соотношение справедливо не только для превращения $T \rightarrow M_c$, но и для любого другого превращения, которое описывается плоской деформацией с малыми компонентами ε_{ij} и пренебрежимо малым изменением объема. Таким образом, выполнение инвариантного соотношения (1) не может служить подтверждением гипотезы [5, 6].

Во-вторых, гипотеза [5, 6] противоречит результатам дифракционных исследований структуры МС. При изучении монокристаллов о появлении моноклиновой структуры в результате $T \rightarrow M_c$ превращения судят по расщеплению рефлекса 200 тетрагональной фазы на три отдельных рефлекса (рис. 2,б). Один из рефлексов приписывают доменам структуры МС с ориентировкой, изображенной на рис. 2,а; второй – доменам с зеркально-симметричной относительно плоскости (001) ориентировкой; третий – доменам, повернутым на 90° вокруг оси c .

В работах [5, 6, 8] наблюдаемое расщепление рефлекса 200 рассматривают как результат двойникования отдельных участков тетрагональной структуры по плоскостям семейства $\{10.1\}$, не содержащим ось тетрагональности (рис. 2, в). Полагается, что двойники по плоскости $(\bar{1}01)$ не дают обособленного отражения (обозначенного крестом на рис.2, в), но смещают рефлекс 200 в направлении $[\bar{1}01]$. Аналогично, двойники по плоскости (101) смещают рефлекс 200 в направлении [101]. В доменах с двойниками по плоскостям (011) и $(0\bar{1}1)$ рефлекс 200 тетрагональной

структуры остается не смещенным. Тонкие двойники действительно могут вызвать смещение рефлексов без появления обособленных двойниковых отражений [10]. Однако, очевидно, что рефлекс 002 тетрагональной структуры, располагающийся на том же узловом ряду, перпендикулярном плоскости двойникования, также должен испытать аналогичное смещение и расщепиться на два рефлекса, тогда как по данным [11, 12] он остается синглетом.

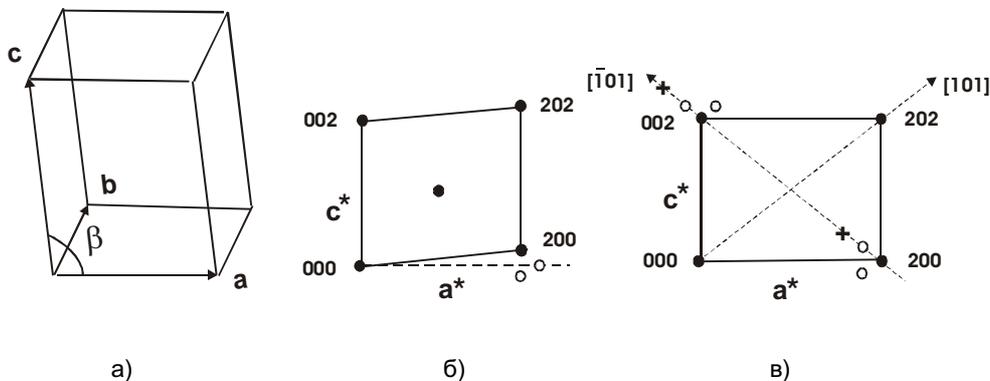


Рис. 2. Расщепление рефлекса 200 структуры M_C

На дифрактограммах поликристаллов превращение $T \rightarrow M_C$ сопровождается расщеплением на дуплет отражения 111 тетрагональной структуры и резким уменьшением углового расстояния между дублетами 200–020. Нанодвойники по плоскостям {10.1} способны вызвать кажущееся падение степени тетрагональности [10], однако они в принципе не могут быть причиной расщепления отражений 111 поликристаллов. Действительно, часть рефлексов, формирующих отражение 111, не подвержено влиянию указанных двойников (вектор двойникового сдвига параллелен отражающим плоскостям), а другая часть рефлексов испытывает смещение и уширение в направлении, почти перпендикулярном дифракционному вектору. Соответственно, такое уширение и смещение практически не проявляется на дифрактограммах.

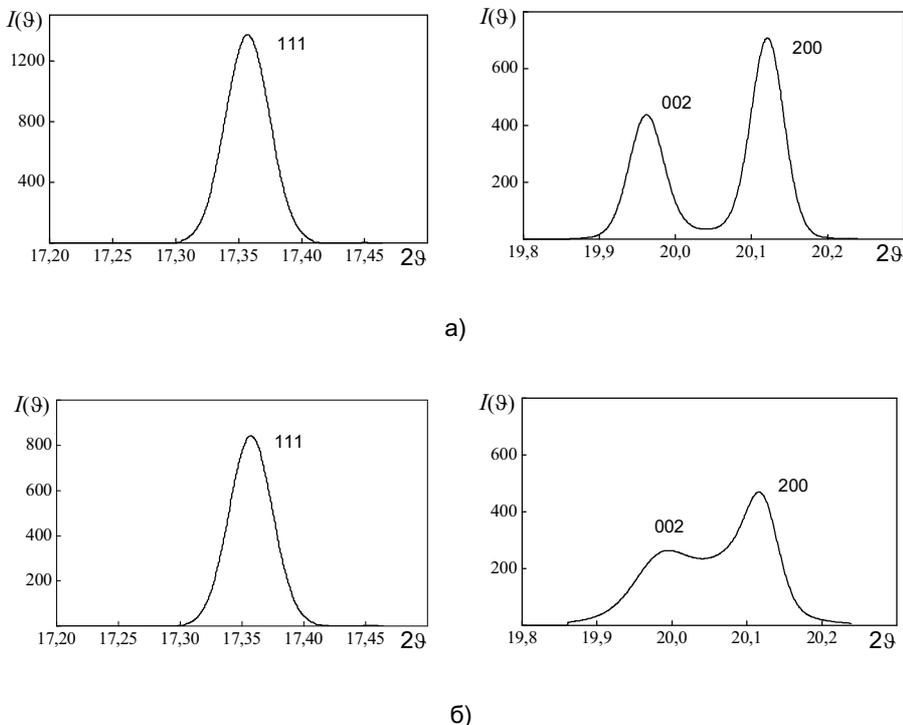


Рис. 3. Теоретические дифрактограммы тетрагональной структуры, содержащей двойники по плоскостям {10.1}: а) двойники со средней толщиной 100 нм; б) двойники со средней толщиной 10 нм

В подтверждении сказанного на рис. 3 приведены расчеты теоретических профилей интенсивности отражений поликристаллов тетрагональной фазы, методом изложенным нами в работах [10, 13]. Видим, что переход от тетрагональной структуры с относительно толстыми двойниками, обычно образующимися в результате $C \rightarrow T$ превращения, к нанодвойникованной тетрагональной структуре вызывает лишь уменьшение эффективной степени тетрагональности, но не приводит к изменению профиля отражения 111 и, соответственно, к изменению симметрии кристаллической решетки.

Таким образом, следует признать: гипотеза работ [5, 6] о том, что структура M_C в системах PMN-хРТ и PZN-хРТ представляет собой нанодвойникованную тетрагональную структуру, является ошибочной. В действительности, фаза M_C является истинно моноклинной структурой, гомогенной не только на макроскопическом уровне, но и на наноуровне.

Работа поддержана грантом РФФИ 05-08-33707-а.

Литература

1. Park, S.-E. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals / S.-E. Park, T.R. Shrout // *J. Applied Physics* – 1997. – V. 82, № 4. – P. 1804–1811.
2. Phase diagram of the ferroelectric relaxor $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ / B. Noheda, D.E. Cox *et al.* // *Physical Review B*. – 2002. – V. 66, № 5. – P. 05410-1–05410-10.
3. Phase diagram of the ferroelectric relaxor $(1-x)\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ / D. La-Orauttapong, B. Noheda *et al.* // *Physical Review B*. – 2002. – V. 65, № 14. – P. 144101-1–14101-6.
4. Vanderblit, D. Monoclinic and triclinic phases in higher-order Devonshire theory / D. Vanderblit, M.H. Cohen // *Physical Review B*. – 2001. – V. 63, № 7. – P. 094108-1–094108-6.
5. Conformal miniaturization of domains with low domain-wall energy: monoclinic ferroelectric states near the morphotropic phase boundaries / Y.M. Jin, Y.U. Wang *et al.* // *Physical Review Letters*. – 2003. – V. 91, № 19. – P. 197601-1–197601-4.
6. Wang, Yu U. Three intrinsic relationships of lattice parameters between intermediate monoclinic M_C and tetragonal phase in ferroelectric $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ and $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ near morphotropic phase boundaries / Yu U. Wang // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73, № 1. – P. 014113-1–014113-13.
7. Adaptive phase formation in martensitic transformation / A.G. Khachatryan, S.M. Shapiro *et al.* // *Physical Review B*. – 1991. – V. 38, № 3. – P. 1695–1704.
8. Wang, Yu U. Diffraction theory of nanotwin superlattices with low symmetry phase / Yu U. Wang // *Physical Review B*. – 2006. – V. 74, № 10. – P. 104109-1–104109-13.
9. Hierarchical micro-/nanoscale domain structure in M_C phase of $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ single crystal / H. Wang, J. Zhu *et al.* // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V. 89, № 4. – P. 042908-1–042908-3.
10. Рушиц, С.В. Новые возможности рентгенографического изучения планарных дефектов и их роли в фазовых превращениях / С.В. Рушиц, Д.А. Мирзаев, В.Л. Ильичев // *Физика металлов и металловедение*. – 1993. – Т. 76, № 2. – С. 107–119.
11. Electric-field-induced phase transitions in rhombohedral $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ / B. Noheda, Z. Zong *et al.* // *Physical Review B*. – 2002. – V. 65, № 22. – P. 224101-1–224101-7.
12. Neutron diffraction study of field-cooling on the relaxor ferroelectric $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.92}\text{Ti}_{0.08}]\text{O}_3$ / K. Ohwada, K. Hirota *et al.* // *Physical Review B*. – 2003. – V. 67, № 9. – P. 094111-1–094111-8.
13. Рушиц, С.В. Планарные дефекты в мартенситных плотноупакованных структурах с орторомбическими и моноклинными искажениями. 1. Теория дифракции / С.И. Рушиц, Д.А. Мирзаев // *Физика металлов и металловедение*. – 2005. – Т. 99, № 6. – С. 19–29.

Поступила в редакцию 17 января 2008 г.

РАССЕЯНИЕ РЭЛЕЕВСКИХ ВОЛН В ОСТРОУГОЛЬНОМ КЛИНЕ

Х.Б. Толипов

Определена структура рассеянного поля при взаимодействии неоднородной поверхностной волны с наклонной плоскостью (т.е. среда имеет форму клина). Интерес к углубленному изучению рассеяния поверхностных волн на ребре клина поддерживается поиском физических механизмов формирования акустического поля, обусловленного геометрией клина и акустической анизотропией среды. В данной работе впервые построена математическая модель распространения акустических волн в угловой области при малых углах раствора клина. Рассчитанная волновая картина удовлетворительно согласуется с известными измерениями.

Взаимодействие рэлеевских волн с ребром клина представляет собой важную проблему, имеющую многочисленные приложения в технике. Изучение ее интенсивно ведется уже с первых экспериментальных пионерских работ [1]. Измерения показали, что угловые изменения модулей коэффициентов отражения и прохождения поверхностных волн имеют сложный осциллирующий характер. Точное решение задачи получено только для больших углов клина, когда пространственная структура акустического поля набегающего на его ребро остается неизменной [2, 3]. При малых углах из-за влияния второй грани клина происходит изменение структуры падающего на его ребро поля, и решение задачи классическими методами наталкивается на математические трудности. Как будет показано ниже, основным моментом при решении этой задачи является учет особенностей акустического поля, возникающих при распространении волн в клине.

Некоторые качественные особенности движения частиц в клиновидной среде являются известными [4]:

1. В окрестности ребра волновое поле имеет бимодальную структуру, а вдали – унимодальную. Расчет, основанный на приведенных формулах в [4], показывает, что перестройка унимодальной в бимодальную структуру происходит при определенном критическом расстоянии ℓ от ребра клина:

$$\ell = 0,76 \lambda \operatorname{ctg} \theta.$$

2. Вблизи кромки клина акустическое поле можно представить в виде суммы плоских волн – падающей и отраженной от ребра клина. В дальней зоне установившаяся волновая картина имеет характер бегущих по разным граням клина рэлеевских волн, распространяющихся на бесконечность, тогда как в окрестности ребра волновая картина приобретает характер стоячих волн.

3. Объемная волна формируется лишь в том случае, когда проекция волнового вектора падающей рэлеевской волны на вторую грань клина уменьшается с изменением угла клина до волнового вектора сдвиговой волны.

Физическая модель

Отметим, что различие в физической природе поверхностной рэлеевской волны от объемных проявляется в том, что рэлеевская волна представляет совокупность продольной и сдвиговой колебаний частиц среды. При приближении к ребру клина рэлеевская волна эволюционирует в симметричную и антисимметричную моды (рис. 1).

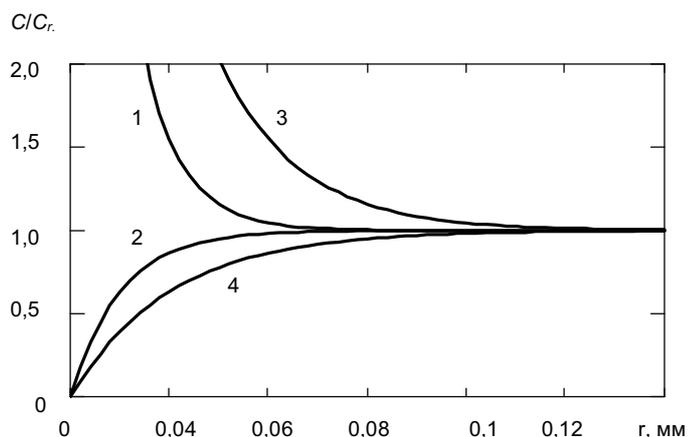


Рис. 1. Изменение скорости рэлеевской волны при приближении к ребру для углов клина $\alpha_1 = 20^\circ$ (кривые 1, 2), $\alpha_2 = 10^\circ$ (кривые 3, 4).

Антисимметричная компонента волны проходит до ребра, затем отражается от самой ее кромки и, складываясь с падающей, создает стоячую волну.

Симметричная компонента разделяется – часть волны на определенном расстоянии от вершины клина отражается, а другая проходит на вторую грань клина.

Следуя подходу, предложенному в [5], изменение амплитуд смещений волны при малых углах клина можно объяснить интерференционными факторами. Формирование рэлеевской волны и распределение энергии между отраженными и прошедшими на вторую грань клина волнами Рэля происходит в области перестройки бимодальной структуры. Возникающая разность фаз между антисимметричной и симметричной компонентами, изменяющаяся от угла клина, является причиной осцилляций коэффициентов отражения и прохождения при малых углах клина.

Решение задачи

Формируемая рэлеевская волна представляет сумму продольной U_ℓ поперечной U_t составляющих [1]:

$$U_r = U_\ell + U_t, \quad (1)$$

где амплитуда этих составляющих на поверхности имеет вид:

$$U_\ell = Ak_r \left(1 - \frac{2q_r s_r}{k_r^2 + s_r^2} \right),$$

$$U_t = Aq_r \left(1 - \frac{2q_r^2}{k_r^2 + s_r^2} \right),$$

с обозначениями: $q_r = \sqrt{k_\ell^2 - k_r^2}$, $s_r = \sqrt{k_t^2 - k_r^2}$, $p = -i\sqrt{q_r / s_r}$, k_ℓ, k_t, k_r – соответственно волновые числа продольной, сдвиговой и рэлеевской волн.

При падении на ребро клина возникает отраженное волновое поле, которое распространяется от ребра на той же грани, что и падающая, и также волновое поле, прошедшее на вторую грань клина.

Поскольку фазы отраженных от ребра клина волн и от области перестройки бимодальной структуры противоположны фазе падающей, то в сформированном отраженном волновом поле они находятся в одной фазе. Однако, в сформированном на второй грани волновом поле, которое состоит из отраженного от ребра клина и прошедшем с той же фазой на вторую грань волновом поле эти фазы противоположны.

Следовательно, сформированную в области перестройки бимодальной структуры отраженную от грани клина волну с амплитудой U_{ro} и прошедшую на вторую с амплитудой U_{rp} волны Рэля можно представить как результат суперпозиции сдвиговых и продольных колебаний:

$$U_{rp} = \sqrt{(U_1^2 + U_2^2 + 2U_1U_2 \cos(\delta\varphi))}, \quad (2)$$

$$U_{ro} = \sqrt{(U_1^2 + U_2^2 - 2U_1U_2 \cos(\delta\varphi))}. \quad (3)$$

Для расчетов изменения скорости симметричной $V_A(r)$ и антисимметричной $V_S(r)$ (рис. 1) мод удобнее аппроксимировать зависимостями:

$$V_A(r) = 1 - \exp(-2r), \quad V_S(r) = \exp(r - 0.76)^{-2.5},$$

и тогда разность фаз между интерферирующими волнами определится как:

$$\delta\varphi = \frac{2\pi}{T} \left(2 \int \frac{dx}{V_A(r)} - 2 \int \frac{dx}{V_S(r)} \right). \quad (4)$$

При приближении волны к ребру усиливается влияние второй грани клина, напряжения на этой грани, вызываемые распространяющейся волной, растут, что ведет к нарастанию по мере движения амплитуд смещений трансформированных объемных волн. Поэтому, затухание рэлеевской волны при приближении к ребру монотонно увеличивается за счет оттока энергии в объемные волны (рис. 2).

Считая, что в сформированной рэлеевской волне антисимметричная мода совпадает по фазе с симметричной, для последней амплитуды волн определяются соотношениями (2, 3), в которых набег фаз $\delta(\varphi)$ находятся из (4).

Амплитуды колебаний в (2, 3) с учетом коэффициента затухания $\delta(\theta)$, характеризующего убывание амплитуды за счет переизлучения в объемные волны, принимает вид:

$$U_1 = A \exp [ik_r - \delta(\theta)]r, \quad (2)$$

$$U_2 = A \exp [ik_r - \delta(\theta)]r. \quad (3)$$

Характеризующий затухание множитель $\exp(-\delta(\theta)r)$ одинаков для волн, бегущих и в положительном, и в отрицательном направлениях, т.е. распределение амплитуд падающих и отраженных волн являются подобными.

Результаты численного моделирования зависимостей модулей коэффициентов прохождения и отражения рэлеевской волны приведены на рис. 3, 4 (экспериментальные точки из [1]).

Как показывает анализ полученных кривых, предложенная физическая модель, описывающая эволюцию амплитуд колебаний поверхностной волны при ма-

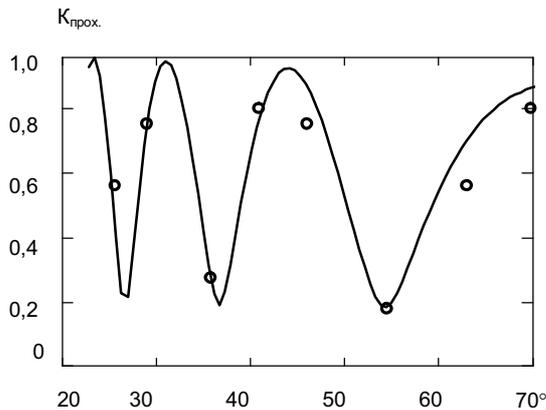


Рис. 3. Угловая зависимость модуля коэффициента прохождения рэлеевской волны

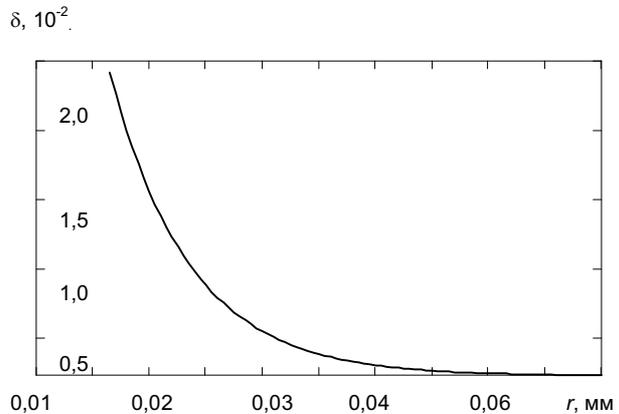


Рис. 2. Угловая зависимость коэффициента затухания рэлеевской волны при угле клина $\alpha = 10^\circ$ от расстояния до ребра.

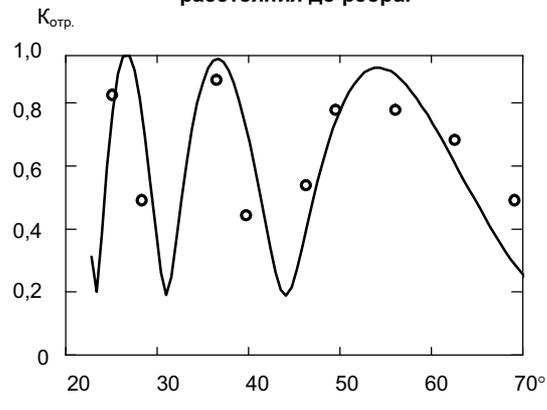


Рис. 4. Угловая зависимость модуля коэффициента отражения рэлеевской волны

лых углах клина, соответствует наблюдаемой динамике движений волны. Отметим также, что представленная модель позволяет понять основные особенности дифракции волн на ребре клина при малых его углах.

Литература

1. Викторов, И.А. Физические основы применения ультразвуковых волн Рэля и Лэмба в технике / И.А. Викторов. – М.: Наука, 1966. – 165 с.
2. Гуревич, С.Ю. Особенности дифракции поверхностных волн на ребре клине / С.Ю. Гуревич, Х.Б. Толипов // ПМТФ. – 2003. – № 5 – С. 161–168.
3. Бучельников, В.Д. Особенности рассеяния неоднородной волны на наклонной поверхности / В.Д. Бучельников, С.Ю. Гуревич, Х.Б. Толипов // Сборник трудов XVIII сессии Российского акустического общества. – 2006. – Т. 1. – С. 171–173.
4. Толипов, Х.Б. Двумерная задача распространения акустических колебаний в клине / Х.Б. Толипов // ММ. – 2003. – Т. 15, № 10. – С. 105–108.
5. Крылов, В.В. Отражение и прохождение волн Рэля в клине / В.В. Крылов, В.Г. Можаяев // Акустический журнал. – 1985. – Т. 31, № 6. – С. 751–755.

Поступила в редакцию 24 декабря 2007 г.

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ НА ТЕРМОЛИЗ ОКСИГИДРАТА ЦИРКОНИЯ

В.В. Авдин, Е.А. Никитин

При использовании золь-гель метода формирование структуры оксигидратных гелей происходит в неравновесных условиях, при которых выбор направления полимеризации определяется скоростью гелеобразования. На скорость гелеобразования влияют такие факторы как скорость прибавления осадителя, электромагнитное облучение, присутствие ПАВ и условия последующей обработки геля. Изменение направлений полимеризации приводит к перераспределению связанной воды между полимерными областями с различной структурой, что находит отражение в термолитических характеристиках гелей. При низких скоростях гелеобразования формируются преимущественно упорядоченные области с большим количеством как мостиковых ол-связей, так и оксо-связей.

Введение

При синтезе оксигидратных гелей в условиях, обеспечивающих медленную скорость гелеобразования, возможности структурных перестроек элементов геля очень высоки, что приводит к формированию наиболее стабильных в данных условиях упорядоченных надмолекулярных структур [1]. В процитированной работе для синтеза использован способ введения аммиака или едкого натра в маточный раствор при помощи капельной воронки. Капли осадителя создают области локального пересыщения маточного раствора и, согласно данным работы [2], вызывают появление высокомолекулярных неструктурированных продуктов полимеризации и поликонденсации. Минимальная скорость введения аммиака при этом составляет около 15...20 мкл/с. В данной работе предпринята попытка снижения скорости гидролиза как за счёт использования другого способа введения аммиака, так и за счёт присутствия в системе ПАВ. Влияние скорости гелеобразования на термолиз оксигидратов циркония оценили по кривым дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Эксперимент

Оксигидраты циркония синтезировали при помощи гидролиза аммиаком или едким натром водных растворов оксихлорида циркония. Щелочной агент с концентрацией 0,1 моль/л вводили в раствор оксихлорида циркония с концентрацией 0,0175 моль/л (конечная концентрация после введения всего осадителя – 0,014 моль/л), помещённый в реактор ёмкостью 5 л. Количество оксихлорида циркония в реакторе – 0,07 моль, исходный объём маточного раствора – 4 л, конечный – 5 л, рН синтеза – 9,15, время синтеза составило 5 с для быстрого гидролиза и 120 ч (5 суток) для медленного гидролиза. Скорость введения аммиака в медленном гидролизе составила 2,2...2,4 мкл/с. Кроме того, для исследования возможности развития в маточном растворе нескольких альтернативных направлений полимеризации и поликонденсации, в ряде синтезов добавляли не сразу весь необходимый объём аммиака, а порциями по 70 мл (сохраняя скорость введения аммиака 2,2...2,4 мкл/с) с интервалом 10 суток (поддерживая герметичность реактора). Общее время синтеза при этом составило 5 месяцев. Специального облучения в этих синтезах не проводили, реактор находился при обычном освещении в лаборатории.

Введение аммиака в синтезах с медленным гидролизом осуществляли при помощи специального приспособления, состоящего из сифона, перепускного клапана и тонкой иглы из нержавеющей стали. Сифон располагался на высоте около 1,5 м над уровнем жидкости в реакторе. Большой диаметр сифона и значительная высота, на которой он был расположен, обеспечили незначительное (менее 10 %) изменение напора и, как следствие, скорости введения аммиака в начале и в конце синтеза. Диаметр иглы выбран достаточно малым, чтобы обеспечить равномерную непрерывную подачу аммиака в маточный раствор тонкой струёй при снижении скорости до

0,5 мкл/с. Конец иглы погружён в маточный раствор. Для обеспечения равномерного распределения вводимого реагента конец иглы снабжён растробом и срезан под углом около 20° . Перепускной клапан позволил создать необходимый буфер, обеспечивающий равномерную подачу аммиака, и при необходимости оперативно регулировать скорость добавления реагента.

Для замедления скорости гелеобразования в систему с медленным гидролизом вводили неионогенный ПАВ – моноалкилфениловый эфир полиэтиленгликоля (ОП-10, $R-C_6H_4-O-(C_2H_4-O)_n-H$, где R – алкил C_8-C_{10} $n=9$ или 10). ПАВ, как известно [3], создаёт структурно-механический барьер, препятствующий коагуляции гидрофобных золь гидроксидов металлов, то есть замедляющий гелеобразование. Для предотвращения изменения концентрации ПАВ в системе в процессе синтеза, ОП-10 добавляли как в исходный раствор оксихлорида циркония, так и в раствор аммиака до концентрации 1 % (по массе), что значительно превышает критическую концентрацию мицеллообразования.

Кроме того, гели облучали излучением видимого диапазона – натриевой лампой высокого давления мощностью 75 Вт, снабжённой светофильтром ЖЗС18 (пропускание около 80 %, основные линии – 589 и 589,6 нм, интенсивность остальных линий – менее 10 %). Освещённость (1500 лк) контролировали с помощью люксметра. Доза составила 180000 лк·ч (время облучения – 120 ч). При синтезе без облучения гели получали при освещённости < 10 лк. Согласно более ранним исследованиям, приведённым в работе [4], при скорости введения аммиака около 20 мкл/с свет видимого диапазона влияет в основном на низкомолекулярные частицы и повышает степень полимерной связанности, то есть долю шивок внутри полимерных областей. В общем случае при разных скоростях гидролиза видимый свет может, как ускорять, так и замедлять гелеобразование.

Созревание геля является весьма длительным процессом, развивающимся в общем случае в течение нескольких лет [5]. Поэтому обработка гидрогеля после осаждения влияет на структурообразование на поздних стадиях созревания. Для исследования этого влияния гели, полученные при низких скоростях гидролиза в присутствии ПАВ, отмывали либо водой, либо изопропиловым спиртом. Отмывку проводили следующим образом: гель декантировали, заливали водой или изопропанолом, встряхивали, отстаивали и декантировали. Процедуру повторяли 8 раз. В предварительных экспериментах сравнивали качество отмывки цирконогелей от ПАВ с применением и без применения центрифугирования (с частотой 6000 мин^{-1}) и установили, что ПАВ отмывается после 8-кратного повторения цикла встряхивание/отстаивание/декантация и без центрифугирования. Гели, полученные при низких скоростях гидролиза без ПАВ, не отмывали (при низких скоростях гелеобразования окклюзии солей из маточного раствора не происходит [1]).

Для быстрого гидролиза (общепринятый способ) использовали аммиак и едкий натр, в обоих случаях гели отмывали дистиллированной водой, 8-кратно повторяя процедуру встряхивание/отстаивание/декантация с использованием для лучшего отделения геля центрифуги (6000 мин^{-1}). При отмывке контролировали фугат на содержание ионов NH_4^+ , NO_3^- и Cl^- по стандартным методикам [6].

Таким образом, условия синтеза, при которых получали цирконогели, обозначим следующим образом: I – медленный гидролиз, аммиак, облучение натриевой лампой, без отмывки; II – медленный гидролиз, аммиак, без облучения, с ПАВом, с отмывкой водой; III – быстрый гидролиз, аммиак, без облучения, с отмывкой водой; IV – медленный гидролиз, аммиак, без облучения, с ПАВом, с отмывкой изопропанолом; V – медленный гидролиз с порционным введением аммиака общей длительностью 5 мес., без учёта освещения, без отмывки; VI – быстрый гидролиз, едкий натр, без облучения, с отмывкой водой. Данные обозначения использованы на рисунках и в таблице.

Сушка всех образцов производилась в течение двух месяцев в эксикаторе при влажности 40 %. Уменьшение массы при сушке наблюдалось в течение 10–15 суток.

С полученных образцов сняли кривые ДСК на дифференциальном сканирующем калориметре Mettler Toledo 500 со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. в атмосфере собственных паров. Полученные результаты нормировали на массу навески 75 мг. Для разделения сортов связанной воды в полученных гелях кривые ДСК аппроксимировали кривыми Гаусса с использованием программы, разработанной А.А. Лымарем [7]. Методика аппроксимации основана на результатах обработки экспериментальных кривых термоллиза $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и $Al(OH)_3$, на которых последний эн-

доэффект, то есть дегидратация $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, соответствует отщеплению одного сорта воды. Этот участок кривой удовлетворительно аппроксимируется только кривой Гаусса. Для аппроксимации других участков, соответствующих эндоэффектам дегидратации $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$, минимальное число гауссианов равно количеству отщепляемых молекул воды. Поскольку ДСК, также как и ДТА, может быть представлена зависимостью $\Delta T = f(T)$ (где T – температура среды, в которой происходит нагревание, а ΔT – разница между температурами образца и эталона) минимальное число гауссианов на кривых ДТА и ДСК одного и того же вещества экспериментально получается одинаковым. Таким образом, кривые и ДТА и ДСК $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ аппроксимируется пятью гауссианами, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – семью, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) – тремя.

Таблица

Условия получения	Параметры кривых Гаусса	Номера этапов термолитиза, полученных при аппроксимации										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I	Вершина, °C	99,6	119,0	139,7	172,3	428,4	432,1	434,2	438,4	—	—	—
	Площадь, °C ²	-0,0444	-0,0468	-0,0377	-0,0356	0,0885	0,0300	0,0410	0,0189	—	—	—
	Полуширина, °C	14,6	12,3	14,1	8,91	2,13	1,68	1,94	6,16	—	—	—
II	Вершина, °C	93,1	115,6	136,0	172,7	390,3	452,3	454,7	455,6	456,1	—	—
	Площадь, °C ²	-0,0276	-0,0387	-0,0345	-0,0070	-0,1087	0,0489	0,0256	0,0246	0,0337	—	—
	Полуширина, °C	12,4	12,5	13,7	8,91	37,9	0,85	0,96	1,09	4,44	—	—
III	Вершина, °C	66,4	85,3	110,1	141,2	424,4	427,9	429,4	430,9	—	—	—
	Площадь, °C ²	-0,0237	-0,0740	-0,0706	-0,0253	0,0766	0,0165	0,0478	0,0310	—	—	—
	Полуширина, °C	22,4	14,9	15,9	19,3	1,93	1,66	1,94	6,63	—	—	—
IV	Вершина, °C	72,3	93,9	113,8	172,4	262,9	356,0	442,9	444,8	446,0	448,7	—
	Площадь, °C ²	-0,0305	-0,0392	-0,0389	-0,0024	-0,0146	-0,0282	0,0195	0,0153	0,0495	0,0178	—
	Полуширина, °C	15,0	12,3	12,9	6,41	13,8	27,2	1,82	0,91	1,09	1,71	—
V	Вершина, °C	78,6	93,3	112,8	163,4	258,6	428,0	434,6	443,2	446,4	449,9	465,1
	Площадь, °C ²	-0,0297	-0,0407	-0,0375	-0,0023	-0,0165	0,0064	0,0099	0,0047	0,0015	0,0072	0,0399
	Полуширина, °C	17,0	12,7	14,2	6,31	15,3	7,98	1,92	1,71	1,00	3,30	6,02
VI	Вершина, °C	68,1	85,3	104,4	163,5	351,9	405,9	472,3	485,2	489,3	492,6	495,3
	Площадь, °C ²	-0,0194	-0,0314	-0,0399	-0,0017	-0,0026	-0,0170	-0,0008	0,0114	0,0357	0,0425	0,0046
	Полуширина, °C	11,1	11,6	13,3	4,41	12,7	18,3	0,37	2,22	1,83	1,90	1,61

Участки кривых, соответствующих экзоэффектам термолитиза оксигидрата циркония, по данным работы [8] также можно аппроксимировать функциями Гаусса. Если разброс по дисперсности частиц цирконогеля не слишком высок, то наблюдается один экзоэффект, который аппроксимируется четырьмя гауссианами, соответствующими образованию зародышей кристаллов в аморфной массе оксида циркония, кристаллизации упорядоченных областей, кристаллизации неупорядоченных участков, релаксационным процессам в кристаллах. Переходов второго рода, согласно данным работы [9], в этом интервале температур не наблюдается.

Результаты и их обсуждение

Наиболее характерные кривые ДСК цирконогелей, полученных разными способами, приведены на рис. 1. Результаты аппроксимации приведены на рис. 2. Экзоэффект показан на тех же графиках в увеличенном масштабе (по оси абсцисс). Характеристики гауссиан, полученных при аппроксимации, приведены в табл. (отрицательные значения площадей соответствуют эндо-, а положительные – экзоэффектам).

Как показано нами ранее [4], изменения условий получения и связанные с ними изменения структуры отражаются на термолитических кривых характерным образом. Как правило, повышение температуры эндоэффектов свидетельствует о возрастании степени полимерной связанности (доли оксо- и ол-сшивков между олигомерными частицами), уменьшение полуширины и повышение площади экзоэффектов – об увеличении доли упорядоченных частиц и степени упорядоченности.

Из приведённых экспериментальных данных видно, что облучение натриевой лампой увеличивает полимерную связанность. Из исследованных цирконогелей облучённые образцы имеют самые низкие температуры эндоэффектов и самые высокие – экзоэффектов, ол-связи в них практически отсутствуют (см. таблицу). Можно предположить, что матрица данных гелей имеет раз-

виту сетку оксо-связей между олигомерными частицами, которая прочно удерживает внутримицеллярную воду.

ПАВ, препятствуя коагуляции, способствует образованию структур, содержащих меньше оксо-связей, но имеющих большую упорядоченность. Количество ол-связей при этом значительно возрастает (см. таблицу), а высокая температура их разрушения (350...390 °С) говорит о расположении этих ол-связей внутри гелевых агрегатов. В цирконогелях, отмывых изопропанолом, кроме того, наблюдается отщепление оловой воды при более низких температурах (170, 260 °С). Отмывка водой, вероятно, приводит к частичной деструкции с последующей быстрой полимеризацией: остаётся только оловая вода, отщепляющаяся при 390 °С, полуширина и площадь экзоэффектов возрастает, температура увеличивается.

Цирконогели, полученные быстрым гидролизом, отличаются от образцов, синтезированных медленным гидролизом, наличием значительных количеств межмицеллярной воды, отщепляющейся при температурах около 65 и 85 °С. Полуширина экзоэффектов значительно больше, чем при медленном гидролизе. Аммиак, в сравнении с едким натром, способствует возрастанию упорядоченности, что, вероятно, связано с более плавным повышением рН при синтезе, приводящим к меньшей скорости гелеобразования. Едкий натр увеличивает полимерную связанность, в том числе за счёт внутримицеллярных ол-связей, температуры разрушения которых составляют 350, 400 и 470 °С.

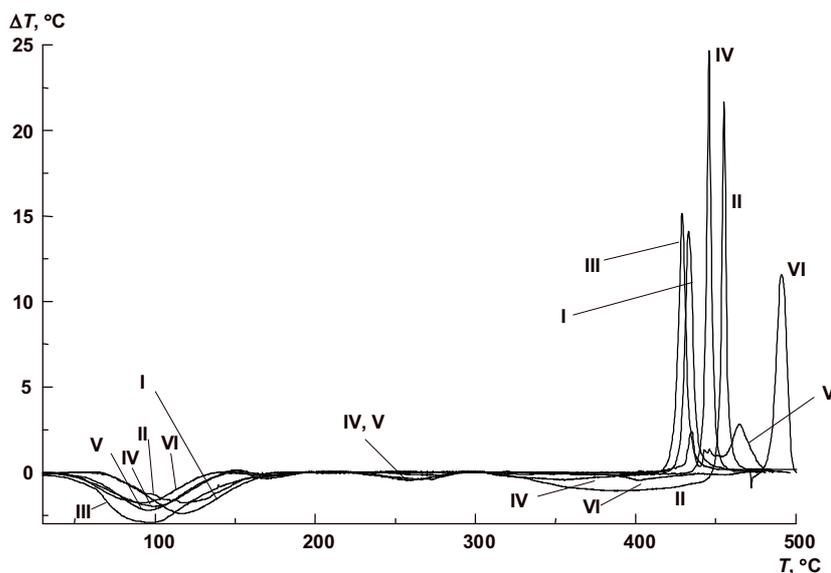


Рис. 1. Кривые ДСК цирконогелей, полученных в разных условиях.
Римскими цифрами обозначены условия получения

Наибольшим разнообразием экзоэффектов отличаются образцы, полученные при очень длительном порционном введении аммиака. Олигомерные частицы в гелевых агрегатах связаны значительным количеством ол-связей. Низкая температура удаления оловой воды (170 и 260 °С) говорит о незначительной степени полимерной связанности в образцах. Вероятно, при таком способе синтеза развиваются одновременно несколько альтернативных процессов структурообразования.

Выводы

Наименьшая скорость гелеобразования достигается при медленном гидролизе с применением ПАВ, которое затем отмывается от геля изопропиловым спиртом. Такой способ синтеза способствует развитию оляционных процессов и образованию упорядоченных гелевых агрегатов. Быстрый гидролиз увеличивает разнообразие термолитических характеристик гелей, снижает упорядоченность гелевых областей и повышает полимерную связанность. Длительное порционное введение аммиака снижает полимерную связанность цирконогелей и, вероятно, увеличивает структурное разнообразие.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Правительства Челябинской области (проект № 07-03-96056-р_урал_a).

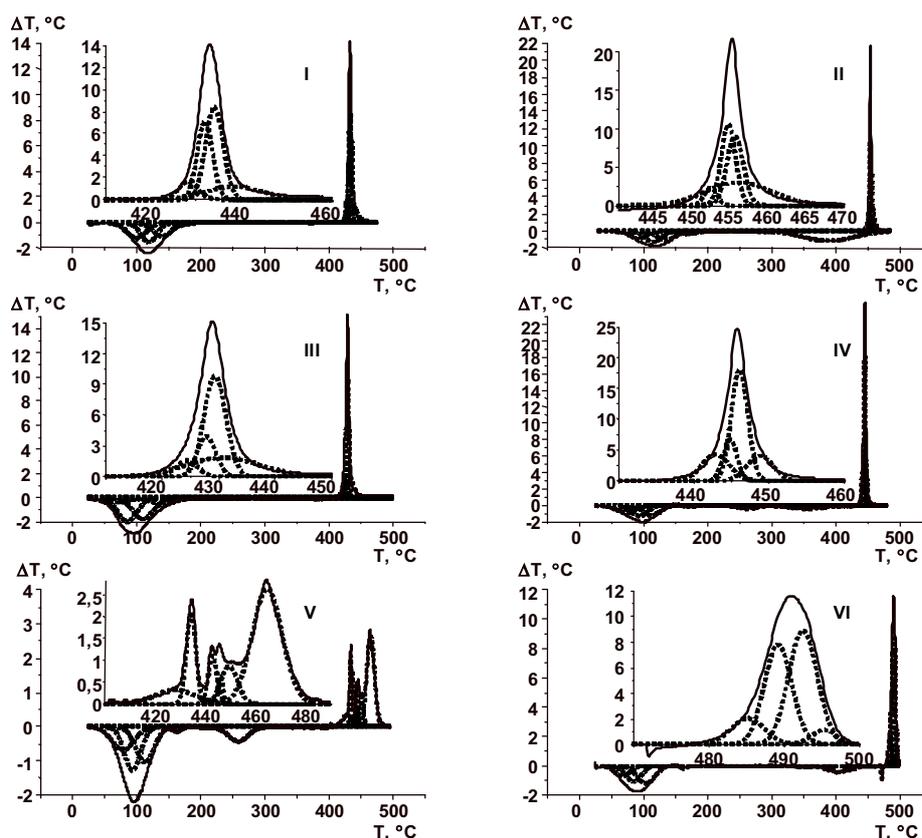


Рис. 2. Аппроксимация кривых ДСК цирконогелей, полученных в разных условиях
 — экспериментальные кривые ДСК, — кривые Гаусса

Литература

1. Авдин, В.В. Особенности структурообразования оксигидратов тяжёлых металлов при малых скоростях формирования гелей / В.В. Авдин, А.А. Лымарь, А.В. Батист и др. // Журнал структурной химии. – 2007. – Т. 48, № 4. – С. 796–801.
2. Livage, J. Sol-gel chemistry of transition metal oxides / J. Livage, M. Henry, C. Sanchez // Prog. Solid St. Chem., 1988. – V. 18. – P. 259–341.
3. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – М.: Химия, 1984. – 368 с.
4. Авдин, В.В. Влияние излучения видимого и ультрафиолетового диапазона на сорбционные и термолитические характеристики оксигидратов циркония, иттрия и лантана / В.В. Авдин, А.В. Батист, А.А. Лымарь // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6, Ч. 3. – С. 1104–1109.
5. Сухарев, Ю.И. Формирование структурных элементов оксигидратных гелей циркония и редкоземельных элементов в неравновесных условиях / Ю.И. Сухарев, В.В. Авдин, А.А. Лымарь и др. // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78, № 7. – С. 1192–1197.
6. Аналитическая химия. Химические методы анализа / под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1992. – 400 с.
7. Авдин, В.В. Новый способ обработки данных дифференциального термического анализа / В.В. Авдин, А.А. Лымарь, А.В. Батист // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2006. – Вып. 7. – №7(62). – С. 211–214.
8. Сухарев, Ю.И. Некоторые особенности термических превращений структурированных гелей оксигидрата циркония / Ю.И. Сухарев, И.В. Антоненко // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2001. – № 4(13). – С. 58–62.
9. Петрунин, В.Ф. Синтез нанокристаллических высокотемпературных фаз диоксида циркония / В.Ф. Петрунин, В.В. Попов, Чжу Хунчжи и др. // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40, № 3. – С. 251–259.

Поступила в редакцию 25 декабря 2007 г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ЦЕНТРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗЕРЕН КВАРЦЕВЫХ ПЕСКОВ НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РОССИИ

Е.Г. Антошкина, В.А. Смолко

Рассмотрена возможность применения спектрофотометрического метода адсорбции индикаторов из водной среды для выявления количественной концентрации и распределения кислотно-основных центров на поверхности зерен кварцевых песков. Получены кривые распределения кислотно-основных центров для естественных и обогащенных кварцевых песков некоторых месторождений России.

Трехмерная структура кристаллической решетки кварца SiO_2 , составляющего основу зерен кварцевого песка, неоднородна в геометрическом, химическом и электронном смысле. Неоднородность поверхности кварцевых зерен обусловлена рядом взаимосвязанных факторов. В первую очередь следует говорить о геометрической неоднородности, обусловленной выходом на поверхность различных граней кристалла кварца, обладающих разной адсорбционной и химической активностью, также геометрическая неоднородность обусловлена присутствующими на поверхности макроскопическими дефектами структуры – ступеньками роста, щели, поры, выходами дислокаций. Кроме макродефектов на поверхности всегда присутствуют различные микродефекты – вакансии (дефекты Шотки), атомы в междоузлиях (дефекты Френкеля), атомы внедрения или замещения, где замещены ионы кремния на ионы алюминия. Во-вторых, к неоднородности поверхности приводит изменение координационной сферы поверхностных атомов и регибридизация связей, в результате чего изменяются эффективные заряды и порядок расположения атомов на поверхности, межатомные углы и расстояния.

Состав и реакционная способность поверхности зерен кварцевого песка зависят от формы и размеры частиц, структурной и кристаллографической модификации (α -кварц, β -кварц и др.), содержания аутигенных пленок (оксидов, различных минералов и других частиц), прочно удерживаемых на поверхности зерен песка, наличия активных центров, степени гидратации и т.д.

В общем случае на поверхности твердого оксида SiO_2 можно выделить следующие типы центров, с участием которых протекают процессы адсорбции: 1) электроноакцепторные орбитали катионов металла, 2) электронодонорные ионы кислорода, 3) гидроксильно-гидратный покров, образующийся при различных формах адсорбции молекул воды и других ионов [1].

В основу современных теорий кислот и оснований положены представления Бренстеда и Льюиса. По протонной теории кислот и оснований Бренстеда и электронной теории кислот и оснований Льюиса твердой кислотой может быть названо тело, обладающее способностью отдавать протон или принимать электронную пару, а твердым основанием – тело, являющееся акцептором протонов и донором электронов.

Согласно современным представления [2], поверхность кварца SiO_2 , представляет собой совокупность центров Льюиса и Бренстеда как кислотного, так и основного типа. Льюисовский кислотный центр представляет собой вакантный уровень атома Si, способный акцептировать электронную пару. Основные центры Льюиса образованы двухэлектронными орбиталями атома кислорода и способны вступать в химическое взаимодействие с передачей электронов на энергетический уровень адсорбированной молекулы.

Кислоты и основания Бренстеда образуются в результате адсорбции молекулы воды и ее фрагментов на соответствующих центрах Льюиса. На поверхности кварца SiO_2 они могут быть представлены гидроксильными группами трех типов OH^- , OH^\bullet , OH^+ , а также депротонированными молекулами воды, связанными с основными и кислотными центрами Льюиса, соответственно по кислотному (а) $\equiv \text{Si}^{\delta-} \cdots \text{H} - \text{OH}$ и основному механизмам (б) $\equiv \text{Si}^{\delta+} \cdots \text{O} \left(\underset{\text{H}}{\text{H}} \right)$.

Таким образом, поверхность зерен кварца SiO_2 можно представить двумя группами центров Льюиса и Бренстедовской областью, включающей кислотные и основные гидроксильные центры

и центры, образованные депротонированными молекулами воды, адсорбированными на льюисовских кислотах и основаниях.

Большинство процессов, протекающих на поверхности зерен кварцевого песка, носят локальный характер и во многом определяются энергетическими параметрами конкретных активных центров. В связи с этим особую важность приобретает исследование спектра распределения центров адсорбции по кислотно-основному типу, а также характера его изменения в зависимости от тех или иных условий.

Существуют различные способы исследования поверхности твердых веществ: ионный обмен, потенциометрическое титрование, адсорбция газообразных реагентов, методы оптической и ИК-спектроскопии, индикаторный метод.

В данной работе для выявления распределения и концентрации кислотно-основных центров на поверхности зерен кварцевого песка, использовался спектрофотометрический метод адсорбции индикаторов с различными значениями pK_a из водной среды. В основе данного метода лежит адсорбция одноосновных индикаторов на поверхности твердых веществ из водной среды.

Адсорбция индикатора в условиях анализа происходит как на центрах Бренстеда, так и на центрах Льюиса, на которых по координационному механизму адсорбированы молекулы воды в соответствии с его значением pK_a . Количественное определение в результате дает суммарное содержание на поверхности исследуемого образца центров Льюиса и Бренстеда соответствующей силы.

Значению $pK_a = +7$ соответствуют центры нейтрального характера. Увеличение значений pK_a отвечает повышению донорных свойств атомов металлов в составе аутигенных пленок на поверхности кварца, уменьшение – акцепторных. Возрастание акцепторной способности атома элемента способствует повышению кислотности поверхностного центра по Бренстеду ($pK_a < 7$). Отрыв атома водорода от возникшего центра Бренстеда возможен в виде протона H^+ , радикала $H\cdot$, отрицательно заряженного иона H^- . При переходе электрона от атома водорода на орбиталь атома кислорода в результате обрыва протона образуется основной центр Льюиса, на котором возможна адсорбция молекул воды (акцептор) по кислотному типу. Дальнейшее упрочнение связи элемент – кислород приведет к образованию свободного основания Льюиса.

С усилением донорных свойств атома элемента на поверхности основные центры Бренстеда ($pK_a > 7$) при отрыве OH^- -группы дадут кислотный центр Льюиса. На этих центрах в области значений $pK_a = 15,7$ адсорбируется по координационному механизму молекулы воды-доноры. Молекулы воды могут дать два бренстедовских центра кислотного и основного типа [3].

Количественное определение центров адсорбции ($q_{pK_a^*}$, мг·экв/г или мг·экв/м²) данной кислотной силы проводят спектрофотометрическим методом в УФ- и видимой областях спектра. Растворы фотометрируют в кюветах с $l = 1$ см относительно растворителя на спектрофотометре СФ-26 при длине волны, соответствующей максимальному поглощению каждого индикатора (λ_{max}). В работе использовались 18 индикаторов с интервалом изменения pK_a от – 4,4 до + 14,0.

Изменение оптической плотности в результате процесса адсорбции индикатора (ΔD) на поверхности образца находят по уравнению:

$$\Delta D = \left(|D_0 - D_1| \pm |D_0 - D_2| \right) \quad (1)$$

Содержание активных центров данной кислотной силы, эквивалентное количеству адсорбированного индикатора, рассчитывают по формуле:

$$q_{pK_a^*} = \frac{C_{ind} \cdot V_{ind}}{D_0} \left(\left| \frac{D_0 - D_1}{a_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{a_2} \right| \right), \quad (2)$$

где C_{ind} – концентрация раствора индикатора, мг-моль/мл;

V_{ind} – объем раствора индикатора, взятого для анализа, мл;

D_1 – оптическая плотность раствора индикатора до сорбции;

D_2 – оптическая плотность раствора индикатора после сорбции;

D_0 – оптическая плотность «холостого» раствора. Знак «–» соответствует однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , т.е. D_1 и $D_2 < D_0$ или D_1 и $D_2 > D_0$. Знак «+» соответствует разнонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , т.е. $D_1 > D_0$, а $D_2 < D_0$ или $D_1 < D_0$, а $D_2 > D_0$.

Были исследованы зерна кварцевых песков некоторых месторождений России: кичигинский природный и обогащенный песок (марка 2K₃O₂03), басьяновский (марка 2K₂O₂02) и нижеуельский песок (марка 2K₃O₂016).

На рис. 1, 2 представлены кривые распределения кислотно-основных центров на поверхности зерен кварцевых песков, построенные в координатах $q = f(pK_a)$. Из рис. 1, 2 видно, что распределение кислотно-основных центров на поверхности носит неоднородный характер, и проявляется в дискретности и достаточно четкой дифференциации полос сорбции с максимумами разной интенсивности, отвечающими определенному значению pK_a .

Кислотно-основный центр поверхности природного кварцевого зерна Кичигинского месторождения характеризуется присутствием центров с $pK_a = +0,80$; $pK_a = +4,1$; $pK_a = +6,4$; $pK_a = +9,3$. Образование льюисовских кислотных центров может быть объяснено изоморфным замещением атомами алюминия, обнаруженных на поверхности кварцевых зерен с помощью микрохиманализа, атомов кремния в кристаллической

решетке SiO₂, а также способностью атома алюминия принимать электронную пару до заполнения р-орбитали. При контакте молекулы воды с поверхностью льюисовской кислоты происходит присоединение электронной пары и часть поверхности покрывается гидроксильными группами OH⁻, при этом вещество приобретает свойства брэнстедовской кислоты с протонной кислотностью поверхности. Было обнаружено присутствие не только кислотных, но и основных центров, что можно объяснить наличием на поверхности наружных поверхностей кварцевых зерен и в составе аутигенных пленок оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов, основным центром которых является ион O²⁻ кристаллической решетки. Появление основных центров может быть обусловлено присутствием на поверхности зерен кварца слабоосновных центров OH⁻.

При обогащении естественного кварцевого песка наблюдается удаление аутигенных пленок с его поверхности, что приводит к изменению энергетического состояния поверхности вещества, которое выражается в перераспределении активных центров и сдвиге спектра в том или ином направлении. После удаления аутигенных пленок поверхностные атомы кремния, содержащие функциональные группы, способны проявлять тенденцию к повышению координационного числа выше четырех за счет образования донорно-акцепторных связей с электронодонорными молекулами. Кислотно-основный центр поверхности обогащенного кварцевого зерна Кичигинского месторождения характеризуется присутствием центров с $pK_a = +2,1$; $pK_a = +5,8$; $pK_a = +7,3$; $pK_a = +10 \div +12$. Обогащение кварцевого песка приводит к увеличению концентрации кислотно-основных центров, что связано с обнажением активных центров кристаллических поверхностей, обладающих адсорбционными,

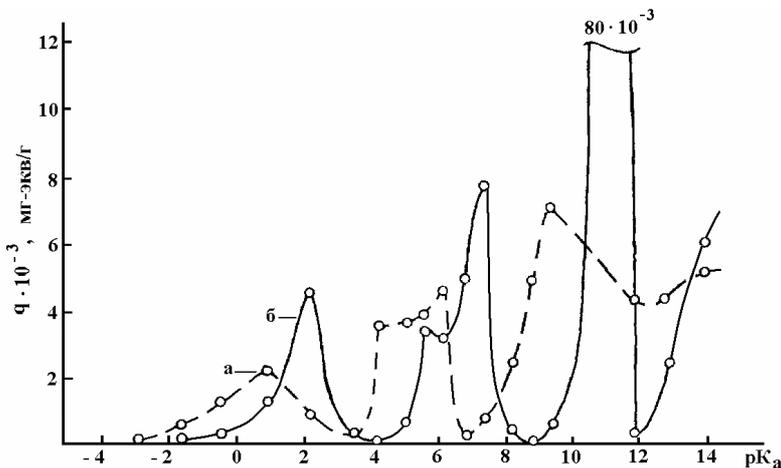


Рис. 1. Распределение кислотно-основных центров на поверхности природного (а) и обогащенного (б) кварцевого песка Кичигинского месторождения

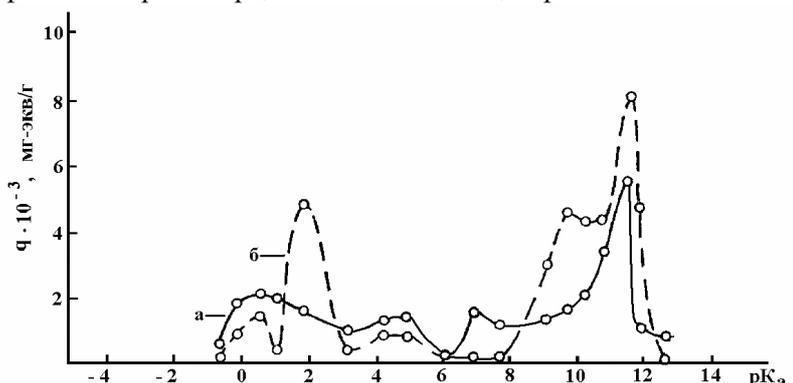


Рис. 2. Распределение кислотно-основных центров на поверхности нижеуельского (а) и басьяновского (б) кварцевого песка

химическими, электрическими, каталитическими свойствами. Наиболее интенсивный рост центров наблюдается в основной области в интервале значений $pK_a = +10 \div +12$.

Кислотно-основный центр поверхности кварцевого зерна Басьяновского месторождения характеризуется присутствием центров с $pK_a = +0,8$; $pK_a = +2,1$; $pK_a = +9,8$; $pK_a = +10 \div +12$. Поверхность кварцевых зерен ниже-увельского песка характеризуется небольшой концентрацией кислотно-основных центров, максимум которых достигается при значениях $pK_a = +0,8$, $pK_a = +5,1$; $pK_a = +6,8$, $pK_a = +10 \div +12$.

При сравнении концентрации кислотно-основных центров на поверхности исследуемых песков установлено, что концентрация активных центров выше у обогащенного песка Кичигинского месторождения, что в дальнейшем обеспечивает образование более прочных адгезионно-когезионных связей при структурировании и формировании заданных технологических физико-механических свойств формовочных и стержневых смесей.

В заключении следует отметить, что спектрофотометрический метод адсорбции индикаторов из водной среды позволяет определить распределение и концентрацию кислотно-основных центров на поверхности зерен кварцевых песков. Кварцевые пески различных месторождений России можно классифицировать по количеству кислотно-основных центров, что в свою очередь позволит рекомендовать их для получения смесей с использованием различных связующих кислотного и основного характера.

Литература

1. Киселев, В.Ф. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков / В.Ф. Киселев, О.В. Крылов. – М.: Наука, 1978. – 256 с.
2. Моррисон, С. Химическая физика поверхности твердого тела / С. Моррисон. – М.: Мир, 1980. – 488 с.
3. Танабе, К. Твердые кислоты и основания / К. Танабе. – М.: Мир, 1973. – 183 с.

Поступила в редакцию 11 января 2008 г.

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

Е.А. Белая, В.В. Викторов

Методом магнетохимического анализа исследован массоперенос при окислении Cr_2O_3 в системе мелкодисперсных оксидов $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ на воздухе в интервале температур 800–1000 °С. Показано, что стадией, предшествующей образованию твердых растворов, является частичное окисление $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$. При этом окисление происходит на глубину до 10 поверхностных слоев Cr_2O_3 . Исследована устойчивость ионов Cr^{6+} в процессе хранения смесей после прокаливании на воздухе. Показано, что при хранении в обычных условиях происходит восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} . Восстановление обусловлено частичной гидратацией поверхности кристалликов Cr_2O_3 и TiO_2 . Показана возможная роль поверхностных протонов ОН-групп в этом процессе.

Введение

Мелкодисперсные системы (МДС) с размером частиц от нескольких сотен единиц до сотен нанометров по сравнению с крупнокристаллическими объектами обладают специфическими, а в ряде случаев уникальными физико-химическими свойствами. Типичными представителями МДС являются мелкодисперсные оксиды *p* и *3d* металлов, которые широко используются в качестве неорганических пигментов, катализаторов химических реакций, магнитных порошков, компонентов для получения пластмасс, керамики и др. Примером таких мелкодисперсных оксидов является система $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, представляющая интерес для технологии получения полупроводниковой керамики, огнеупорных изделий, а также как составная часть многокомпонентных систем. Исходные оксиды независимо от условий получения и назначения продукта синтеза чаще всего используются в мелкодисперсном состоянии. Оксиды TiO_2 и Cr_2O_3 в мелкодисперсном состоянии обладают рядом уникальных физико-химических свойств, обусловленных их сильно развитой поверхностью и специфическим состоянием приповерхностного слоя кристалликов. В связи с этим исследованию процессов, которые развиваются при взаимодействии мелкодисперсных кристалликов уделяется большое внимание [1–3].

На практике, как правило, приходится иметь дело с механической смесью мелкодисперсных оксидов TiO_2 и Cr_2O_3 , а их совместный нагрев при высоких температурах является необходимым этапом во многих технологических процессах. Ранее показано [4–7], что совместный нагрев на воздухе Cr_2O_3 с TiO_2 или Al_2O_3 приводит к окислению ионов Cr^{3+} до Cr^{6+} , что противоречит литературным данным по термической стабильности Cr_2O_3 . При этом наиболее интенсивное окисление происходит с анатазной модификацией диоксида титана [4–5]. До настоящего времени не существует единого мнения, о причинах окисления Cr^{3+} до Cr^{6+} в мелкодисперсной системе $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$. Вопрос о механизме окисления Cr_2O_3 в системе также остается открытым.

Целью настоящей работы является исследование механизма окисления $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ в мелкодисперсной системе $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, а также кинетики массопереноса при взаимодействии оксидов во время их совместного прокаливании на воздухе при температурах 800–1000 °С.

Экспериментальная часть

Для исследования взяты α - Cr_2O_3 и TiO_2 марки «х.ч». Диоксид титана использовали анатазной и рутильной модификации, которые получали прокаливанием гидратированного диоксида титана (ГДТ) при 600 и 1000 °С соответственно. В свою очередь ГДТ получали по способу, детально описанному в [8], путем термического гидролиза растворов сульфатных соединений Ti (IV). Гидролиз проводили в присутствии анатазных зародышей, которые согласно [8] являются центрами образования первичных частиц ГДТ в процессе его гидролиза. Смеси состава 95 % TiO_2 и 5 % Cr_2O_3 готовили тщательным перемешиванием оксидов в агатовой ступке до получения

образцов однородного цвета. Полученные смеси прокаливали в фарфоровых тиглях в интервале температур 850–1000 °С в течении часа, которые исследовали рентгенографическим и химическим анализами как сразу после охлаждения смесей, так и в процессе хранения в обычных условиях в течении 720 сут. Количественный и качественный фазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М с K_{α} -излучением кобальта. Количественный фотоколориметрический анализ хрома (VI) и хрома (III) проводили по методикам подробно описанным в [9].

Спектры диффузного отражения до и после прокаливания смесей снимали на спектрофотометре СФ-10. ИК-спектры исследуемых образцов получали на двухлучевом ИК-спектрометре UR-10 по стандартной методике [10]. Спектры ЭПР записывали на радиоспектрометре РЭ-1306. Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе Q-155 D (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey).

Обсуждение результатов

В наших экспериментах химическим анализом установлено, что прокаливание мелкодисперсного оксида Cr_2O_3 на воздухе в температурном интервале 600–1200 °С ведет к частичному окислению ионов Cr^{3+} до Cr^{6+} . При прокаливании Cr_2O_3 совместно с TiO_2 в тех же условиях относительное содержание ионов Cr^{6+} возрастает почти на три порядка [11]. В температурном интервале 1000–1200 °С в системе идет образование твердого раствора Cr_2O_3 в TiO_2 [12], тогда как электронно-микроскопические исследования показали, что спекания оксидов даже при длительных выдержках при этих температурах не происходит. Сопоставление данных магнетохимического и химического анализов на содержание в системе ионов Cr^{6+} показало симбатное изменение этих величин от концентрации Cr_2O_3 и температуры прокаливания (рис. 1).

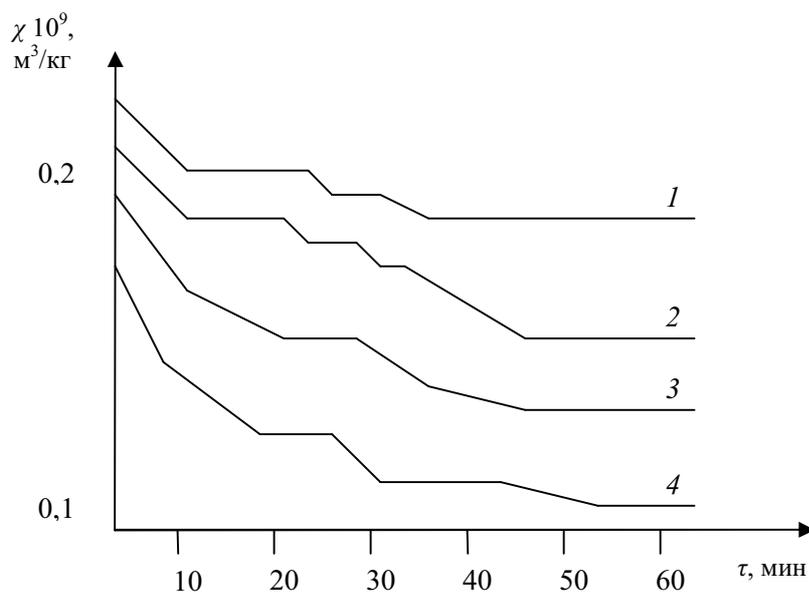


Рис.1. Зависимости магнитной восприимчивости смеси $TiO_2-Cr_2O_3$ от времени изотермической выдержки: 1 – 700 °С; 2 – 750 °С; 3 – 800 °С; 4 – 850 °С

Кинетические исследования показали, что взаимодействие мелкодисперсных оксидов TiO_2 и Cr_2O_3 на воздухе носит многостадийный ступенчатый характер [11]. Характерной особенностью процесса взаимодействия является наличие квазиравновесных состояний. Математическая обработка показала, что наиболее адекватно экспериментально наблюдаемые кинетические зависимости на начальных стадиях взаимодействия описываются уравнениями, предполагающими в качестве лимитирующей стадии химические поверхностные процессы на границе раздела фаз.

Анализ массопереноса в системе показал, что при взаимодействии оксидов TiO_2 и Cr_2O_3 окисляются до 10–12 атомных слоев Cr_2O_3 , причем скорость роста этих слоев на начальных ста-

дях взаимодействия экспоненциально возрастает с увеличением температуры изотермической выдержки. Кажущаяся энергия активации этого процесса 86 кДж/моль. Такое малое значение энергии активации процесса позволяет утверждать, что окисление Cr^{3+} до Cr^{6+} в системе происходит на поверхности Cr_2O_3 и не связано с испарением хрома на поверхность кристалликов TiO_2 .

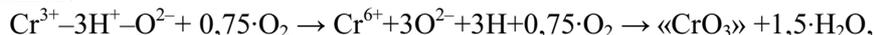
Термодинамическим анализом показано [11], что причиной окисления Cr^{3+} до Cr^{6+} при прокаливании мелкодисперсного Cr_2O_3 отдельно и в смеси с TiO_2 может являться частичная гидратация поверхности кристалликов мелкодисперсных оксидов. При этом количество ионов Cr^{6+} , которое образуется в смесях после прокаливания, хорошо согласуется с расчетными значениями количества групп OH^- , образующихся на поверхности кристалликов TiO_2 и Cr_2O_3 . Исследование устойчивости ионов Cr^{6+} в процессе хранения смесей (рис. 2), а также исследование ИК-спектров прокаленных смесей [11] хорошо согласуются с данными предположениями.

Таким образом, на основании вышеизложенных экспериментальных фактов можно предложить следующую модель фазообразования и взаимодействия в системе мелкодисперсных оксидов $TiO_2 - Cr_2O_3$. Поскольку окисление Cr^{3+} до Cr^{6+} происходит на поверхности кристалликов Cr_2O_3 , в этом процессе можно выделить следующие необходимые стадии. На стадии I происходит гидратация поверхности исходных оксидов с образованием связей $Me-OH$. Гидратация поверхности оксидов TiO_2 и Cr_2O_3 происходит при комнатной температуре и подтверждена нами в исследовании ИК-спектров исходных оксидов. Прокаливание Cr_2O_3 на воздухе (стадия II) ведет к окислению только тех катионов Cr^{3+} , которые имеют связи $Cr^{3+}-OH$, поверхность кристалликов Cr_2O_3 при этом дегидратируется. Коэффициент перекрытия ионами Cr^{6+} поверхности кристалликов Cr_2O_3 по данным химического анализа после прокаливания оксида на воздухе при 600 °C равен $\Pi_{ХCr} = 0,008$, тогда как коэффициент перекрытия группами OH^- поверхности кристалликов Cr_2O_3 согласно теории двойного заряженного слоя $\Pi_{ОНCr} = 0,006$.

Роль протонов в окислении Cr^{3+} до Cr^{6+} в данном случае наиболее вероятно обусловлено следующим. Изменение энтальпии для реакции диссоциации

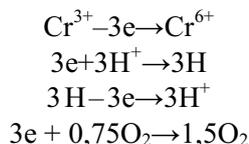


$\Delta H_{298}^0 = 2637$ кДж/моль. Однако, на поверхности кристалликов Cr_2O_3 энергия образования протона, согласно реакции (1), может значительно уменьшиться, приблизительно в ϵ^2 раз. Диэлектрическая проницаемость Cr_2O_3 $\epsilon \sim 10$. Снижение энергии образования протона обусловлено поляризацией групп OH^- кристаллическим полем Cr_2O_3 . Если на поверхности Cr_2O_3 образуются структуры $Cr^{3+}-3OH^-$, то окисление Cr^{3+} до Cr^{6+} после прокаливания Cr_2O_3 на воздухе схематично можно представить:



где под « CrO_3 » подразумевается сложное оксидное соединение с Cr^{6+} .

Обмен электронами от Cr^{3+} к кислороду O_2 непосредственно осуществляется через протоны, т.е.



Аналогичным образом происходят процессы окисления структур $Cr^{3+}-OH^-O^{2-}$ и $Cr^{3+}-2OH^-O^{2-}$, которые были обнаружены на поверхности Cr_2O_3 [13]

При взаимодействии TiO_2 с Cr_2O_3 (стадия III) дальнейшее окисление Cr^{3+} до Cr^{6+} в системе связано с диффузией ионов Cr^{3+} из приповерхностных слоев на поверхность кристалликов Cr_2O_3 . Перенос малого, но макроскопического количества ионов Cr^{3+} на поверхность Cr_2O_3 невозможен, поскольку появляется двойной заряженный слой, который препятствует дальнейшей диффузии ионов Cr^{3+} . Однако ионы Cr^{3+} на поверхности кристалликов Cr_2O_3 захватывают OH^- группы с поверхности TiO_2 и окисляются до Cr^{6+} , давая возможность дальнейшей диффузии ионов Cr^{3+} . Поверхность кристалликов TiO_2 при этом дегидратируется. Отмеченный выше экспериментальный факт о значительном влиянии TiO_2 на окисление Cr_2O_3 хорошо согласуется с данными предположениями. Коэффициент перекрытия ионами Cr^{6+} поверхности кристалликов TiO_2 после прокаливания смесей 95 мас% TiO_2 и 5 мас% Cr_2O_3 на воздухе при 600 °C по данным химического анализа, $\Pi_{ХTi} = 0,018$, тогда как коэффициенты перекрытия группами OH^- поверхности кристалликов соответствующего оксида $\Pi_{ОНTi} = 0,023$.

Диффузия ионов Cr^{3+} и их окисление до Cr^{6+} на поверхности кристалликов Cr_2O_3 связано с образованием вакансий в катионной подрешетке оксида. Образование катионных вакансий в решетке Cr_2O_3 сопровождается появлением в объеме кристалликов ионов Cr^{6+} , поэтому данные магнетохимического анализа примерно в два раза превышают данные химического анализа на содержание Cr^{6+} , поскольку ионы Cr^{6+} из объема кристалликов не выщелачиваются в процессе химического анализа.

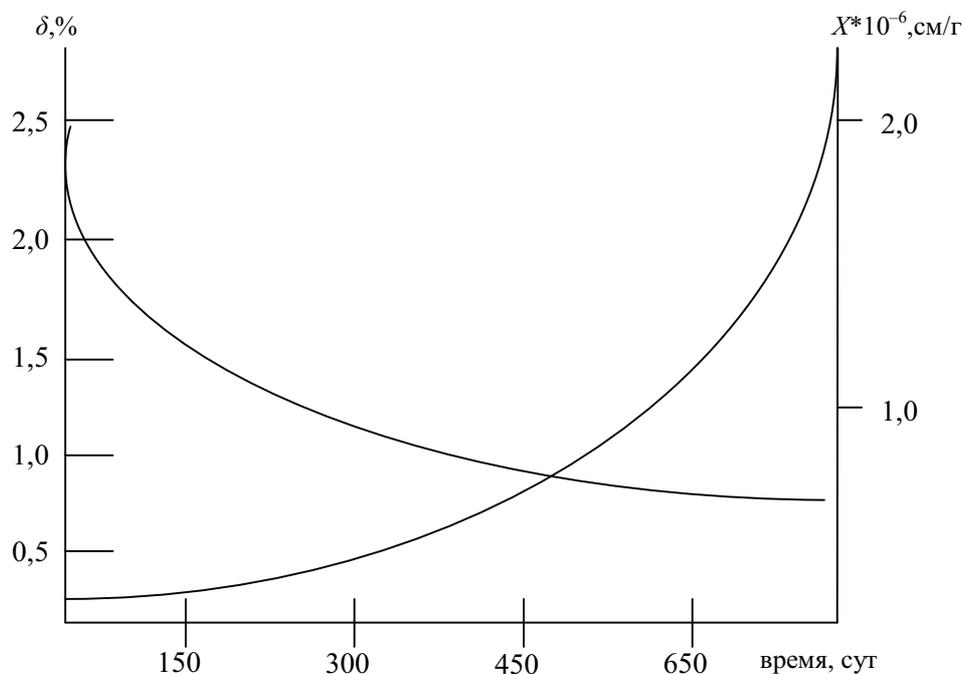


Рис. 2. Зависимость эффективности окисления Cr_2O_3 δ (1) и магнитной восприимчивости (2) от времени хранения прокаленной смеси

Окисление Cr_2O_3 при взаимодействии с TiO_2 происходит на глубину до десяти атомных слоев Cr_2O_3 [5]. Наличие квазиравновесных состояний в период окисления Cr_2O_3 в системе TiO_2 - Cr_2O_3 связано с тем, что образующийся продукт реакции « CrO_3 » покрывая поверхность кристалликов Cr_2O_3 , задерживает доступ кислорода к зоне реакции до тех пор, пока не произойдет отслоение « CrO_3 » от поверхности кристалликов Cr_2O_3 . Отслоение « CrO_3 » происходит за счет накопления упругих напряжений на границе раздела фаз, возникающих из-за несоответствия параметров « CrO_3 » и Cr_2O_3 . Разность молярных объемов « CrO_3 » и Cr_2O_3 составляет 27 %. Отделившийся оксид « CrO_3 » при температурах ~ 600 – 850 °C плавится и в виде жидкой фазы переносится на поверхность кристалликов TiO_2 . При температурах выше 600 °C « CrO_3 » на поверхности кристалликов TiO_2 разлагается до Cr_2O_3 , магнитная восприимчивость образцов при этом увеличивается и в дальнейшем происходит образование твердого раствора Cr_2O_3 в TiO_2 [11].

Таким образом, массоперенос хрома в системе при совместном прокаливании мелкодисперсных оксидов TiO_2 и Cr_2O_3 на воздухе в температурном интервале 800–1200 °C осуществляется через жидкую фазу « CrO_3 ». При этом энергия активации этого процесса значительно понижается, а образование твердого раствора Cr_2O_3 в TiO_2 происходит при температурах ниже таммановской.

Выводы

1. Методом магнетохимического анализа исследована кинетика массопереноса при взаимодействии в системе мелкодисперсных оксидов TiO_2 - Cr_2O_3 . Вычислена величина кажущейся энергии активации окисления Cr_2O_3 в системе при 800–1000 °C.

2. Исследованы окислительно-восстановительные процессы в системе мелкодисперсных оксидов TiO_2 - Cr_2O_3 при прокаливании исходных смесей на воздухе и хранении в обычных условиях.

3. Установлено, что в процессе взаимодействия окисляется до 10 атомных слоев Cr_2O_3 . Квазиравновесное состояние наступает после окисления первых нескольких атомных слоев Cr_2O_3 , причем количество этих слоев, так же как и количество окисленных слоев в момент наступления химического равновесия в системе, экспоненциально возрастает с увеличением температуры изотермической выдержки.

4. Показано, что на воздухе при температурах 800–1000 °С в мелкодисперсной системе $TiO_2 - Cr_2O_3$ состояние иона Cr^{6+} оказывается более устойчивым, тогда как при комнатных температурах более устойчивы ионы Cr^{3+} .

5. Установлено, что в процессе хранения происходит восстановление ионов Cr^{6+} до Cr^{3+} . При этом данный процесс полностью обратим.

Литература

1. Клещев, Д.Г. Получение нанокристаллических оксидов Ti, Mn, Co, Fe и Zn в водных растворах при термообработке / Д.Г. Клещев // Неорган. материалы. – 2005. – Т. 41, № 1. – С. 46–53.

2. Волков, С.В. Синтез нанодисперсных порошков сложных оксидов титана и циркония / С.В. Волков, С.М. Малеванный, Э.В. Панов // Журнал неорганической химии. – 2002. – Т. 47, № 11. – С. 1749–1754.

3. Коленько, Ю.В. Синтез гидротермальным методом нанокристаллических порошков различных кристаллических модификаций TiO_2 / Ю.В. Коленько, А.А. Бурухин // Журнал неорганической химии. – 2002. – Т. 47, № 11. – С. 1755–1762.

4. Белая, Е.А. Особенности взаимодействия в системе TiO_2 (анатаз)– Cr_2O_3 / Е.А. Белая, В.В. Викторов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2006. – Вып. 7. – № 7(62). – С. 219–223.

5. Белая, Е.А. Окисление Cr_2O_3 в системе мелкодисперсных оксидов $TiO_2 - Cr_2O_3$ / Е.А. Белая, В.В. Викторов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2007. – Вып. 8. – №3(75). – С. 66–69.

6. Викторов, В.В. Взаимодействие в системе мелкодисперсных оксидов $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ при 400–800 °С / В.В. Викторов, В.В. Гладков, А.А. Фотиев и др. // Изв. АН СССР. Сер. «Неорган. материалы». – 1983. – Т. 19, № 6. – С. 930–933.

7. Викторов, В.В. Влияние TiO_2 на окисление Cr_2O_3 в системе мелкодисперсных оксидов $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ / В.В. Викторов, В.В. Гладков, А.А. Фотиев и др. // Изв. АН СССР. Сер. «Неорган. материалы». – 1984. – Т. 20, № 4. – С. 686–688.

8. Беленький, Е.Ф. Химия и технология пигментов / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин. – Л.: Химия, 1974. – 656 с.

9. Золотов, Ю.А. Основы аналитической химии / Ю.А. Золотов. – М.: Высшая школа, 1999. – 351 с.

10. Лоусон, К. Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ / К. Лоусон. – М.: Мир, 1964. – 297 с.

11. Белая, Е.А. Окислительно-восстановительные процессы в системе мелкодисперсных оксидов $TiO_2 - Cr_2O_3$ / Е.А. Белая, В.В. Викторов // Неорган. материалы. – 2008. – Т. 43, № 12. – С. 1469–1471.

12. Белая, Е.А. Особенности образования твердых растворов в системе $TiO_2 - Cr_2O_3$ / Е.А. Белая, В.В. Викторов // Неорган. материалы. – 2008. – Т. 44, № 1. – С. 68–72.

13. Моррисон, С. Химическая физика поверхности твердого тела / С. Моррисон. – М.: Мир, 1980. – 488 с.

Поступила в редакцию 14 января 2008г.

ПЛОТНОСТЬ ВОДОСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{--NaAlSiO}_4$

В.Е. Еремяшев, Т.П. Салова

Рассмотрены основные факторы, оказывающие влияние на плотность в системе $\text{SiO}_2\text{--NaAlSiO}_4\text{--H}_2\text{O}$. Установлено, что при расчете плотности водосодержащих необходимо учитывать не только общую концентрацию воды, но и ее распределение между молекулярной и гидроксильной формами.

Одним из основных вопросов, связанных с изучением физико-химических свойств алюмосиликатных систем, является обсуждение факторов, влияющих на их плотность. Изменение этого параметра для расплавов и стекол разного состава варьируется в широких пределах, что является следствием разного вклада компонентов и структурных различий [1]. Значительное изменение структуры расплавов при изменении температуры является причиной ее влияния на плотность расплавов. При охлаждении расплавов в зависимости от ее скорости, наблюдается преобладание или процессов кристаллизации, или стеклообразования. Это также оказывает значительное влияние на плотность. Ее значение для закалочных стекол всегда ниже плотности их кристаллических аналогов, что можно проследить на примере системы $\text{SiO}_2\text{--NaAlSiO}_4$ [2, 3]. В этой системе исключение составляет только стекло состава SiO_2 , что обусловлено существованием нескольких кристаллических модификаций SiO_2 , значительно отличающихся по структуре и плотности. Но если, исходя из структурной аналогии, выбрать для сопоставления тридимит, то можно показать, что и в этом случае прослеживается выявленная закономерность. Разность значений плотности алюмосиликатных стекол и их кристаллических аналогов зависит от их состава, в первую очередь от содержания алюминия. В стеклах системы $\text{SiO}_2\text{--NaAlSiO}_4$, полученных быстрой закалкой расплава, при увеличении содержания алюминия наблюдается значительный рост этой разности. Монотонность возрастания этой зависимости нарушается при значениях $\text{Al/Si} = 0,5$, что соответствует стеклу состава $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$.

При исследовании взаимодействия алюмосиликатных расплавов и стекол с водой установлено, что процесс гидратации приводит к значительному уменьшению плотности стекол (рис. 1). Так для системы $\text{SiO}_2\text{--NaAlSiO}_4$ установлено, что наиболее значительное уменьшение плотности наблюдается для стекол с более высоким содержанием алюминия.

Это соответствует переходу от стекла состава SiO_2 к стеклу состава NaAlSiO_4 и обусловлено увеличением общей растворимости воды. Для стекол, гидратированных при температуре 1200°C и давлении 2 кбар, растворимость воды возрастает от 3.6 мас.% для стекла состава SiO_2 до 7.2 мас.% для стекла состава NaAlSiO_4 . Данная закономерность прослеживается и для стекол одного состава, гидратированного при разных условиях, что подтверждается нашими данными, полученными для высокополимеризованного стекла, состав которого соответствует точки эвтектики разреза $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--NaAlSiO}_4$ и данным, представленными в работе [4] для стекол альбитового состава $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (рис. 2–4). Содержание воды в этих стеклах задавалось внешним давлением, что определило разный наклон тренда, проведенного для точек, соответствующих насыщению при давлении 1 кбар и 4 кбар (рис. 3, 4).

При исследовании поведения воды в природных алюмосиликатных стеклах и расплавах в [5] было показано, что плотность водосодержащих стекол может быть рассчитана по формуле:

$$\rho = \rho_0 - k \cdot c, \quad (1)$$

где ρ_0 – плотность безводного стекла, c – концентрация воды в стекле, k – эмпирический коэффициент.

Значение ρ_0 и k зависит от химического состава стекол, что указывает на необходимость проведения их определения для каждого состава. Точность определения плотности лежит в пределах 1–4 % и различна для стекол разного состава. Учитывая то, что в работе [5] исследовались стекла только четырех различных составов, и приведенная закономерность выполнялась только для трех при относительно низком содержании воды (< 3 мас. %), линейный характер зависимости плотности от содержания воды и значения коэффициента k для стекол других составов требуют дополнительного уточнения.

Поведение воды в алюмосиликатных расплавах и стеклах связано с образованием двух ее форм: гидроксильной и молекулярной, соотношение концентраций которых является функцией температуры и состава расплава (стекла). В рамках данного исследования был исследован характер изменения плотности закалочных стекол при гидратации с учетом распределения воды между ее формами. Плотность любой многокомпонентной системы, в том числе и алюмосиликатных стекол, может быть представлена как отношение суммы молекулярных масс (M_i) к сумме молекулярных объемов компонентов (V_i):

$$\rho = \frac{\sum M_i}{\sum V_i} \quad (2)$$

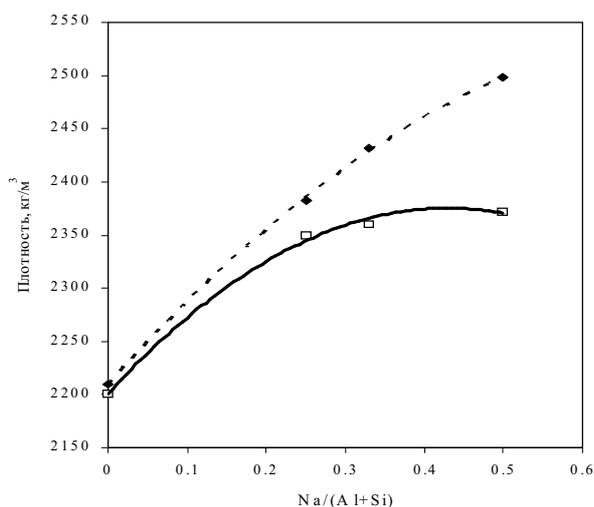


Рис. 1. Плотность безводных (♦) и водонасыщенных (□) стекол системы $\text{SiO}_2\text{-NaAlSiO}_4$ [2, 3]

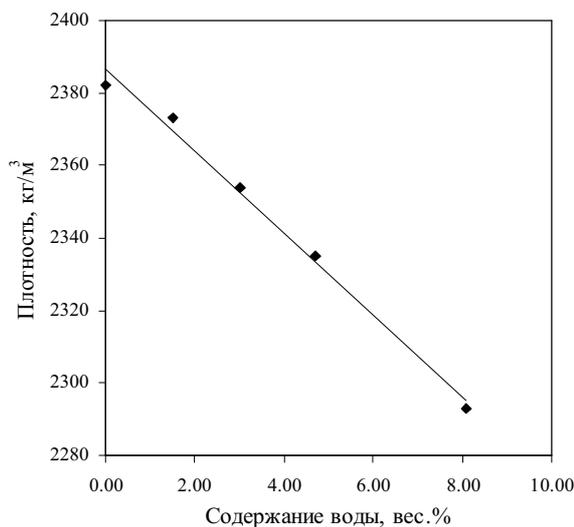


Рис. 2. Зависимость плотности водонасыщенных стекол состава $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

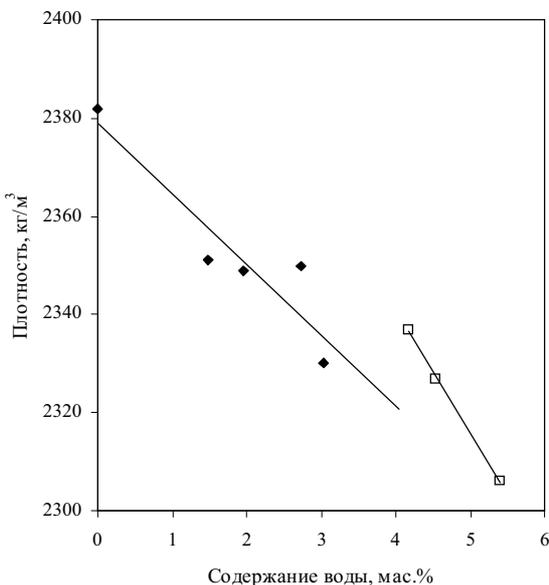


Рис. 3. Плотность водонасыщенных стекол

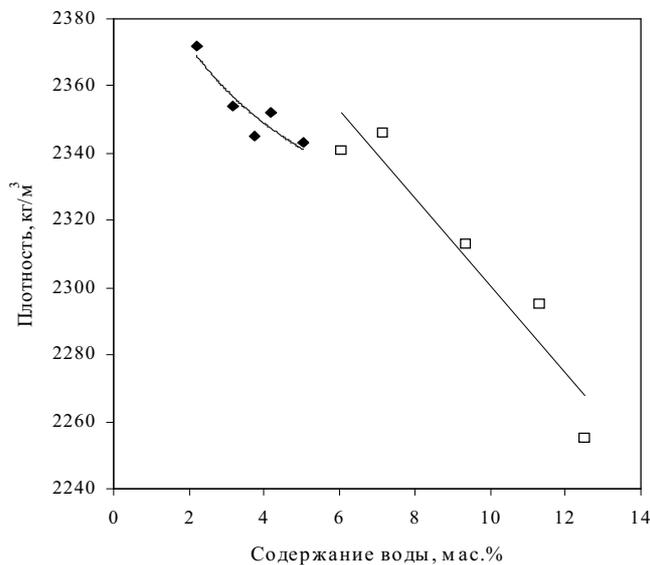


Рис.4. Плотность водонасыщенного высокополимеризованного стекла, состав которого соответствует точки эвтектики разреза $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-NaAlSiO}_4$, гидратированного при давлениях 1 кбар (♦) и 4 кбар (□)

Учитывая то, что вода в молекулярной форме и гидроксильные группы характеризуются разными молекулярными объемами, плотность водосодержащих стекол должна рассчитываться согласно выражению:

$$\rho = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot N_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{ст}} \cdot N_{\text{ст}}}{V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot N_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{ОН}} \cdot N_{\text{ОН}} + V_{\text{ст}} \cdot N_{\text{ст}}}, \quad (3)$$

где M – молекулярная масса, V – молекулярный объем, N – мольная доля компонента.

Средний молекулярный объем стекла может быть определен по плотности исходного безводного стекла. Этот подход основан на предположении, при гидратации значительная часть стекла сохраняет структурные особенности, характерные для безводного стекла. Значения молекулярных объемов для воды в молекулярной форме и гидроксильных групп могут быть получены с помощью этого уравнения по значению плотности стекла одного состава с разным содержанием воды и изученным ее распределением между формами.

Используя данные [4] по плотности стекла состава $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ было определено, что молекулярный объем гидроксильной группы имеет значение $V_{\text{OH}} = 9,5 \cdot 10^{-6} \text{ А}^3$, а для молекулярной воды $V_{\text{H}_2\text{O}} = 15,5 \cdot 10^{-6} \text{ А}^3$. В таблице показано соответствие экспериментальных и расчетных данных, полученных с указанными молекулярными объемами водных форм.

Таблица

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений плотности водосодержащих стекол состава $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

Содержание воды, мас. %	Плотность, кг/м ³	
	Экспериментальные значения	Расчетные значения
0.5	2379	2370
1.1	2392	2375
1.5	2373	2372
3.0	2354	2366
4.7	2335	2356
8.1	2293	2338

Данный метод расчета является полуэмпирическим, так как основан на подборе значений молекулярных объемов для воды в молекулярной форме и гидроксильных групп с учетом сходимости расчетных и экспериментальных данных. В качестве независимого метода оценки значений молекулярных объемов может быть применен метод, основанный на сопоставлении молекулярных объемов катионов (Me) и их гидроксидов (MeOH) [6]. Молекулярный объем гидроксидов уменьшается с уменьшением объема катиона и для водорода должен достигать наименьшего значения $10 \cdot 10^{-6} \text{ А}^3$. Это значение соответствует подобранной нами величине и совпадает со значением, определенным из волюмометрических измерений водно-силикатных расплавов.

Таким образом, плотность водосодержащих алюмосиликатных стекол определяется не только концентрацией воды, но и ее распределением между молекулярной и гидроксильной формами. Этот подход позволяет обосновать не только уменьшение плотности при их насыщении водой, но и различие в поведении плотности маловодных и высоководных алюмосиликатных стекол.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 07-05-96008) и Минобразования (проект 01.8.08).

Литература

1. Doweidar, H. Density-structure correlations in $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses / H. Doweidar // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1998. – V. 240. – P. 55–65.
2. Taylor, M. The structure of mineral glasses-I. The feldspar glasses $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, KAlSi_3O_8 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ / M. Taylor, G.E. Brown // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1979. – V. 43. – P. 61–75.
3. Matson, P.W. Raman spectra of some tectosilicates and glasses along the orthoclase-anortite and nepheline-anortite joins / P.W. Matson, S.K. Sharma, J.A. Philpotts // American Mineralogist. – 1986. – V. 71. – P. 694–704.
4. Silver, L. Water in albitic glasses. / L. Silver, E. Stolper // Journal of Petrology. – 1989. – V. 30. – P. 667–709.
5. Ohlhorst, S. Compositional dependence of molar absorptivities of near-infrared OH- and H_2O bands in rhyolitic to basaltic glasses / S. Ohlhorst, H. Behrens, F. Holtz // Chemical Geology. – 2001. – № 174. – P. 5–20.
6. Анфилогов, В.Н. Силикатные расплавы / В.Н. Анфилогов, В.Н. Быков, А.А. Осипов. – М.: Наука. – 2005. – 358 с.

Поступила в редакцию 29 февраля 2008 г.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ КАЛЬЦИЯ И МАРГАНЦА НА ФРАГМЕНТАХ ОКСИГИДРАТА ЦИРКОНИЯ

А.А. Лымарь, А.В. Батист, С.О. Соколова

Сорбционные свойства оксигидратов циркония определяются соотношением полимерных цепей разного строения. Сорбцию изучали экспериментально и методами компьютерного моделирования, которое производилось при помощи комбинированной методологии, включающей вероятностное моделирование структуры с последующей оптимизацией геометрии *ab initio* UHF 3-21G. Выявлены механизмы сорбции ионов марганца и кальция на фрагментах геля оксигидратов циркония.

Введение

Оксигидраты циркония являются неорганическими сорбентами, применяемыми для доочистки от тяжёлых металлов природных и сточных вод [1]. Данные соединения состоят из областей с различной степенью полимеризации, гидратации и надмолекулярной организацией. Свойства оксигидратных гелей зависят от соотношения различных видов полимерных областей, которое определяется процессами структурообразования, протекающими на стадии синтеза. В работе представлены результаты компьютерного моделирования и экспериментального исследования процессов сорбции ионов марганца и кальция на оксигидратах циркония.

Эксперимент

Сорбция во многом определяется возможностью взаимного расположения активных взаимодействующих фрагментов и энергией взаимодействия. Компьютерное моделирование сорбционных процессов производилось при помощи комбинированной методологии, включающей вероятностное моделирование структуры с использованием метода Монте-Карло и последующей оптимизацией геометрии *ab initio* UHF 3-21G [2]. В качестве модельных объектов были выбраны ионы марганца (II) и кальция. Марганец при pH, близком к нейтральному, может длительное время находиться в воде в двухвалентном состоянии [3]. Константы диссоциации гидроксидов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ соответственно равны $4,3 \cdot 10^{-2}$ и $5,0 \cdot 10^{-4}$ [4], то есть значительная их доля находится в недиссоциированном состоянии. Поэтому моделировали сорбцию не ионов, а соответствующих гидроксидов. Моделирование сорбции проводилось на частицах $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_n$, $n = 3-10$.

Экспериментально сорбция исследовалась на оксигидратах циркония, которые получали медленным осаждением раствором аммиака из раствора оксихлорида циркония по методике, изложенной в работе [5]. Параметры синтеза образцов: pH = 9,15, количество соли в реакторе – 0,06 моль, время перемешивания после достижения pH – 1 ч, объём реактора – 5 л. Гель выдерживали в маточном растворе в течение суток, затем декантировали, отфильтровывали и высушивали на фильтре до воздушно-сухого состояния в течение трёх месяцев.

Сорбцию ионов кальция и марганца (II) изучали в динамическом режиме с использованием сорбционной колонки (сечение – 1 см^2 , масса загрузки – 10 г) с движением сорбата снизу вверх. Концентрации ионов Ca^{2+} и Mn^{2+} определяли по стандартным методикам [6] – титрованием трилоном Б с индикатором мурексидом. Сорбционные свойства исследовали в природной воде, в которой концентрации этих ионов были скорректированы до значений, наблюдающихся в подземных водах [3]. Концентрации ионов Ca^{2+} и Mn^{2+} в модельной воде составляли соответственно 2,02 ммоль/л и 0,018 ммоль/л, pH = 7,2. Регенерацию сорбента проводили соляной кислотой (1:100).

Результаты и их обсуждение

В геле оксигидрата циркония, как и в любой термодинамически незамкнутой системе, могут присутствовать частицы с разными степенями полимеризации и гидратации [7]. Преобладание одних над другими обуславливается как внешними условиями, так и параметрами синтеза.

Структура гидроксида марганца $\text{Mn}(\text{OH})_2$ представлена на рис. 1. Атом марганца имеет радиус $1,30 \text{ \AA}$, он меньше атома циркония, радиус которого равен $1,60 \text{ \AA}$ [8]. Таким образом, марганец может встраиваться в структуру матрицы (рис. 2, 3).

При моделировании сорбции на различных фрагментах оксигидрата циркония, было обнаружено, что марганец образует 2–3 связи порядка $\sim 0,3$ с сорбционными центрами геля (ОН-группы). Кроме того, образуются 1–2 связи порядка $\sim 0,5$ между ОН-группами сорбируемого гидроксида и атомами циркония гелевой матрицы. Теплоты сорбции гидроксида марганца олигомерами оксигидрата циркония составляют в среднем -470 кДж/моль.

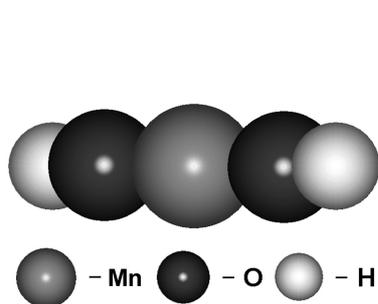


Рис. 1. Молекула гидроксида марганца

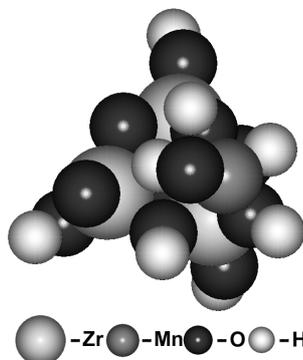


Рис. 2. Марганец, сорбированный тримером оксигидрата циркония

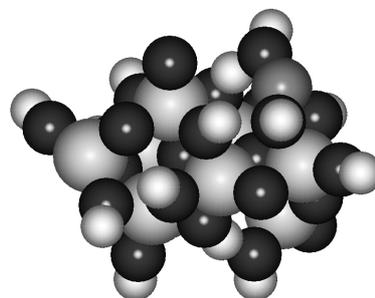


Рис. 3. Марганец, сорбированный октамером оксигидрата циркония

Таким образом, при сорбции марганца образуются химические связи, то есть идёт процесс хемосорбции. Следовательно, оксигидраты циркония должны обладать высокими сорбционными свойствами в отношении ионов марганца.

Радиус атома кальция равен $1,97 \text{ \AA}$ [8], что больше радиуса атома циркония, поэтому встраивание ионов кальция в матрицу цирконогеля сталкивается со стерическими трудностями. Удержание ионов кальция на поверхности обуславливается лишь наличием нескольких слабых связей с ОН-группами матрицы цирконогеля (рис. 4). Порядки связей кальция с сорбционными центрами геля варьируются в пределах $0,054-0,099$, что больше соответствует ван-дер-ваальсовому, а не координационному взаимодействию, то есть кальций практически не связан с матрицей. Одна из ОН-групп, принадлежащая гидроксиду кальция, имеет связь порядка $\sim 0,6$ с атомом циркония. Согласно [9] произведение растворимости (ПР) гидроксида кальция по первой ступени составляет $1,4 \cdot 10^{-4}$, а гидроксида марганца (II) – $1,5 \cdot 10^{-9}$. То есть в нейтральной среде диссоциация гидроксида кальция невелика, поэтому в реальных условиях связь ОН-группы гидроксида кальция с матрицей цирконогеля будет оказывать незначительное

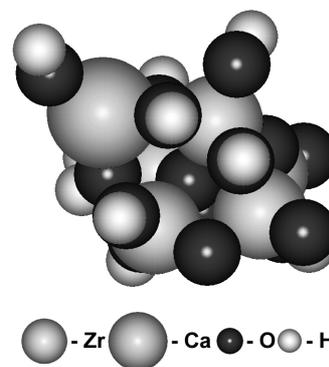


Рис. 4. Кальций, сорбированный пентамером оксигидрата циркония

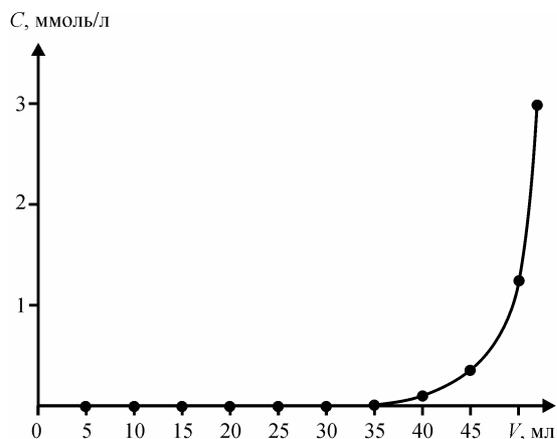


Рис. 5. Кинетика сорбционного извлечения ионов кальция сорбентами (на основе цирконогеля) в динамических условиях

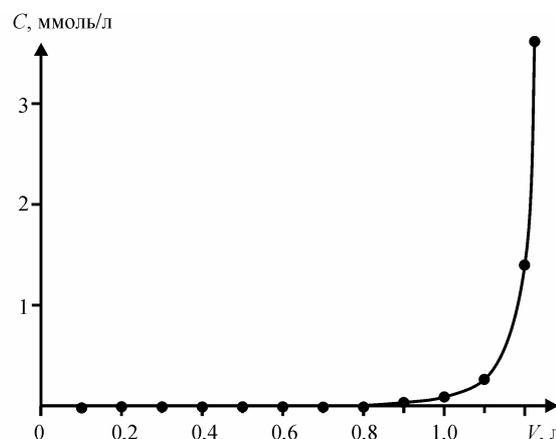


Рис. 6. Кинетика сорбционного извлечения ионов марганца сорбентами (на основе цирконогеля) в динамических условиях

влияние на общую прочность сорбционного комплекса. Таким образом, сорбция кальция на цирконогеле в основном имеет физический характер.

Для проверки адекватности модели были проведены эксперименты по изучению сорбционных свойств оксигидратов циркония. Кинетика извлечения кальция и марганца (II) показана на рисунках 5, 6. Зависимости имеют аналогичный характер, но сорбционная ёмкость исследуемых сорбентов по кальцию оказалась невысока и составила 0,008 ммоль/г. Сорбционная ёмкость сорбента по отношению к ионам Mn^{2+} составила 0,27 ммоль/г. Десятикратное использование сорбента с регенерацией соляной кислотой (1:100) не позволило выявить снижение сорбционной ёмкости к ионам марганца.

Заключение

При сорбции марганца фрагментами геля оксигидрата циркония образуются химические связи, то есть идёт процесс хемосорбции. Сорбированный кальций практически не связан с матрицей. Таким образом, сорбция кальция в основном имеет физический характер. Следовательно, оксигидраты циркония, согласно расчётам, должны обладать высокими сорбционными свойствами в отношении ионов марганца и небольшими – в отношении кальция.

Экспериментально определённая сорбционная ёмкость цирконогеля по отношению к ионам Mn^{2+} составила 0,27 ммоль/г, а по кальцию оказалась невысока и составила 0,008 ммоль/г.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Правительства Челябинской области (проект № 07-03-96056-р_урал_a).

Литература

1. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / под ред. Б.Г. Линсена; пер. с англ. – М.: Мир, 1973. – 654 с.
2. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations / S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski etc. – Amsterdam: Elsevier, 1984. – 324 p.
3. Селюков, А.В. Новая технология обезжелезивания и деманганации природных вод / А.В. Селюков, Н.П. Куранов, В.Ф. Карасюк // Очистка и кондиционирование природных вод: сборник трудов НИИ ВОДГЕО, 2004. – Вып. 5. – С. 56–60.
4. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
5. Сухарев, Ю.И. Направления структурообразования оксигидратных гелей циркония и редкоземельных элементов / Ю.И. Сухарев, В.В. Авдин, А.А. Лымарь и др. // Журнал структурной химии, 2006. – Т. 47, № 1. – С. 146–151.
6. Аналитическая химия. Химические методы анализа / под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1992. – 400 с.
7. Прозоровская, З.Н. О гидроокисях циркония и гафния / З.Н. Прозоровская, В.Ф. Чуваев, Л.Н. Комиссарова и др. // Журнал неорганической химии. – 1972. – Т. 17. – С. 1524–1528.
8. Справочник химика / Гл. ред. Б.П. Никольский. – М.: Химия, 1966. – Т. 1. – С. 380.
9. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – 456 с.

Поступила в редакцию 10 января 2008 г.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭПР-ПОГЛОЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ ДЕГИДРОФТОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Н.А. Маверинская, Л.А. Песин, М. Баумгартен, Е.М. Байтингер, А.В. Маверинский, С.Е. Евсюков

Представлены результаты исследования оптических и магнитных свойств пленок ПВДФ на начальных стадиях химического дегидрофторирования (ДФ) и при их последующем хранении методами оптической (УФ-Вид-, рамановской, ИК-) и ЭПР-спектроскопии. В процессе ДФ на поверхности полимера образуются обогащенные углеродом кластеры наноскопических размеров; их количество увеличивается при ДФ более далеких от поверхности слоев пленки. Нанокластеры состоят из различных функциональных групп с доминированием структур полиенового типа. Вещество кластеров поглощает свет в УФ-Вид-области и содержит парамагнитные центры. Эффективная оптическая ширина запрещенной зоны вещества кластеров имеет порядок 1,5 эВ. Вещество кластеров нестабильно. Его модификация при старении происходит в основном за счет процессов окисления и сшивания цепочек.

Введение

Поливинилиденфторид (ПВДФ) – полимер, обладающий рядом уникальных физических и химических свойств (пиро- и сегнетоэлектричество, механическая гибкость, высокая химическая инертность, термическая стабильность и биосовместимость) [1]. Эти свойства позволяют широко использовать ПВДФ в различных областях техники [2, 3] и в медицине [4]. Использование ПВДФ в качестве подложки для создания на его поверхности нано- и пикоструктур из углерода (в том числе квазиодномерных) является одним из перспективных направлений современных нанотехнологий. Получение квазиодномерного углерода вызывает особый интерес, во-первых, с точки зрения фундаментальной науки, как модельного объекта для физики низкоразмерных систем, а во-вторых, в связи с перспективами его практического применения в микро- и нанoeлектронике, оптике, медицине и т.д. [5, 6].

Для создания наноструктурных покрытий на поверхности полимеров необходима разработка специальных технологий. Одним из наиболее простых и доступных методов является химическое дегидрогалогенирование галогенсодержащих полимеров. Принципиальные вопросы образования квазиодномерных углеродных структур при помощи химического метода решены [7]. Однако задача управления процессами, протекающими на поверхности, а затем и в объеме полимера, является актуальной. Наиболее сильное взаимодействие дегидрогалогенирующей смеси с поверхностью происходит в короткие промежутки времени непосредственно сразу после их контакта. Именно тонкий слой, образовавшийся в эти краткие мгновения, играет затем важнейшую роль, определяя многие физико-химические свойства модифицированного материала, его стойкость к разнообразным внешним воздействиям и биосовместимость. Изучение свойств модифицированного слоя позволит определить природу нового вещества и механизм его образования. Исследование сверхтонких слоев поверхности требует, с одной стороны, привлечения поверхностно чувствительных методик, в которых глубина анализа была бы сравнима с толщиной модифицированного при ДФ слоя вещества. С другой стороны, их следует сочетать с методиками, характеризующими свойства образца в целом, для того, чтобы иметь возможность количественной оценки соотношения вкладов модифицированного и исходного вещества.

Для успешного использования любого материала в наиболее ответственных отраслях (космическая техника, медицина и т.д.) ключевое значение имеет стабильность его физико-химических свойств. Поэтому изучение процесса старения синтезируемого вещества не только позволяет уточнить его природу и строение, но имеет самостоятельный смысл для определения физико-химических параметров и условий, при которых структура может считаться устойчивой.

В данной работе представлены результаты исследования оптических свойств и ЭПР-поглощения пленок ПВДФ, подвергшихся химическому дегидрофторированию (ДФ) в течение

коротких промежутков времени, непосредственно после карбонизации и при дальнейшем их хранении в темноте при комнатной температуре в атмосфере воздуха. Из оптических методов анализа использованы электронная спектроскопия поглощения в УФ и видимой области (УФ-Вид), ИК- и Раман-спектроскопия. Данные методики и метод ЭПР позволяют изучать свойства нового вещества, образовавшегося на поверхности полимера в процессе ДГФ, оценить его толщину, определить особенности электронной структуры, а также регистрировать их изменения при хранении.

Методика приготовления образцов и проведения эксперимента

Пленочные образцы синтезированы методом химического ДГФ [8]. В качестве исходного материала использовались частично кристаллические пленки ПВДФ *Kynar 720* толщиной ~50 мкм, произведенные методом выдувной экструзии. Дегидрофторирующая смесь состояла из насыщенного (20 %) раствора КОН в этаноле и ацетона (в объемном отношении 1:9). Реакция проводилась при комнатной температуре, ее продолжительность варьировалась от 1 до 20 мин. Сразу после синтеза образцы промывали в этаноле, дистиллированной воде и ацетоне, а затем сушили в вакууме. Образцы хранились в темноте при комнатной температуре в атмосфере воздуха. Оптические спектры регистрировались в первый, десятый и двадцать второй день после синтеза образцов, а спектры ЭПР в первый, третий, восьмой и двадцать второй день.

Спектры оптического поглощения в диапазоне УФ-Вид получены с помощью спектрометра «Perkin Elmer Lambda 900» в режиме на пропускание. Разрешение составляло 1 точка/нм. Измерения ИК-поглощения проводились на фурье-преобразовательном инфракрасном спектрометре «Nicolet 730» в режиме нарушенного полного внутреннего отражения. Разрешение составляло ~0,5 точек/см⁻¹. Спектры комбинационного рассеяния (рамановские) получены на фурье-преобразовательном спектрометре «Bruker RFS 100/S», работающем на лазерном луче 9394,8 см⁻¹ (длина волны 1,06 мкм, энергия фотонов 1,18 эВ) мощностью 510 мВт в режиме на отражение. Разрешение составляло 0,5 точек/см⁻¹. Измерения ЭПР проводились на спектрометре «Bruker ESP 300 E», работающем в X-частотном диапазоне, с частотой модуляции 100 кГц, используя резонатор TE₁₀₂.

Результаты

1. Оптическое поглощение

На рис. 1 представлены результаты измерений оптического поглощения пленкой ПВДФ, а также образцами, полученными из ПВДФ при химической обработке в зависимости от энергии фотонов (1–6 эВ). Нумерация кривых на всех рисунках соответствует продолжительности ДГФ в минутах. В результате химической обработки форма спектров поглощения радикально изменяется: возникает сильное поглощение во всем диапазоне энергий с широким максимумом при ~2,7 эВ. Интенсивность поглощения увеличивается при возрастании продолжительности ДГФ. К сожалению, большая толщина пленок не позволяет измерить положение максимумов у всех образцов из-за сильного поглощения в спектральной области, прилегающей к максимуму.

При хранении образцов положение максимума смещается в сторону больших энергий, а уменьшение поглощения вблизи максимума сопровождается некоторым его усилением в области ~4–6 эВ. Эти эффекты проявляются тем существеннее, чем больше продолжительность ДГФ.

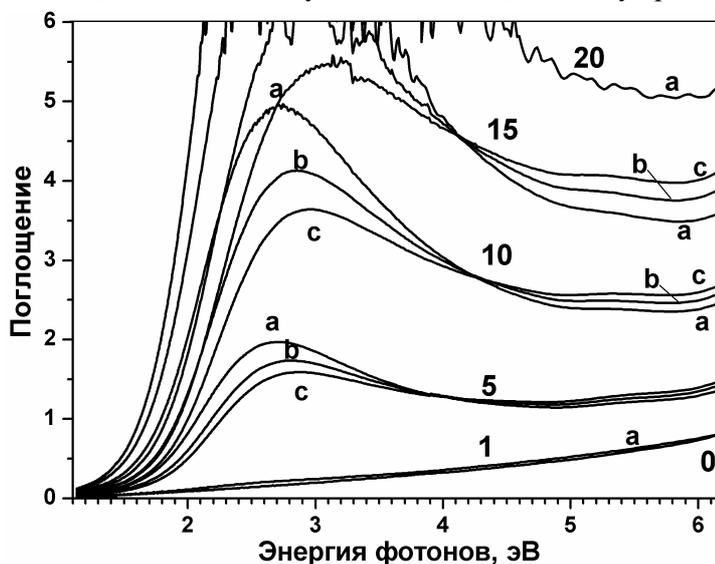


Рис. 1. Энергетическая зависимость поглощения света ПВДФ (кривая 0) и продуктами его ДГФ. На этом и последующих рисунках нумерация кривых соответствует продолжительности ДГФ в минутах. Буквами а, b и с обозначены спектры, полученные соответственно в первый, десятый и двадцать второй день

Вблизи края поглощения зависимости величины $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ от энергии фотонов (где α – коэффициент поглощения, hv – энергия фотонов), построенные для всех исследованных карбонизованных образцов, оказались линейными. Поэтому для оценки величины края поглощения был применен метод Тауца [9, 10], заключающийся в линейной экстраполяции этих зависимостей к нулю поглощения: $\alpha \cdot hv = B \cdot (hv - E_g)^2$, где B – коэффициент наклона зависимости, E_g – оптическая ширина запрещенной зоны в карбонизованном веществе, образовавшемся в результате ДГФ поверхности ПВДФ. Зависимость параметра E_g от продолжительности ДГФ и хранения приведена на рис. 2. Значения E_g для образцов, химически обработанных в течение 5–20 минут, лежат в интервале 1,42–1,43 эВ в первый день после синтеза. При хранении образцов E_g возрастает. Скорость возрастания с течением времени уменьшается. Для образцов с большим временем синтеза характерны большие значения E_g .

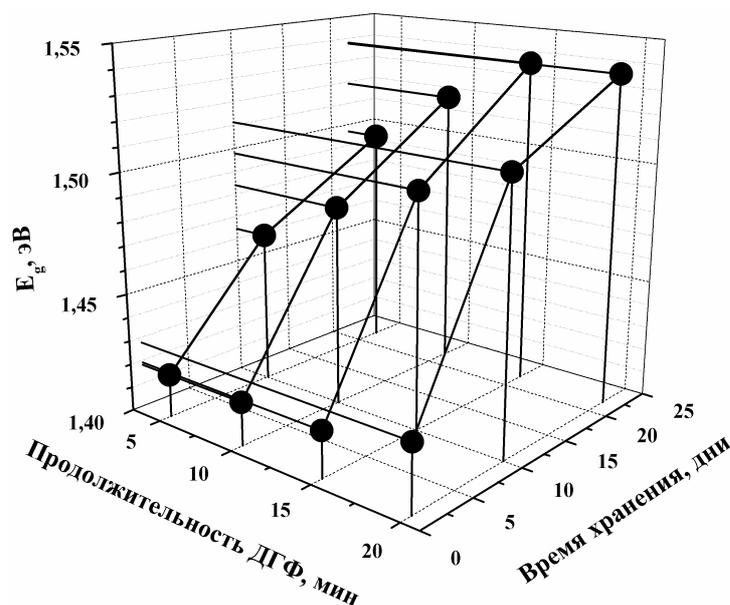


Рис. 2. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны E_g карбонизованного вещества от продолжительности ДГФ и времени хранения

Отметим, что расчетные и измеренные значения энергии запрещенной зоны для ПВДФ составляют, соответственно, ~5,9 эВ и ~6,5 эВ [11]. Это означает, что при максимальной для нашего эксперимента энергии фотонов около 6 эВ невозможно обнаружить край собственного поглощения света исходной пленкой ПВДФ.

2. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Метод комбинационного рассеяния света (или рамановская спектроскопия) традиционно используется при изучении сложных углеродсодержащих материалов [12–14].

В процессе ДГФ форма рамановских спектров кардинально изменяется. В них появляются зоны большой интенсивности: это D и G' , обозначенные в соответствии с принятыми в рамановской спектроскопии углерода названиями G -зоны (т.е. графитовая, graphitic) и D -зоны (т.е. разупорядоченная, disordered) [12–14], а также зона C . В спектре образца с минимальной продолжительностью ДГФ (1 мин) имеется большое количество спектральных особенностей, присущих исходному полимеру, но значительно меньшей интенсивности, а также зоны слабой интенсивности, характеризующие продукты ДГФ ПВДФ. При увеличении продолжительности ДГФ (5 мин) интенсивность C , D и G' зон значительно возрастает и практически не изменяется при ДГФ в течение следующих 15 минут. В то же время некоторые особенности спектра исходной пленки (например, при 412, 610, 796, 1428 cm^{-1}) также наблюдаются в спектрах образцов, химически обработанных в течение 5–20 минут, без существенных изменений их интенсивности при увеличении продолжительности ДГФ (рис. 3).

G' зона (~1505 cm^{-1}) исследованных образцов смещена в область меньших частот по сравнению с G зоной в графите, положение которой отмечено на рис. 3 сплошной вертикальной линией (1580 cm^{-1}) [15]. Этот факт может свидетельствовать в пользу того, что на поверхности полимера при небольших продолжительностях ДГФ образуется не графитоподобная структура, а ароматические кольца. Единичное бензольное кольцо характеризуется модой продольных колебаний $\text{C}=\text{C}$ связей с частотой ~1500 cm^{-1} [16]. Однако более вероятно, что особенность G' связана с валентными продольными колебаниями $\text{C}=\text{C}$ -связей в сопряженных полиенах, т.е. в углеводородах с большим числом двойных связей; пик при этой частоте присутствует в рамановских спектрах многих сопряженных полимеров, например, в спектре *транс*-полиацетилена [17].

Пик *D* согласуется по частотному положению с *D*-зоной в графите, которая локализована в спектральном интервале 1300–1420 см^{-1} в зависимости от энергии иницирующего излучения.

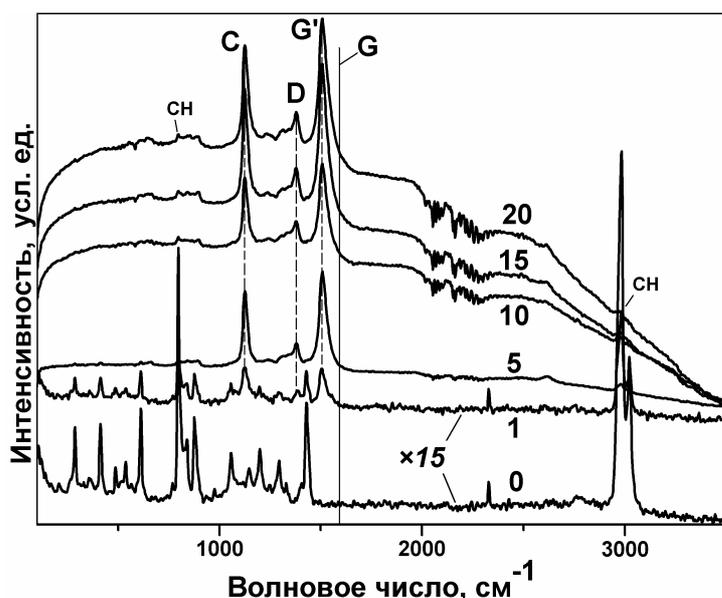


Рис. 3. Обзорные рамановские спектры (стоксовая компонента) исходного ПВДФ и образцов после ДГФ. Спектры образцов 0 и 1 увеличены в 15 раз и сдвинуты вдоль оси ординат для лучшего визуального восприятия

Согласно модели [15], она обусловлена двойным резонансным рамановским рассеянием в графитоподобной структуре с дефектами. Тем не менее в диапазоне, соответствующем *D*-зоне, могут также наблюдаться деформационные колебания ОН-групп, симметричные валентные колебания СО-связей в группе



и колебания СН-связей в группе $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ или $-\text{CH}_3$ [16]. Эта интерпретация появления *D*-зоны более соответствует природе исходного полимера и дегидрофторизирующей смеси.

Наличие максимума *C* при 1120 см^{-1} может быть связано с

СО валентными колебаниями в группе $-\text{C}-\text{OH}$, эфирной группе $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, или в карбонильных группах $\text{C}=\text{O}$ всех классов [16].

Частотное положение всех трех максимумов *C*, *D* и *G'* не изменяется при ДГФ и при дальнейшем хранении образцов.

По мере увеличения продолжительности ДГФ в рамановских спектрах происходит значительное возрастание нерезонансного фона.

3. ИК-спектроскопия

ИК-спектры исследованных образцов имеют большое количество особенностей (максимумов и наплывов), которые главным образом присущи исходному полимеру ПВДФ (рис. 4). Вклад в ИК спектры образовавшегося на поверхности обогащенного углеродом вещества невелик. Тем не менее, существуют спектральные интервалы, в которых существенны изменения, обусловленные химическим ДГФ (1460–1800 и 2600–3700 см^{-1}).

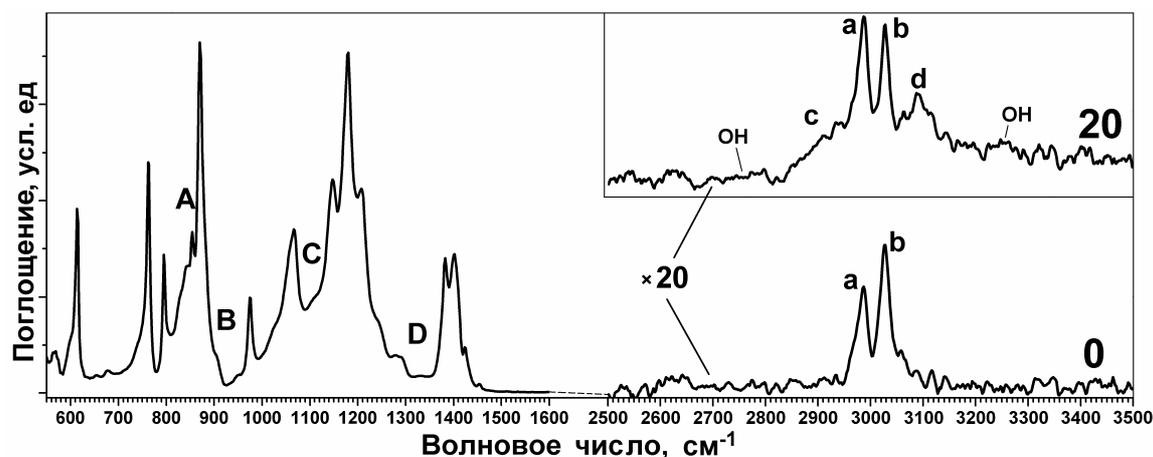


Рис. 4. ИК-спектр исходной пленки ПВДФ Купар. Латинскими буквами обозначены некоторые особенности спектра. В интервале 2500–3500 см^{-1} спектр увеличен в 20 раз. На вставке показан фрагмент ИК-спектра образца, химически обработанного в течение 20 минут в диапазоне 2500–3500 см^{-1}

ИК-спектры в диапазоне $1460\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ приведены на рис. 5. Максимумы, связанные с появлением двойных углеродных связей при ДГФ обозначены G_a (1515 см^{-1}), G_b (1640 см^{-1}) и G_c (1480 см^{-1}). Их интенсивность существенно увеличивается при ДГФ, однако частотное положение не изменяется. Этот вывод относится лишь к малым, в пределах 20 мин продолжительностям синтеза, то есть начальным стадиям ДГФ в первый день после синтеза. Специальное исследование показало, что при продолжительностях синтеза более одного часа доминирующим становится максимум G при частоте 1600 см^{-1} , которая практически совпадает с положением G зоны в графите (сплошная вертикальная линия на рис. 5). Эти особенности полностью отсутствуют в ИК-спектре ПВДФ.

При хранении образцов значительная модификация спектров наблюдается в основном в обсуждаемом диапазоне. В первые 10 дней интенсивность особенности G_a уменьшается тем сильнее, чем продолжительнее ДГФ образца (рис. 5). При дальнейшем хранении образцов интенсивность G_a уменьшается медленнее, в то время как интенсивность G_b возрастает; этот рост G_b становится более выраженным для образцов с большей продолжительностью ДГФ: 15 и 20 мин.

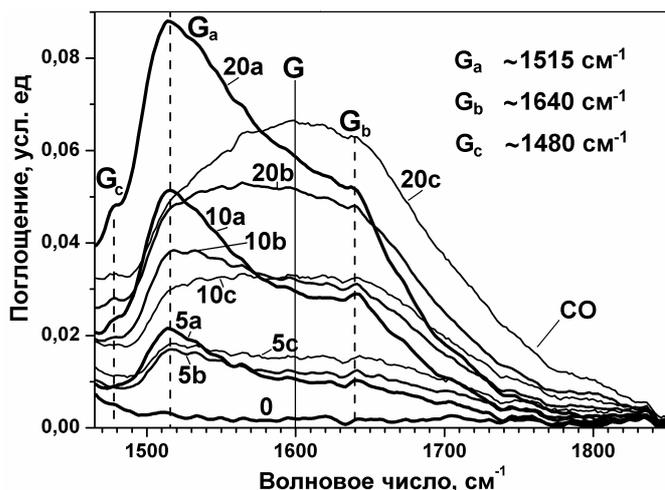


Рис. 5. Фрагмент ИК спектров ПВДФ и продуктов его ДГФ в течение 5, 10 и 20 минут. Буквы а, б и с показывают спектры, регистрируемые в первый, десятый и двадцать второй дни соответственно

Отметим, что при хранении в структуре образцов увеличивается количество кислорода, о чем свидетельствует увеличение интенсивности спектра в диапазоне $1700\text{--}1850\text{ см}^{-1}$.

В интервале $2600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ в спектре ПВДФ наблюдается дублетный пик (а, б на рис. 4). Составляющие пика связываются с симметричными и антисимметричными валентными продольными колебаниями СН-связей. При химическом

ДГФ соотношение пиков дублета изменяется. Кроме того, в указанном диапазоне появляются новые особенности. Это особенности *c* и *d* при 2935 и 3085 см^{-1} , а также широкие полосы слабой интенсивности в интервалах $2700\text{--}2800$ и $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ (см. вставку к рис. 4). Интегральная интенсивность спектра в диапазоне $2800\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ увеличивается в 1,7 раз.

Более слабые эффекты модификации спектра ПВДФ, обусловленные химическим ДГФ, обнаружены в спектральном диапазоне $550\text{--}1460\text{ см}^{-1}$. Интенсивности спектральных особенностей *A* («качающиеся» СН-колебания), *B* (алкены), *C* и *D* (зоны *C* и *D* совпадают по частотам с одноименными зонами рамановских спектров) увеличиваются, а интенсивности пиков при 873 ($\nu_a\text{CC} + \delta\text{CCC}$) и 878 ($\nu_a\text{CC} + \nu_s\text{CF}_2$), 1180 ($\nu_s\text{CF}_2 + t\text{CH}_2$) и 1400 см^{-1} (вторая составляющая дублета, $\delta\text{CH}_2 + \omega\text{CH}_2 - \nu_a\text{CC}$) [18, 19] уменьшаются с ростом продолжительности обработки образцов. Греческие буквы в обозначении типа колебаний обозначают симметрию колебаний: ν_a (antisymmetric stretching) – антисимметричные валентные колебания, ν_s (symmetric stretching) – симметричные валентные колебания, t (twisting) – торсионные (крутильные) колебания, ω (wagging) – «виляющие», δ (bending) – деформационные колебания; δCCC – скелетные деформационные колебания группы С(Ф)-С(Н)-С(Ф). Знаки «+» и «-» показывают соотношение фаз. Уменьшение интенсивности линий свидетельствует об удалении атомов фтора и водорода из цепи полимера при ДГФ. В интервалах $550\text{--}1460$ и $2600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ изменения при хранении не столь ярко выражены, как в диапазоне $1460\text{--}1800\text{ см}^{-1}$.

4. ЭПР-спектроскопия

Исходная пленка ПВДФ сигнала ЭПР не дает. Сигнал ЭПР продуктов ДГФ ПВДФ представляет одиночную линию с g -фактором близким к g -фактору свободного электрона. На рис. 6 приведены зависимости интегральной интенсивности спектров ЭПР, измеренных методом двойного интегрирования, от продолжительности ДГФ и хранения образцов. Сигнал ЭПР тем интенсивнее, чем продолжительнее синтез образца. В процессе хранения образцов модификация формы спек-

тров ЭПР не обнаружена. Наблюдается уменьшение интегральной интенсивности сигнала; для образцов с большим временем синтеза этот процесс происходит интенсивнее; с течением времени скорость спада уменьшается. После восьми дней хранения наблюдаемые изменения интенсивности ЭПР поглощения происходят в пределах погрешности измерений. Доверительный интервал значений интенсивности на рис. 6 определен по отношению шум/сигнал для каждого спектра.

Обсуждение результатов

Рис. 7 схематически изображает трехслойную модель профиля поверхностной области ПВДФ после ДГФ. Основным и самым глубоким слоем является подложка ПВДФ. На ней при химическом ДГФ образуется новое обогащенное углеродом вещество *NM* (Novel Matter). Снаружи присутствует тонкий слой адсорбированной примеси (*A*), содержащий большое количество кислорода, о чем свидетельствуют особенности *C* и *D* ИК и рамановских спектров.

Толщина модифицированного слоя зависит от продолжительности ДГФ. По данным работы [20], в которой изучались полученные по аналогичной методике материалы, за первые 10 мин прореагировал слой толщиной порядка 0,5 мкм.

Глубина проникновения в вещество лазерного луча L_1 при регистрации рамановских спектров на отражение близка к длине волны (1 мкм). Поскольку форма и интенсивность резонансных линий рамановских спектров практически не изменяется при ДГФ от 5 до 20 мин, то можно предположить, что дегидрофторизирующая смесь за первые 5 мин уже проникает на глубину $\geq L_1$. Спектр образца, химически обработанного в течение 1 мин, содержит больше особенностей, присущих исходной пленке ПВДФ, но меньшей интенсивности по сравнению со спектром ПВДФ, и слабые по интенсивности зоны, характеризующие новое вещество. Таким образом, только в случае регистрации спектра образца с минимальной продолжительностью ДГФ, толщина модифицированного слоя была меньше глубины проникновения лазерного луча.

Интенсивности зон *G'* и *C* рамановских спектров, характеризующих новое вещество и слой адсорбата, одного порядка. Приняв во внимание глубину проникновения лазерного луча, можно предположить, что толщина слоя *A* порядка $L_1/2$.

При регистрации ИК спектров методом фурье-преобразовательной инфракрасной спектроскопии на отражение глубина проникновения луча внутрь образца L также имеет порядок длины волны. В нашем эксперименте длина волны изменяется от 2,5 до 18,2 мкм. ИК-спектры продуктов ДГФ ПВДФ содержат большое количество особенностей, свойственных исходному полимеру, а вклады отличительных спектральных особенностей невелики. Это свидетельствует о том, что глубина L существенно превосходит глубину проникновения дегидрофторизирующей смеси в пленку.

Казалось бы, спектры ЭПР и оптического поглощения в области УФ-Вид еще в большей степени должны отражать интегральную информацию о состоянии образца в целом, но в исходной пленке отсутствует сигнал ЭПР и она не поглощает в диапазоне УФ-Вид, поэтому данные спектры определяют исключительно лишь свойства обогащенного углеродом вещества, образовавшегося в процессе химического воздействия.

Согласно работам по химическому дегидрогалогенированию [7] при взаимодействии полимера с раствором щелочи в спирте происходит удаление атомов фтора и водорода из структуры, в результате чего образуются сначала фторзамещенные полиеновые структуры, а затем нанофрагменты углеродных цепочек различной конфигурации. Основной процесс удаления атомов сопровождается многочисленными побочными реакциями, препятствующими, также как и дефекты исход-

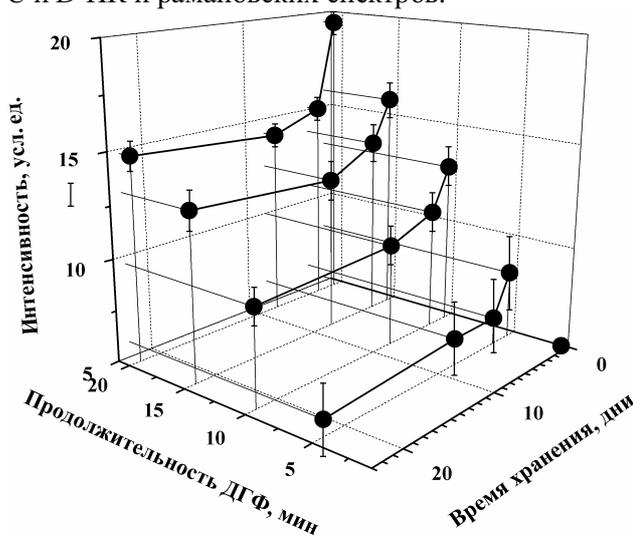


Рис. 6. Зависимость интегральной интенсивности ЭПР сигнала от продолжительности химического ДГФ и от времени хранения

ного полимера, формированию достаточно длинных углеродных фрагментов; линейные углерод-содержащие структуры содержат порядка восьми атомов углерода [7, 21].

В рамановских спектрах всех исследованных образцов присутствуют некоторые особенности

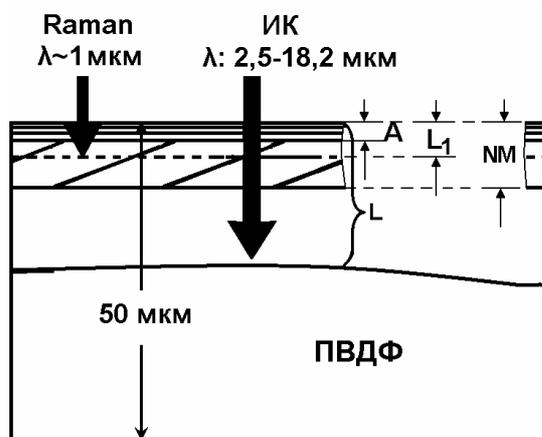


Рис. 7. Модель структуры продуктов ДГФ ПВДФ (профиль исследуемых объектов). L и L_1 – глубина проникновения ИК излучения в случае регистрации ИК-спектров методом нарушенного полного внутреннего отражения и лазерного луча при регистрации рамановских спектров соответственно. «ПВДФ» обозначена не прореагировавшая часть пленки, NM – слой нового вещества, образовавшейся в процессе ДГФ, обогащенный углеродом, A – тонкий поверхностный слой адсорбированных атомов и молекул

подложки ПВДФ. Они, скорее всего, характеризуют непрореагировавшую часть поверхности исходной пленки вследствие дефектности исходного полимера. Их интенсивность остается практически неизменной от образца к образцу (1–20 мин). Наличие таких особенностей [7, 23] свидетельствует в пользу того, что новое вещество на поверхности ПВДФ образуется не сплошным слоем, а в виде кластеров. По-видимому, процесс ДГФ начинается и протекает наиболее интенсивно в аморфных доменах полимерной матрицы.

Таким образом, согласно данным ИК- и рамановской спектроскопии на ранних стадиях ДГФ на поверхности ПВДФ образуются наноскопические углеродсодержащие кластеры. Наноскопический размер кластеров подтверждается, в частности, длиной линейных углерод содержащих фрагментов и толщиной модифицированных слоев. Частоты колебаний свидетельствуют о том, что внутри кластеров присутствуют различные образования с гибридизацией валентных электронов, близкой к sp^2 -типу (двойные углерод-углеродные связи). Максимумы G_a при 1515 см^{-1} на рис. 5 и G' на рис. 3, скорее всего, отвечают колебаниям двойных свя-

зей в длинных полиенах [22]. G' зона рамановских спектров может указывать также на образова-

ние отдельных ароматических колец при ДГФ. Пик G_b при 1640 см^{-1} ИК-спектров соответствует колебаниям одиночных $C=C$ связей. Максимумы G_a и G_b при продолжительном ДГФ (более чем 1 час) постепенно сливаются, смещаясь навстречу друг другу, что свидетельствует об образовании линейных структур, содержащих несколько $C=C$ -связей: диенов, триенов и т.д. [16].

Во время взаимодействия пленки с раствором удаление фтора и водорода из полимерной цепи, скорее всего, сопровождается присоединением к освободившимся связям водородсодержащих радикалов из раствора. Кроме того, в процессе реакции происходит нуклеофильное замещение атомов фтора этоксигруппами или группами OH [7]. Поэтому полиены, образующиеся на поверхности, являются в основном углеводородами, что подтверждается увеличением интенсив-

ности пиков, соответствующих $C-H$ -колебаниям в группах $\begin{matrix} H \\ | \\ C=C \\ | \\ H \end{matrix}$ (3085 см^{-1}) и $\begin{matrix} H \\ | \\ C \\ | \\ H \end{matrix}$, и/или $-CH_3$ ($2850\text{--}2960\text{ см}^{-1}$) являющихся структурными элементами различных типов углеводородов и этоксигрупп соответственно, а также области B , свидетельствующей об образовании групп $C=C-H$ алкенов [16]. На появление в структуре небольшого количество гидроксильных групп указывают широкие линии слабой интенсивности в интервалах $2700\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ и $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ (ИК-спектры) и пики D ИК- и рамановских спектров.

В процессе ДГФ за счет проникновения смеси вглубь происходит увеличение количества кластеров. На это указывают данные ИК-, УФ-Вид- и ЭПР-спектроскопии. Интенсивность сигнала ЭПР, поглощения в диапазоне УФ-Вид-, а также в ИК-интервале $1460\text{--}1850\text{ см}^{-1}$ на начальных стадиях обработки увеличивается. Поскольку форма спектров при этом не изменяется, можно предположить, что происходят только количественные, а не качественные изменения.

Отметим, что слой нового вещества содержит большое количество дефектных структур, образующихся как во время реакции, так и при последующем взаимодействии поверхности образца с воздухом. К ним относятся эфирные, гидроксильные, карбонильные группы, а также сшивки, на возможность образования которых указано, например, в [5, 7]. Количество таких дефектов увеличивается при ДГФ.

Этот вывод подтверждается также данными по ЭПР-поглощению, интенсивность которого увеличивается с ростом продолжительности протекания химической реакции, что свидетельствует об увеличивающемся количестве «дефектных» структур, содержащих неспаренный электрон. Спектр ЭПР с g -фактором, близким к g -фактору π -радикалов в линейном π -сопряженном полимере *транс*-полиацетилена (2,00263), приписывается неспаренным π -электронам, делокализованным по сопряженным фрагментам полимера [24, 25]. Предполагается, что основным механизмом образования наблюдаемых парамагнитных центров является меж- и/или внутримолекулярный перенос электронов в местах локализации примесей или структурных нарушений [26]. Свободные радикалы также обладают g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона, они появляются в процессе окисления или вторичных трансформаций образовавшихся на поверхности структур.

Слой нового вещества существенно неравновесен. Можно предположить, что при хранении образцов в их структуре протекает либо два параллельных процесса с разной скоростью, либо один процесс, скорость которого с течением времени падает. В результате интенсивность поглощения в УФ-Вид диапазоне уменьшается, максимум поглощения сдвигается в сторону больших энергий; ширина запрещенной зоны в энергетическом спектре нового вещества увеличивается. Интенсивность сигнала ЭПР уменьшается. В ИК-спектрах быстрый процесс проявляется в уменьшении интенсивности пика при 1515 см^{-1} , а медленный – в увеличении интенсивности в области $1600\text{--}1640\text{ см}^{-1}$. Кроме того, наблюдается увеличение интенсивности в диапазоне $1700\text{--}1850\text{ см}^{-1}$ ИК спектров, свидетельствующее об увеличении количества СО-связей. Отметим, что чем продолжительнее ДГФ, тем интенсивнее происходит модификация образца при старении.

Наблюдаемые изменения можно объяснить следующим образом. Образовавшаяся в процессе ДГФ структура является нестабильной. При хранении образцов на воздухе происходит окисление материала, что приводит к разрыву «вторичных» π -связей, образовавшихся в процессе реакции. Количество полиеновых структур уменьшается. В процессе старения образца может также происходить сшивание цепочек. Кроме того, короткоживущие радикалы могут либо окисляться, либо рекомбинировать. В результате, сначала увеличивается количество одиночных $\text{C}=\text{C}$ связей, а затем диенов, триенов и т.д. Эти процессы происходят интенсивнее в первое время после синтеза, затем структура «насыщается» и скорость процесса падает.

Заключение и выводы

Результаты экспериментального исследования начальных стадий химического ДГФ ПВДФ методами оптической (УФ-Вид-, ИК-, Раман-) и ЭПР-спектроскопии показывают, что в процессе ДГФ на поверхности полимера образуются углеродсодержащие кластеры наноскопических размеров, состоящие в основном из полиеновых углеводородных фрагментов, а также из изолированных двойных углерод-углеродных связей. С увеличением продолжительности обработки наблюдается рост их количества за счет проникновения дегидрофтормирующей смеси вглубь. Вещество кластеров нестабильно. При старении образцов количество полиеновых углеводородных структур уменьшается.

После ДГФ поверхности пленки ПВДФ возникает поглощение света в УФ-Вид-области спектра ($\sim 2,7\text{ эВ}$). При хранении образцов интенсивность поглощения в этой области падает, максимум сдвигается в область больших энергий. Оптическая ширина запрещенной зоны (E_g) нового обогащенного углеродом вещества, образовавшегося на поверхности ПВДФ при ДГФ в течение 5–20 минут, увеличивается с $\sim 1,42\text{--}1,43\text{ эВ}$ до $\sim 1,50\text{--}1,54\text{ эВ}$ в течение трех недель после синтеза.

Парамагнитными центрами в кластерах нового вещества являются неспаренные π -электроны, делокализованные по сопряженным фрагментам полимера и/или свободные радикалы, появившиеся в процессе окисления или вторичных трансформаций образовавшихся на поверхности структур. С увеличением продолжительности ДГФ количество парамагнитных центров растет, а при хранении уменьшается.

При хранении структура образцов с большей продолжительностью синтеза модифицируется быстрее. Наиболее существенные изменения происходят в первые 10 дней после ДГФ главным образом за счет процессов окисления и сшивания цепочек.

Благодарности

Авторы выражают благодарность коллегам из Института полимерных исследований им. Макса Планка (Майнц, Германия) за обсуждение результатов и за помощь в проведении экспериментов, особенно Хансйоргу Менгесу и Вальтеру Шолдэю. Работа выполнена при финансовой

поддержке Министерства образования и науки РФ и Германской службы академических обменов (DAAD), а также РФФИ (грант 07-02-96008).

Литература

1. Jungnickel, B.-J. *Polymeric Materials Encyclopedia* / B.-J. Jungnickel; ed. by Salamone J.C., CRC Press, Boca Raton – 1996. – V. 9. – P. 7115–7123.
2. *Ferroelectric polymers: chemistry, physics and applications* / Ed. by Nalwa H.S. Marcel Dekker, New York, 1995.
3. Holmes-Siedle, A.G. PVdF: An electronically-active polymer for industry / A.G. Holmes-Siedle, P.D. Wilson // *Materials & Design*. – 1984. – V. 4, № 6. – P. 910–918.
4. Laroche, G. / G. Laroche, Y. Marois, R. Guidoin *et al.* // *J. Biomed. Mater. Res.* – 1995. – V. 29, № 12. – P.1525–1536.
5. *Carbyne and carbynoid structures* / ed. by R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, L. Kavan. – Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. – 1999. – P. 333–341.
6. Kudryavtsev, Yu.P. / Yu.P. Kudryavtsev, R.B. Heimann, S.E. Evsyukov // *J. Mater. Sci.* – 1996. – V. 31. – P. 5557–5571.
7. Evsyukov, S.E. in: *Polyynes: Synthesis, Properties, and Applications* / S.E. Evsyukov; ed. by F. Cataldo. – CRC Press, Boca Raton. – 2006. – P. 253–269.
8. Кудрявцев, Ю.П. / Ю.П. Кудрявцев, С.Е. Евсюков, В.Г. Бабаев // *Известия академии наук, Серия химическая*. – 1992. – Т. 5. – С. 1223–1225.
9. Tauc J. / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu // *Phys. Stat. Sol.* – 1966. – V. 15, № 1. – P. 627–637.
10. Васин, А.В. / А.В. Васин, Л.А. Матвеева, А.М. Куцай // *Письма в ЖТФ*. – 1999. – Т. 25. – Вып. 24. – С. 83–87.
11. Duan, C. / C. Duan, W.N. Mei, J.R. Hardy *et al.* // *Europhysics Letters*. – 2003. – V. 61. – P. 81–87.
12. Koos, M. in book: *Carbon, The future Material for Advanced Technology Applications* / M. Koos, M. Veres, S. Toth, M. Fuole; ed. by G. Messina, S. Santagello. – Springer, Berlin-Heidelberg. – 2006. – P. 423–445.
13. Zerbi, G. in book: *Carbon, The future Material for Advanced Technology Applications* / G. Zerbi, M. Tommasini, A. Centrone, L. Brambilla, C. Castiglioni; ed.: G. Messina, S. Santagello. – Springer, Berlin-Heidelberg. – 2006. – P. 23–53.
14. Песин, Л.А. / Л.А. Песин // *Вестник Челябинского государственного педагогического университета. Серия 4. Естественные науки*. – 1996. – Т. 1. – С. 5–56.
15. Reich, S. / S. Reich, C. Thomsen // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. – 2004. – V. 362. – P. 2271–2288.
16. Hesse, M. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* / M. Hesse, H. Meier, V. Zeeh. – Stuttgart, New York: Thieme, 1984. – 439 p.
17. Kavan, L. in book: *Carbyne and carbynoid structures* / L. Kavan, J. Kastner; ed. by R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, L. Kavan. – Kluwer, Academic Publishers, Dordrecht. – 1999 – P. 343–356.
18. Kobayashi, M. / M. Kobayashi, K. Tashiro, H. Tadokoro // *Macromolecules*. – 1975. – V. 8, № 2. – P. 158–171.
19. Кочервинский, В.В. / В.В. Кочервинский // *Успехи химии*. – 1996. – Т. 65(10). – 936–987.
20. Волегов, А.А. / А.А. Волегов, Л.А. Песин, И.Г. Маргамов и др. // *Известия Челябинского научного центра*. – 2006. – Вып. 4(34). – С. 26–31.
21. Danno, T. In *Electronic Properties of Novel Materials Molecular Nanostructures: XIV International Winterschool* / T. Danno, K. Murakami, M. Krause *et al.* // *Euroconference*, ed. by H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth, AIP Conf. Proc. – 2000. – V. 544. – P. 473–476.
22. Cais, R.E. / R.E. Cais, N.J.A. Sloane // *Polymer*. – 1983. – V. 24(2). – P. 179–187.
23. Коршак, В.В. / В.В. Коршак, Ю.П. Кудрявцев, Ю.В. Коршак // *Доклады академии наук СССР*. – 1987. – Вып. 294 (1). – С. 127–130.
24. Lewis, I.C. / I.C. Lewis // *Carbon*. – 1982. – V. 20. – P. 519–529.
25. Лебедев, Ю.А. / Ю.А. Лебедев // *Письма в ЖТФ*. – 2004. – Т. 30. – Вып. 11. – С. 72–77.
26. Блюменфельд, Л.А. / Л.А. Блюменфельд, В.А. Бендерский, Л.С. Любченко и др. // *Журнал структ. химии*. – 1967. – Т. 8. – С. 829–837.

Поступила в редакцию 16 января 2008 г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ГЕЛЕЙ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

Ю.В. Матвейчук, А.А. Лымарь, К.Р. Зиганшина

Исследованы спектры поглощения гидрогелей кремниевой кислоты, полученных по оригинальной методике при разных условиях синтеза. Методом DFT рассчитаны электронные спектры поглощения агрегатов, состоящих из олигомеров кремниевой кислоты, геометрия которых получена вероятностным моделированием с последующей оптимизацией *ab initio*. В видимом диапазоне поглощение обусловлено в основном олигомерами метакремниевой кислоты. В спектры также вносит вклад составляющая, обусловленная поглощением электромагнитного излучения при протекании процессов полимеризации, поликонденсации, деструкции, изомеризации гелевых олигомеров и дегидратации агрегатов.

ВВЕДЕНИЕ

Гели кремниевой кислоты – это известные сорбционные материалы, которые применяются для поглощения газов, жидкостей, растворённых в воде веществ. Несмотря на глубокую изученность процессов структурообразования и свойств силикагелей, остаётся значительное количество неисследованных особенностей механизмов полимеризации, поликонденсации и гелеобразования данных систем. В частности, при исследовании оптических свойств гелей кремниевой кислоты, синтезированных при различных концентрациях исходных растворов, экспериментально обнаружены полосы поглощения в видимой области спектра и получены характерные для динамических систем периодические во времени спектральные кривые [1]. Понимание данных особенностей необходимо для дальнейшего совершенствования получения новых материалов на основе силикагеля. В статье представлен анализ экспериментальных электронных спектров поглощения (ЭСП) гелей кремниевой кислоты и ЭСП, рассчитанных методом TD DFT для олигомерных структур кремниевой кислоты, полученных при помощи вероятностного моделирования с последующей оптимизацией *ab initio*.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза геля использовали растворы метасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) и азотной кислоты различных концентраций. Для приготовления гелеобразующих смесей предварительно профильтрованный и разбавленный дистиллированной водой до необходимой концентрации раствор метасиликата натрия прибавляли по каплям к раствору кислоты при непрерывном перемешивании до определенного значения pH. Контроль pH производили с помощью иономера И-120.2. Методика синтеза силикагелей подробно описана в работе [2]. Для предотвращения образования в полученных гелях пузырьков газа (возникающих из-за примеси карбоната натрия в исходном реактиве) исходные растворы нагревали до 50 °С непосредственно перед получением гелеобразующих смесей. Выполнено несколько серий экспериментов в двух параллелях при значениях pH от 5,0 до 5,5 и следующих концентрациях исходных растворов: 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 моль/л. Полученные смеси заливали в кварцевые кюветы с длиной рабочей области 20 мм, закрывали пробками и выдерживали в темноте до «квазизатвердевания» геля. Изучение оптических свойств гелей проводили с помощью фотоколориметра КФК-3. В течение эксперимента рабочие образцы сохраняли в темноте при постоянной температуре 30 °С. В работе получен ряд зависимостей вида $A = f(\lambda)$, где A – оптическая плотность геля, λ – величина длины волны падающего света в нанометрах с шагом 1 нм в диапазоне 300...700 нм. Состав и pH среды выдерживались постоянными.

Для расчёта олигомерных структур использовано компьютерное моделирование, основанное на комбинированной методологии. Методология включает вероятностное моделирование структуры с помощью оригинального генетического алгоритма MOPS [3], являющегося развитием алгоритма Mesh [4] и учитывающего влияние растворителя. Далее сформированная структура оп-

тимизирована в среде GAMESS [5] с использованием базиса STO-3G. ЭСП рассчитаны методом TD DFT (теории функционала плотности) [6] в среде GAMESS с использованием того же базиса. Для каждого спектра получено двадцать линий поглощения.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На всех экспериментально снятых спектрах (пример представлен на рис. 1) наблюдаются максимумы оптической плотности разной высоты. С течением времени максимумы становятся более узкими и интенсивными. Численные значения количества максимумов и значения длины волны наиболее интенсивных максимумов для силикагелей, синтезированных при постоянном рН 5,1 и различной концентрации исходных растворов, приведены в таблице 1. С ростом концентрации расширяется диапазон длин волн, в котором наблюдаются ярко выраженные пики поглощения, и увеличивается их число. Наиболее интенсивный максимум поглощения с ростом исходной концентрации силиката натрия до 0,3...0,4 М смещается в длинноволновую область.

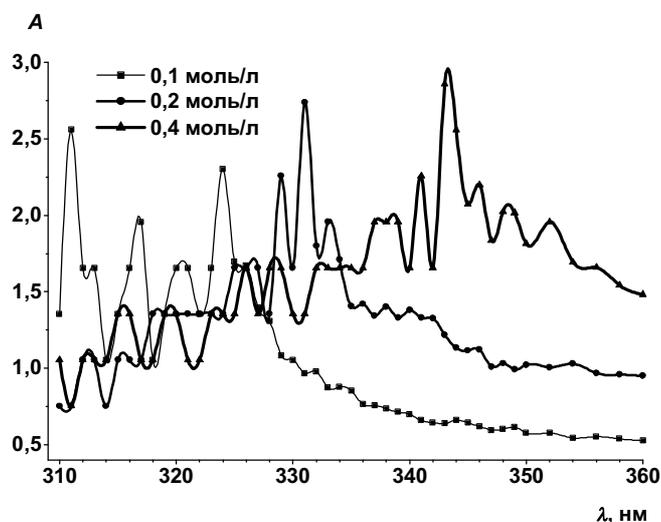


Рис. 1. Спектр поглощения геля для образцов, синтезированных при рН = 5,1 и различной концентрации гелеобразователя

Длины волн максимумов оптической плотности для силикагеля при рН 5,1

Таблица 1

C, моль/л	λ_{max} , нм										
	0,05	315	320	—	—	—	—	—	—	—	—
0,10	311	317	324	—	—	—	—	—	—	—	—
0,20	312	324	329	331	333	—	—	—	—	—	—
0,30	320	325	327	330	336	338	341	343	354	—	—
0,40	315	319	326	328	334	341	343	346	348	352	354

Методами компьютерного моделирования рассчитаны структуры олигомеров кремниевой кислоты, наиболее вероятные в водной среде, в том числе включающие в себя молекулы воды. Расчёты проводились путем пошагового добавления к агрегату мономера кремниевой кислоты, а также двух молекул воды. Рассмотрены варианты агрегации частиц метакремниевой кислоты со следующими параметрами: число молекул мономера от 2 до 20; мольные доли гелеобразователя в растворе 0,1 и 0,01 в пересчете на мономер (что соответствует концентрированному 43 % гелю и образцу, полученному экспериментально с начальной концентрацией метасиликата натрия примерно 0,4М); мольное соотношение «вода–мономер» в структурах с участием воды – 2:1. Проведен расчёт олигомерных агрегатов силикагеля с участием мономера ортокремниевой кислоты. Мольные доли гелеобразователя в растворе в пересчете на мономер составляли в трех сериях расчётов 0,001, 0,01 и 0,1, а число молекул мономера в агрегате – от 2 до 9); мольное соотношение «вода–мономер» в структурах с участием воды – также 2:1. Структурные особенности

оптимизированных олигомеров, их возможное влияние на макроскопические свойства гелей были рассмотрены ранее [7]. Для всех полученных структур методом TD DFT рассчитаны электронные спектры поглощения (ЭСП).

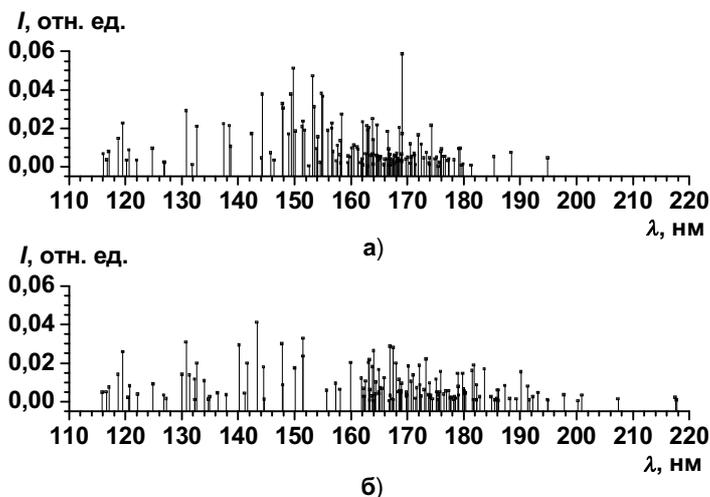


Рис. 2. Набор рассчитанных ЭСП агрегатов ортокремниевой кислоты от структуры, состоящей из 1 мономера с 2 молекулами воды, до структуры, состоящей из 7 мономеров с 14 молекулами воды. Мольная доля мономеров: а) 0,1; б) 0,01

Поглощение света агрегатами, построенными из олигомеров ортокремниевой кислоты, целиком укладывается в область дальнего ультрафиолета (130...250 нм, рис. 2) и не может быть зафиксировано в поставленных экспериментах. Это установлено как для индивидуальных, так и для гидратированных олигомеров. В качестве типичных закономерностей изменения спектров следует отметить батохромный сдвиг линий поглощения с ростом числа частиц в агрегате от ~145 до ~180 нм с одновременным сужением диапазона линий, что теоретически соответствует изменениям при старении геля. В агрегатах с меньшей мольной долей гелеобразователя диапазон линий поглощения расширяется, что связано с большим структурным разнообразием олигомеров.

Для расчётных ЭСП олигомеров, построенных из элементарных звеньев метакремниевой кислоты, наблюдается согласие с экспериментальными наблюдениями. Так, с увеличением мольной доли гелеобразователя от 0,01 до 0,1 диапазон линий поглощения расширяется в длинноволновую область (красные границы спектров 536 и 927 нм соответственно) (рис. 3). Такая же картина наблюдается для синтезированных гидрогелей (рис. 1). С ростом степени полимеризации до значения 11–12 длины волн большинства линий смещаются с ~240 до ~350 нм (рис. 4), а наиболее интенсивная линия поглощения смещается в диапазон 300...320 нм. При старении в течение шести месяцев положение максимумов на спектрах реальных гелей остается постоянным. Поэтому, сопоставляя экспериментальные спектры поглощения гелей с рассчитанными, можно отметить, что рост олигомерной цепи происходит на самой начальной стадии формирования геля (его «квазизатвердевания»), а затем происходит лишь упорядочение макроструктуры, состоящей из агрегатов с небольшой степенью полимеризации (порядка 10), путем возникновения аква- и ол-связей между ними. Вероятно, уменьшается структурное разнообразие агрегатов, что вызывает уменьшение ширины полос поглощения. По нашему мнению, на начальной стадии гель формируется из мономеров ортокремниевой кислоты, а затем путем вытеснения свободной воды на периферию агрегатов и дегидратации олигомеров в геле появляются и фрагменты метакремниевой кислоты, оказывающие существенное влияние на оптические свойства среды. Особенно это характерно для геля с концентрацией кремниевой кислоты 0,1...0,5М, в котором может формироваться мезофазоподобная структура [7]. Расчёты показали, что для подобных гелей с мольной долей кремниевой кислоты 0,01 будут наблюдаться наиболее узкие и интенсивные полосы поглощения. Влияние включения воды в структуры метакремниевых олигомеров выразилось в сужении характерного диапазона линий поглощения в сторону коротковолновой области.

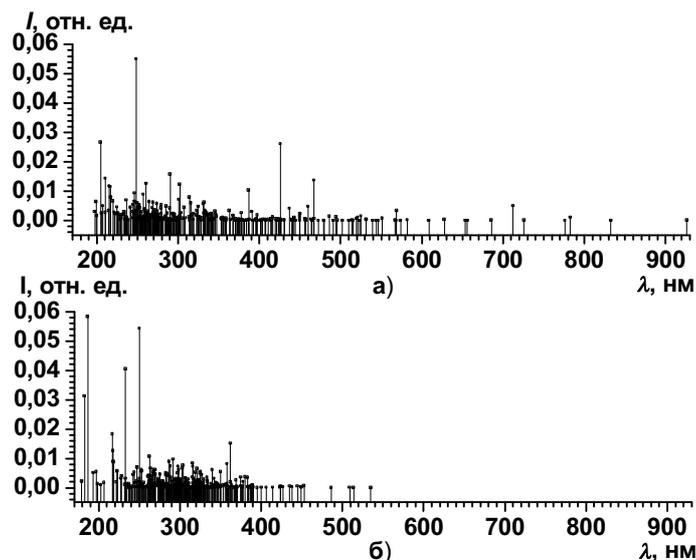


Рис. 3. Набор рассчитанных ЭСП агрегатов из метакремниевой кислоты от структуры, состоящей из 2 мономеров, до структуры, состоящей из 17 мономеров: а) мольная доля 0,1; б) мольная доля 0,01

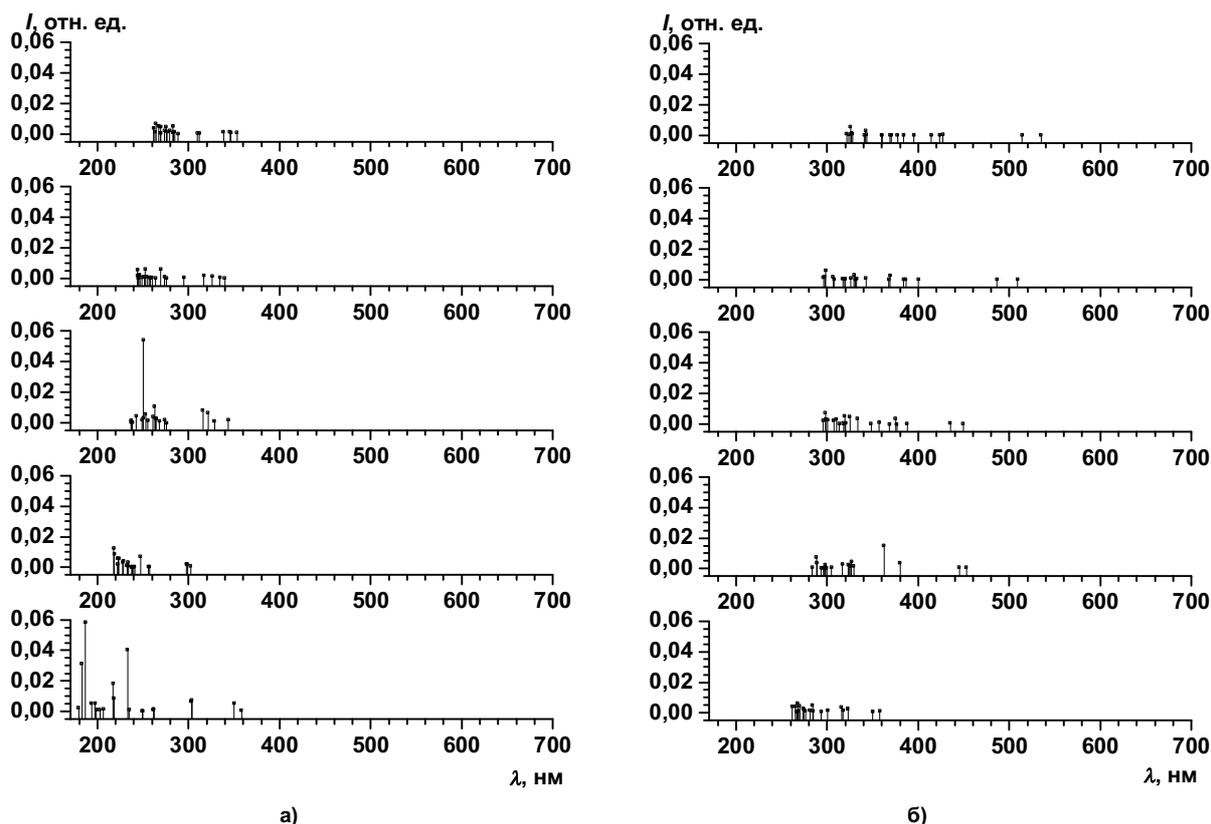


Рис. 4. Батохромный сдвиг в рассчитанных ЭСП при увеличении числа мономеров метакремниевой кислоты в агрегате от 2 до 6 (а, снизу вверх) и от 7 до 11 (б, снизу вверх); мольная доля – 0,01

Анализ экспериментальных и расчётных результатов позволяет сделать вывод: поглощение света в спектрах силикагелей вызвано главным образом электронными переходами в олигомерных цепочках метакремниевой кислоты. Аналогично авторам работы [8] можно предположить, что в экспериментальный спектр вносит вклад составляющая, обусловленная поглощением электромагнитного излучения при протекании процессов полимеризации, поликонденсации, деструк-

ции и изомеризации гелевых олигомеров, а также дегидратации агрегатов, в ходе которой происходит переход молекул воды из межмицеллярной фазы в гидратные слои и наоборот.

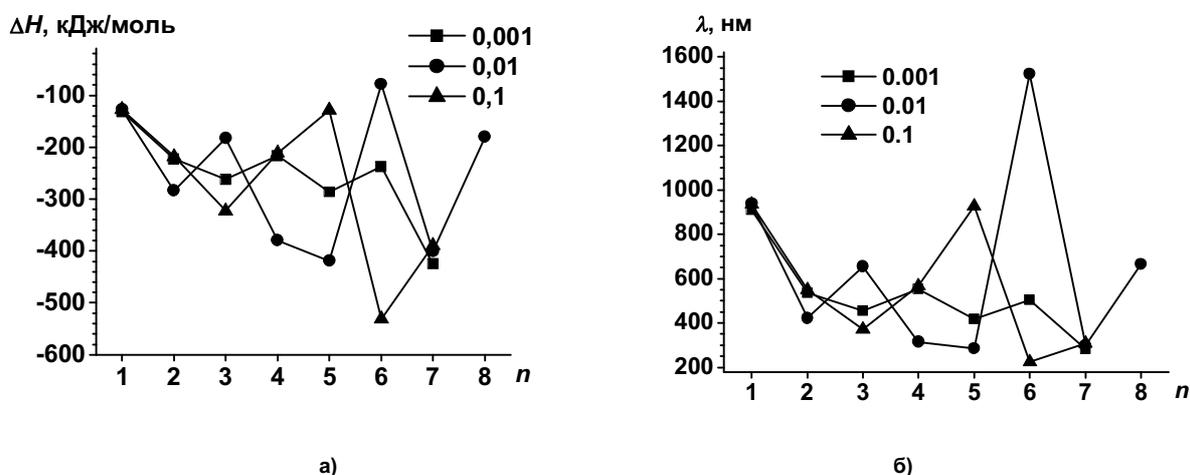


Рис. 5. Зависимости рассчитанных теплот (ΔH) (а) и соответствующих им длин волн (λ) (б) реакций образования олигомеров ортокремниевой кислоты с молекулами воды в агрегате от числа мономеров в структуре (n); 0,001, 0,01 и 0,1 – мольная доля мономера

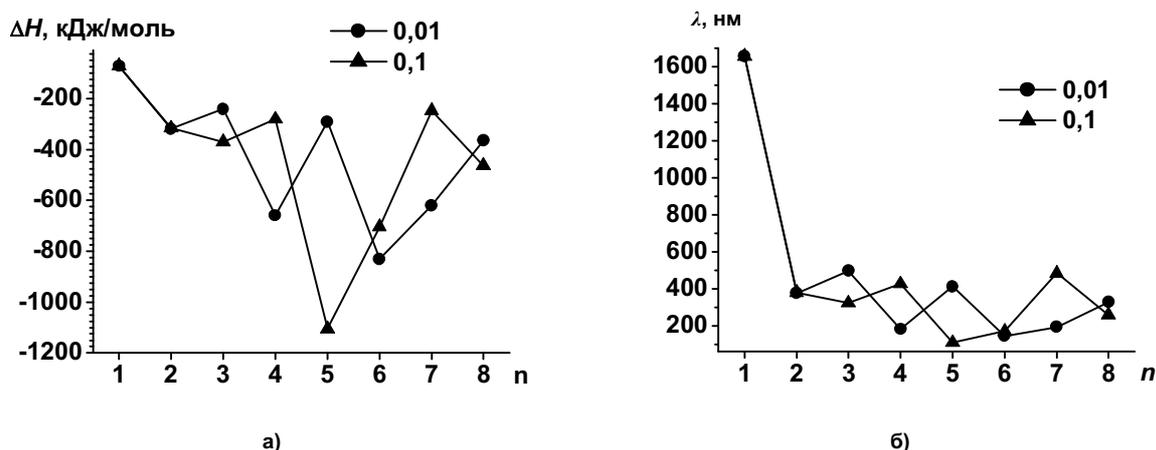


Рис. 6. Зависимости рассчитанных теплот (ΔH) (а) и соответствующих им длин волн (λ) (б) реакций образования олигомеров метакремниевой кислоты с молекулами воды в агрегате от числа мономеров в структуре (n); 0,01 и 0,1 – мольная доля мономера

Для проверки данной гипотезы произведен расчёт теплот реакций (ΔH) последовательного присоединения мономерных частиц к агрегатам и соответствующих этим энергиям длин волн электромагнитного излучения (λ) (примеры для олигомеров ортокремниевой и метакремниевой кислот представлены на рис. 5–6). Значение теплоты присоединения мономера растёт до степени полимеризации 5–6, а далее либо остаётся постоянным, либо слабо уменьшается. С этим фактом также может быть связан батохромный сдвиг в спектрах реальных гелей с ростом рН и концентрации при синтезе, так как увеличение значений этих параметров синтеза приводит к повышению степени полимеризации поликремниевой кислоты до величины более 6 за меньшее время гелеобразования. Расчёты показали, что появление полос поглощения на экспериментальных спектрах может вызываться реакциями полимеризации, поликонденсации, деструкции и изомеризации олигомеров кремниевой кислоты со степенями полимеризации 4–7, протекающими с поглощением проходящего излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Силикагели, полученные по оригинальной методике, имеют полосы поглощения в видимом диапазоне света. Расчёт электронных спектров поглощения (ЭСП) *ab initio* методом TD DFT

(теории функционала плотности) показывает, что в видимом диапазоне поглощение обусловлено в основном олигомерами метакремниевой кислоты. В спектр вносит вклад составляющая, обусловленная поглощением электромагнитного излучения при протекании процессов полимеризации, поликонденсации, деструкции и изомеризации гелевых олигомеров, а также дегидратации агрегатов, в ходе которой происходит переход молекул воды из межмицеллярной фазы в гидратные слои и наоборот.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Челябинской области (проект № 07-03-96056-р_урал_а).

Литература

1. Сухарев, Ю.И. Особенности оптических свойств гелей кремниевой кислоты / Ю.И. Сухарев, Ю.В. Матвейчук, К.Р. Зиганшина // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2004. – № 1. – С. 143–148.
2. Сухарев, Ю.И. Эффект периодической диффузионной проводимости в геле кремниевой кислоты / Ю.И. Сухарев, Ю.В. Матвейчук, С.В. Курчейко // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 1999. – № 2. – С. 70–76.
3. Sinyaev, A.A. Theoretical study of solvent influence on the regiospecificity of the reaction of 3-phenyl-s-tetrazine with ketene-N,N-aminal / A.A. Sinyaev, M.A. Grishina, V.A. Potemkin // ARKIVOC. – 2004. – № 11. – P. 43–52.
4. Гришина, М.А. Генетический алгоритм для прогноза строения и свойств молекулярных агломератов в органических веществах / М.А. Гришина, Е.В. Барташевич, В.А. Потёмкин // Журнал структурной химии. – 2002. – Т. 43, № 6. – С. 1128–1133.
5. Granovsky, A.A., PC GAMESS version 7.0 / A.A. Granovsky // <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
6. Кон, В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности / В. Кон // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172, № 3. – С. 336–348.
7. Матвейчук, Ю.В. Изменение сорбционной активности силикагелей под воздействием магнитного поля как макроскопическое проявление неравновесного структурирования дисперсной фазы / Ю.В. Матвейчук, К.Р. Зиганшина, Ю.И. Сухарев // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2006. – № 3. – С. 63–67.
8. Сухарев, Ю.И. Взаимосвязь оптических и структурных характеристик оксигидратов некоторых тяжелых металлов / Ю.И. Сухарев, А.А. Лымарь, В.В. Авдин // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2001. – № 4. – С. 53–57.

Поступила в редакцию 5 января 2008 г.

ЭНТАЛЬПИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

А.Г. Рябухин

На примере карбонатов щелочно-земельных металлов (Ca, Sr, Ba, Ra) показана адекватность математических моделей метаморфизма кристаллических решеток в квазикубическую и расчеты энтальпий образования сложного иона справочным данным.

Частицами могут быть простые ($K^+ - Cl^-$). Сложные ($2 NH_4^+ - SO_4^{2-}$), комплексные $[Cu(NH_3)_6 - 2 NO_3^-]$, $[3K^+ - Fe(CN)_6^{3-}]$ катионы и анионы, между которыми осуществляется электромагнитные взаимодействия, в результате чего образуется кристалл.

Полиморфные преобразования кристаллов сопровождаются малыми тепловыми эффектами (несколько кДж·моль⁻¹) у простых и сложных веществ. В случае сложных веществ это выражается практически в равенстве энтальпий их образования, энтальпий разрушения (образования) кристаллических решеток.

По определению энтальпия разрушения кристаллической решетки

$$\Delta H_{кр}(K_a A_b) = a \Delta_f H(K^{b+}, r) + b \Delta_f H(A^{a-}, r) - \Delta_f H(K_a A_b, k). \quad (1)$$

Однако, физические, химические и физико-механические свойства веществ в различных сингониях и кристаллических структурах существенно различаются (кальцит – арагонит, рутил – анатаз и т.п.).

В работе [1] разработана и подтверждена справочными данными математическая модель расчета энтальпии разрушения кристаллической решетки $\Delta H_{кр}$. Модель основана на электростатическом взаимодействии частиц

$$\Delta H_{кр} = \Delta H_0 + \Delta H_{вз}. \quad (2)$$

Здесь ΔH_0 – энтальпия нулевого уровня, от которого производится отсчет; $\Delta H_{вз}$ – кулоновская компонента энтальпии, определяющая межчастичное взаимодействие. Энтальпия выражается в кДж·моль⁻¹, расстояние – в ангстремах (10^{-8} см).

$$\Delta H_0 = N_A \frac{e^2}{\pi a_0} \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-3} z_k^2 z_a^2 f_1 = 114,174 z_k^2 z_a^2 f_1, \quad (3)$$

где $N_A = 6,022045 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; $e = 4,803242 \cdot 10^{-10}$ см³с⁻¹; $a_0 = 0,52912$ – радиус Бора; z_k, z_a – зарядности частиц; f_1 – геометрическая структурная константа.

Численный коэффициент выглядит как множитель в свободный член ΔH_0 при расчете энтальпии разрушения кристаллической решетки любого вещества.

$$\Delta H_{вз} = N_A \frac{e^2 A_M z_k^2 z_a^2 K}{\pi r_p} f_2 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-3} = \frac{103,7074 A_M z_k^2 z_a^2 K}{r_p} f_2. \quad (4)$$

Здесь A_M – число Маделунга; K – координационное число; r_p – межчастичное расстояние; f_2 – объемная структурная постоянная, равная комбинация структурных констант.

Уравнение (2) принимает форму:

$$\Delta H_{кр} = 114,174 z_k^2 z_a^2 f_1 + \frac{103,7074 A_M z_k z_a K}{r_p} f_2. \quad (5)$$

Рассмотрим возможности и перспективы использования этой модели, а также модели метаморфозы кристаллических структур. В работах [2, 3] показана и подтверждена постоянством минимального радиуса карбонат-иона $r_{CO_3^{2-}}^\circ$ (1,51959±0,00003) возможность преобразования моноклинной, орторомбической, ромбоэдрической и гексагональной сингоний в квазикубическую. Кроме того, в [3] из структурных и термодинамических данных карбонатов щелочных металлов рассчитана величина $\Delta_f H^\circ(CO_3^{2-}, r, 298)$, составившая 1087,187±1,456 кДж·моль⁻¹.

В качестве объектов используем карбонаты щелочно-земельных металлов Ca, Sr, Ba и Ra. Они кристаллизуются в орторомбической сингонии (структура $P_{m\bar{c}n-4}$).

При расчетах использованы следующие данные: $z_k = z_a = 2$; $A_M = 1,63806$ (ZnS (сфалерит); тетраэдрический наиболее устойчивый многогранник); $K = 6$ (характерно для ионов с электронным строением s^2p^6 [1]); $f_1 = k_{оп1} \cdot k_{куб} = (1 + k_{ОЦК}/k_{ГЦК})k_{куб} = (1 + (4\sqrt{2})/(3\sqrt{3})) \cdot (1/2) = 1,04433$;

$$f_2 = k_{оп1}/k_{куб} = (\sqrt{3} - 1)2 = 1,46410.$$

После подстановки приведенных величин в уравнение (5) получаем для карбонатов щелочно-земельных металлов:

$$\Delta H_{кр} = 1907,767 + 5969,2809/r_p. \quad (6)$$

Результаты расчетов по уравнениям (1) и (6) приведены в таблице. Из колонки 6 следует согласие расчетов $\Delta_f H(\text{CO}_3^{2-}, \text{г}) = 1089,946 \pm 1,576$. Проведенные расчеты и результаты, полученные в [3], позволяют оценить среднее значение $\Delta_f H(\text{CO}_3^{2-}, \text{г}) = 1088,567 \pm 3,032$, что согласуется с доверительными интервалами исходных (справочных) величин (колонки 2 и 3).

Таблица

Карбонаты щелочно-земельных металлов (ОР – орторомбическая сингония $P_{m\bar{c}n-4}$)

MeCO_3	r_p , [2]	$\Delta_f H(\text{Me}^{2+}, \text{г})$, [4]	$-\Delta_f H(\text{MeCO}_3, \text{к})$, [5]	$\Delta H_{вз}$, ур.(6)	$\Delta H_{кр}$, ур.(6)	$\Delta_f H(\text{CO}_3^{2-}, \text{г})$, ур. (1)
Ca	2,58866	1919,167±0,837	1207,000±0,837	2305,915	4213,682	1087,515
Sr	2,72702	1778,277±0,837	1225,494±2,092	2188,929	4096,696	1092,925
Ba	2,91294	1656,027±2,920	1210,850±2,510	2049,230	3956,997	1090,120
Ra	2,95873	1625,207±8,368	1206,391	2017,515	3925,282	1089,225

Полученные результаты подтверждают возможность расчетов энтальпий образования сложных анионов.

Для RaCO_3 приводятся $\Delta_f H$, равные $-1206,333$ [4] и $-1222,2$ [5]. Решая уравнение (1), получим

$$\begin{aligned} \Delta H_{кр}(\text{RaCO}_3) &= 2\Delta_f H(\text{Ra}^{2+}, \text{г}) + \Delta_f H(\text{CO}_3^{2-}, \text{г}) - \Delta_f H(\text{RaCO}_3, \text{к}) = \\ &= 1625,207 + 1088,567 - 3925,282 = -1211,508 \pm 3,032. \end{aligned}$$

Эта величина согласуется с данными для Ca, Sr и Ba, поэтому может считаться более достоверной, чем приводимые в литературе.

Выводы

1. Подтверждена адекватность математических моделей метаморфизма кристаллических сингоний в квазикубическую, расчета энтальпии образования (разрушения) кристаллической решетки и энтальпии взаимодействия в кристаллической решетке справочным данным.
2. Разработанные модели обладают предсказательностью и позволяют уточнять имеющиеся данные.

Литература

1. Рябухин, А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов: монография / А.Г. Рябухин. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2001. – 115 с.
2. Рябухин, А.Г. Математическая модель метаморфизма кристаллических структур в кубическую / А.Г. Рябухин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2007. – Вып. 9. – С. 17–21.
3. Рябухин, А.Г. Энтальпия образования кристаллических решеток карбонатов щелочных металлов / А.Г. Рябухин // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2007. – Вып. 3 (37).
4. Термические константы веществ. Спр. в 10 вып. / под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР, ВИНТИ. – 1978. – Вып. 9. – 559 с.
5. Химическая энциклопедия. – М.: СЭ – БРЭ. – Т. 4. – 1995. – 693 с.

Поступила в редакцию 22 декабря 2007 г.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПВДФ И ЕГО КАРБОНИЗОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Т.С. Сапожникова, А.А. Мирзоев

В работе проводится моделирование электронной структуры поливинилиденфторида (ПВДФ) в процессе карбонизации. В рассчитанной из первых принципов плотности состояний выделяется и исключается вклад концевых групп молекул, что позволяет повысить точность проводимых расчетов.

Поливинилиденфторид (ПВДФ) – полимер, который нашел широкое применение в промышленности благодаря своим свойствам (высокой механической прочности, эластичности, химической инертности, термостойкости и другим параметрам), а также перспективный материал для электроники и медицины.

Воздействия различной природы (рентгеновское излучение, бомбардировка заряженными частицами, химические воздействия) приводят к карбонизации поверхности полимера (отщеплению атомов фтора и водорода и образованию карбиновых фрагментов). Данный процесс представляет интерес с нескольких точек зрения – как деградация устойчивого к различного рода воздействиям полимера и как метод синтеза карбиновых структур [1, 2]. Исследование этого процесса позволит осуществлять контролируемое воздействие на полимер и получать материалы определенной структуры и свойств.

Экспериментальные работы не позволяют получить детальное представление о ходе карбонизации, поскольку фиксируют лишь определенные физико-химические параметры. Проведение компьютерного моделирования позволяет глубже рассмотреть течение процесса карбонизации и определить для него оптимальные условия.

Расчет электронной структуры проводится из первых принципов, поэтому необходимо учитывать ресурсозатратность этой процедуры, а именно достаточно высокие требования к производительности компьютера. Это накладывает ограничения на размеры систем для расчета. Другим ограничением является необходимость использования граничных условий, которыми в данном случае являются метиловые группы на концах молекулы.

Таким образом, задача сводится к расчету электронной структуры ограниченной молекулы с граничными условиями, что отличается от экспериментальных условий. Для того чтобы минимизировать это отличие, необходимо исключить из результатов расчета влияние концевых групп. Для этого из спектров, полученных по результатам оптимизации геометрии молекул, выделялись и исключались линии, соответствующие метиловым группам. Квантово-химические расчеты осуществлялись с использованием пакета программ GAMESS [3] на вычислительном кластере МВС-100 кафедры общей и теоретической физики Южно-Уральского государственного университета. Расчеты проводились методом функционала плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP в базисе 6-31G. Был проведен расчет электронной структуры молекул ПВДФ различной степени карбонизации, а также межцепочечных сшивок между молекулами, которые, вероятно, образуются в ходе данного процесса.

На рис. 1 представлена плотность состояний основного уровня углерода молекулы полиина, состоящей из 12 атомов углерода, из которых 2 принадлежат метиловым группам. Сплошной линией на графиках обозначена плотность состояний, из которой вычтен вклад CH_3 -групп, пунктирной – спектр, из которого влияние CH_3 -групп не вычиталось. На рис. 2 представлена плотность состояний основного уровня углерода сшивки (состоящей из 14 атомов углерода, из которых 4 принадлежат метиловым группам). Из сравнения спектров видно, что метиловые группы дают ощутимый вклад в плотность состояний, пропорциональный отношению количества данных групп к общему количеству атомов углерода в молекуле.

Даже при увеличении размера молекулы до 24 атомов углерода (из которых 4 атома принадлежат метиловым группам) вклад концевых групп все еще остается значительным (рис. 3). Дальнейшее увеличение размера молекулы приведет к снижению вклада CH_3 -групп, но при этом несоразмерно увеличится и время расчета (для первопринципных расчетов зависимость времени

расчета от числа частиц возрастает от N^3 до N^4 в зависимости от конфигурации системы, где N – число атомов).

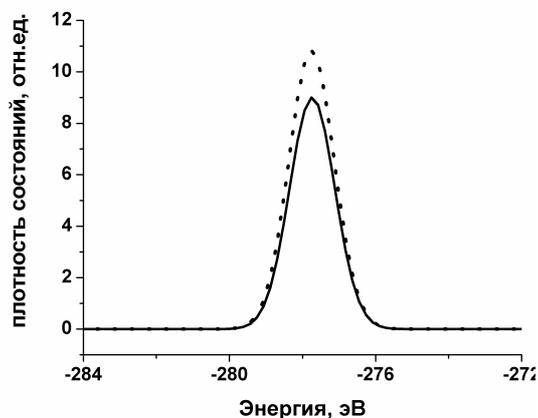


Рис. 1. C_{1s} -спектр молекулы полиена из 12 атомов углерода

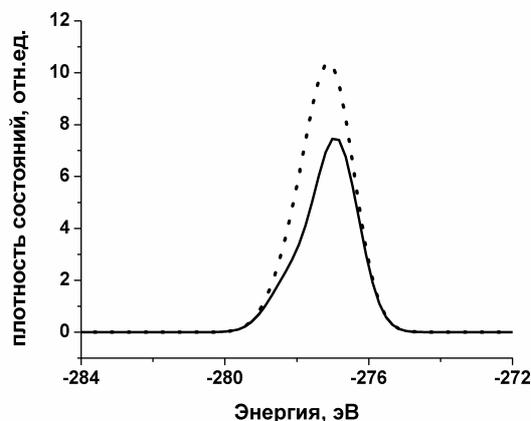


Рис. 2. C_{1s} -спектр молекулы сшивки из 14 атомов углерода

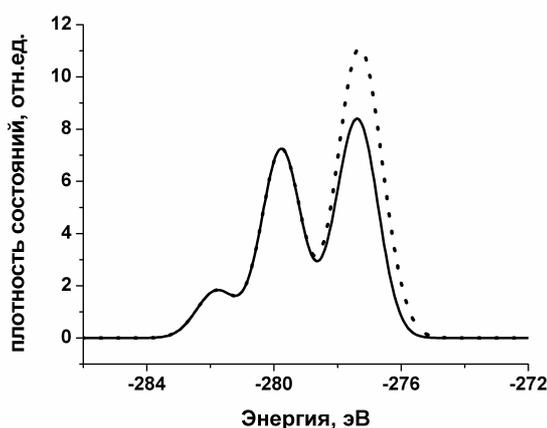


Рис. 3. C_{1s} -спектр молекулы сшивки из 24 атомов углерода

Таким образом, при расчете электронной структуры молекул размерами до нескольких десятков атомов необходимо исключать влияние граничных условий на результаты вычислений. Это становится особенно важным при моделировании систем из небольшого числа частиц (порядка десятка атомов). При расчете электронной структуры данный подход позволяет получать достоверные результаты, не увеличивая при этом время расчетов.

Литература

1. Pesin, L.A. In situ observation of the modification of carbon hybridization in poly(vinylidene fluoride) during XPS/XAES measurements / L.A. Pesin *et al.* // Chemical Physics Letters. – 2003. – V. 372. – P. 825–830.
2. Okudaira, K.K. Photodegradation of poly(tetrafluoroethylene) and poly(vinylidene fluoride) thin films by inner shell excitation / K.K. Okudaira *et al.* // Surface Review and Letters. – 2002. – V. 9, № 1. – P. 335–340.
3. Shmidt, M.W. General atomic and molecular electronic structure system / M.W. Shmidt *et al.* // J. Comp. Chem. – 1993. – V. 14, № 11. – P. 1347–1363.

Поступила в редакцию 22 января 2008 г.

ВЛИЯНИЕ ОДНООСНОГО РАСТЯЖЕНИЯ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА НА МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ЕГО ХИМИЧЕСКОГО ДЕГИДРОФТОРИРОВАНИЯ

*М.Н. Соколова, А.А. Волегов, Л.А. Песин, И.Г. Маргамов, С.Е. Евсюков,
О.В. Корякова, В.А. Кочедыков, Е.А. Беленков, И.В. Шахова*

Изучены ИК-спектры карбиноидных пленок, синтезированных методом химического дегидрофторирования поливинилиденфторида в течение различных промежутков времени. Показано, что предварительное механическое растяжение пленки частично кристаллического исходного полимера приводит к конформационному фазовому переходу, аморфизации и увеличению степени карбонизации при идентичном химическом воздействии.

Введение

Российскими учеными в 1960 г. была открыта возможность синтеза одномерной аллотропной модификации твердого углерода – карбина [1]. Идеальный карбин должен представлять собой упорядоченные относительно друг друга определенным образом цепочки, внутри которых атомы углерода связаны посредством чередования либо тройных – одинарных, либо двойных связей. Реализация синтеза этой формы углерода открывает перспективу создания уникальных искусственных материалов, применения в медицине, оптике, микро- и наноэлектронике. Однако чистые кристаллы карбина макроскопических размеров в настоящее время не удается синтезировать вследствие термодинамической нестабильности и высокой химической активности цепочечного углерода. Полученные в результате синтеза дефектные структуры – карбиноиды – содержат короткие фрагменты цепочечного углерода, межцепочечные сшивки, атомы неуглеродной природы. Одним из наиболее доступных методов синтеза карбиноидов в настоящее время представляется химическое дегидрофторирование (ДГФ) поливинилиденфторида (ПВДФ) [2]. Равное количество атомов фтора и водорода в основной цепи исходного полимера позволяет достигать значительной степени карбонизации за счет их элиминирования в виде молекул фтористого водорода.

Дегидрофторирующая (ДГФ) смесь проникает внутрь полимерной пленки постепенно [3]. Поэтому степень карбонизации должна быть максимальна вблизи поверхностей и убывать с глубиной в результате совместного влияния двух факторов: уменьшения фактического времени взаимодействия более глубоких слоев полимера со смесью и ослаблением эффективности последней вследствие расхода ее активных компонентов. Как следствие, значительная часть объема пленки остается в исходном состоянии [3].

Уменьшение толщины пленки в результате одноосного растяжения позволяет, не увеличивая времени химической реакции и глубины проникновения смеси, уменьшить долю непрореагировавшего ПВДФ. Еще важнее, что при этом происходит фазовое ($\alpha \rightarrow \beta$) превращение полимера [4]. Может оказаться, что β -фаза ПВДФ обладает большей способностью к химической карбонизации, чем α -фаза при прочих равных условиях. Наконец, механические напряжения, возникающие в пленке при ее растяжении, могут изменить степень кристалличности исходного полимера, что также способно оказывать влияние на его склонность к карбонизации [5].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния предварительного одноосного растяжения частично кристаллической пленки ПВДФ на ее способность к химической карбонизации в результате взаимодействия с ДГФ смесью в течение различных промежутков времени.

Синтез и подготовка образцов, методика эксперимента

С помощью ДГФ при комнатной температуре нами синтезированы карбиноидные материалы из частично кристаллических пленок ПВДФ марки Купар (тип 320, исходная толщина 50 мкм) в ДГФ смеси, состоящей из насыщенного раствора КОН в этаноле и ацетона в объемном отношении 1:9. В ходе эксперимента исследовались две серии образцов карбиноидных пленок, синтезированных в течение 1, 6 и 24 часов. После синтеза образцы промывались в ацетоне и этаноле.

Вторая серия отличалась тем, что карбонизовалась поверхность пленок, предварительно подвергнутых одноосному растяжению. Для этого была создана установка, где пленка прямоугольной формы с одной узкой стороны закреплялась и оставалась неподвижной, а на противоположную сторону подвешивались грузы, обеспечивающие двукратное удлинение при медленном растяжении. Далее по тексту исследуемые образцы обозначены согласно следующей таблице:

Таблица 1

Маркировка образцов исходных и синтезированных материалов						
Серия	Исходный материал	Продолжительность ДГФ, час	0	1	6	24
I	ПВДФ	Маркировка образца	I-0	I-1	I-6	I-24
II	Одноосно растянутый ПВДФ		II-0	II-1	II-6	II-24

Измерения ИК-поглощения проводили с помощью спектрометра Specord 75 IR двухлучевым методом на пропускание в интервале волновых чисел $1200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре. Погрешность прибора в определении волновых чисел не превышает $\pm 2\text{ см}^{-1}$, а интенсивности – 1,5 %. ИК-спектры всех образцов измерялись как непосредственно после синтеза, так и спустя различные промежутки времени их хранения в темноте. Идентификация пиков осуществлена в соответствии с данными [6].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены ИК-спектры двух серий исследованных образцов, записанные через 10–20 минут после синтеза. Нижние кривые соответствуют ИК-спектрам исходного и одноосно растянутого ПВДФ.

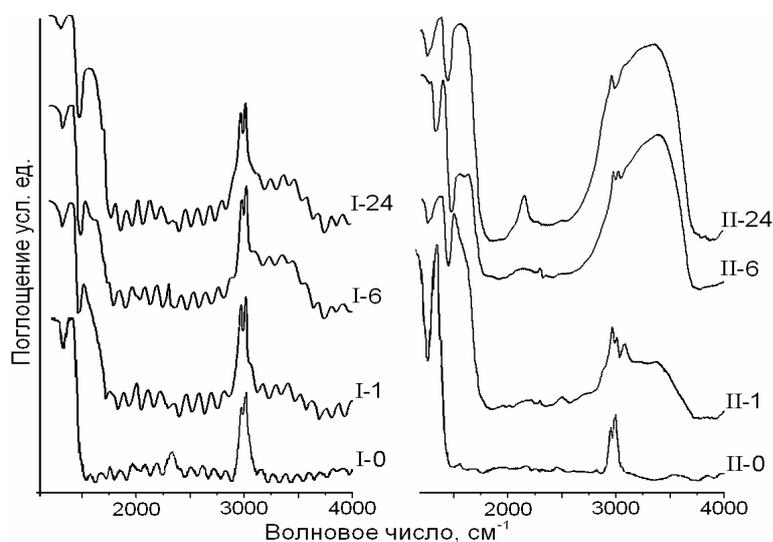


Рис. 1. ИК-спектры исходных пленок и карбиноидных материалов, синтезированных из них в течение различных промежутков времени. Спектры записаны непосредственно после синтеза

Сравнивая спектры карбонизованных образцов, можно выделить ряд особенностей, которые присущи обеим сериям. Прежде всего, это качественное подобие формы в интервале волновых чисел $1450\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ (область колебаний двойных углерод-углеродных связей и карбонильных групп) для образцов с одинаковой продолжительностью синтеза. Исследования, проведенные ранее [7], показывают наличие трёх составляющих в этом интервале. Одна из них соответствует колебаниям карбонильных групп, а остальные – двух типов двойных углерод-углеродных связей. Мы полагаем, что сразу после химического синтеза сосуществуют два типа двойных углерод-углеродных связей: фторзамещённые полиеновые структуры и кумуленовые цепочки (рис. 2). Частотное положение этих компонент соответственно $1500\text{--}1510\text{ см}^{-1}$ и $1610\text{--}1620\text{ см}^{-1}$. Из рис. 1 видно, что непосредственно после синтеза для образцов I-1, I-6 и II-1 наблюдается интенсивный пик, связанный с колебаниями двойных связей во фторзамещённых полиеновых структурах, которые образуются в процессе ДГФ. Интенсивность второго пика, возникающего вследствие колебаний кумуленовых цепочек, меньше. Для образцов I-24 и II-24 наоборот, интенсивность пика, связанного с колебаниями кумуленовых цепочек больше. В спектре образца II-6 интенсивности обсуждаемых пиков приблизительно одинаковы. Колебания CO-групп в спектрах, представленных на рис. 1, явно не проявляются.

Характерная черта ИК-спектров всех образцов, кроме образца П-24 – наличие интенсивной узкой дублетной особенности с частотами, соответствующими максимумам двух близко расположенных пиков $\nu_s\text{CH} \approx 2980$ и $\nu_a\text{CH} \approx 3020 \text{ см}^{-1}$. Соотношение высот пиков дублета νCH для ПВДФ исходного и подвергнутого одноосному растяжению близки. После химического воздействия это соотношение меняется (рис. 1): в ИК-спектрах образцов серии П пик $\nu_a\text{CH}$ намного меньше. Это можно объяснить увеличением в процессе реакции дегидрофторирования числа атомов углерода лишь с одним химически связанным с ним атомом водорода. В ИК-спектрах образцов серии П наблюдаются пики, характерные для CH -связей в ароматических комплексах ($\sim 3100 \text{ см}^{-1}$), а также для тройных углерод-углеродных связей ($2050\text{--}2200 \text{ см}^{-1}$). Последний факт однозначно свидетельствует о формировании цепочечного углерода. Максимальным образом этот эффект выражен при наибольшей длительности синтеза. В интервале $3000\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах всех карбонизованных образцов наблюдаются полосы, связанные с наличием гидроксильных групп νOH , либо молекулярной воды ($\nu\text{H}_2\text{O}$). В спектрах образцов серии П интенсивность этих полос существенно больше. Это может быть следствием того, что все химические реакции, включая побочные, протекают в процессе дегидрофторирования одноосно растянутых пленок Кунар более интенсивно. В данном случае очевидно более интенсивное протекание побочных реакций нуклеофильного замещения атомов фтора OH -группами. Возможно также присоединение гидроксильных групп к образующимся полииновым и кумуленовым фрагментам.

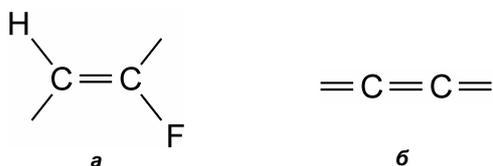


Рис. 2. Два типа двойных углерод-углеродных связей: фторзамещённые полиеновые структуры (а) и кумуленовые цепочки (б)

Очевидные отличия формы ИК-спектров образцов I и II серий (рис. 1) свидетельствуют о более высокой степени карбонизации последних. На наш взгляд, это самый важный, но, в то же время, наиболее удивительный результат. В работе [5] показано, что скорость ДГФ кристаллических полимеров существенно ниже, чем аморфных пленок ПВДФ. С другой стороны, ранние эксперименты С.Е. Евсюкова продемон-

стрировали снижение скорости ДГФ вследствие предварительного одноосного растяжения аморфных пленок. Для объяснения этого факта им было высказано предположение об увеличении степени кристалличности при растяжении, не подтверждённое, однако, дифракционными измерениями. В нашем же случае исходные пленки были частично кристаллическими. Поэтому для выяснения характера предполагаемого изменения степени кристалличности были проведены дополнительные исследования исходных и растянутых пленок с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 ($\text{Cu K}\alpha$ -излучение, геометрия на отражение). Спектры рентгеновской дифракции представлены на рис. 3 и свидетельствуют, что одноосное растяжение пленки приводит к значительному увеличению их ширины. Следовательно, уменьшается степень кристалличности полимера, что может способствовать его более эффективному ДГФ.

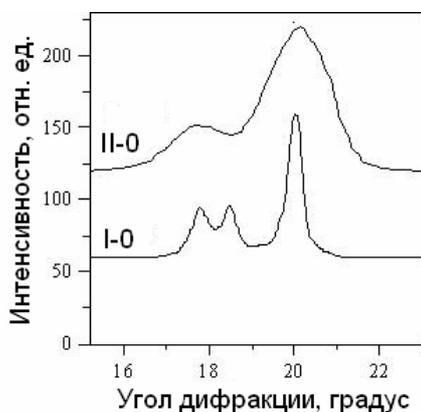


Рис. 3. Рентгеновский дифракционный спектр образцов исходной и одноосно растянутой пленок ПВДФ

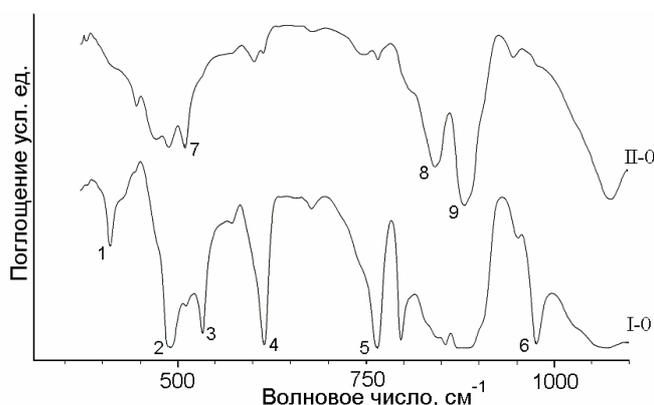


Рис. 4. ИК-спектры образцов серии I-0 и II-0 в интервале волновых чисел $370\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$. Цифрами отмечены характерные спектральные особенности α - (1-6) и β -фазы (7-9) полимера: 1 – νCF_2 ; 2 – $\delta\text{CF}_2 + \omega\text{CF}_2$; 3 – δCF_2 ; 4 – $\delta\text{CF}_2 - \delta\text{CCC}$; 5 – $\delta\text{CF}_2 + \delta\text{CCC}$; 6 – ICH_2 ; 7 – δCF_2 ; 8 – $\nu\text{CH}_2 - \nu_a\text{CF}_2$; 9 – $\nu_s\text{CF}_2 + \nu_s\text{CC}$

Еще одним объяснением различной скорости карбонизации образцов I и II серий является следующее. Доминирующая часть материала нерастянутого исходного полимера является α -фазой ПВДФ. Примесь β -фазы незначительна. На рис. 4 представлены ИК-спектры образцов I-0 и II-0, которые были получены с помощью спектрометра «Spectrum One B» фирмы «Perkin Elmer Instrument» в интервале волновых чисел $370\text{--}1100\text{ см}^{-1}$. В этом интервале находятся наиболее отличительные особенности, соответствующие α - и β -фазам [6]. Из рисунка видно, что одноосное растяжение приводит к существенному увеличению в полимере содержания β -фазы. Возможно, при этом происходит уменьшение поверхностной энергии и, следовательно, более эффективное проникновение ДГФ смеси в полимер. Мы полагаем, что при аналогичном химическом воздействии β -фаза ПВДФ карбонизируется существенно быстрее.

В ИК-спектрах образцов серии I и гораздо слабее в образце II-0 в областях слабого поглощения наблюдается интерференция, поэтому можно определить оптическую толщину этих образцов. Для этого измеряли волновые числа, соответствующие максимумам и минимумам интерференции и условно присвоили каждому из экстремумов номер m в порядке возрастания волнового числа k . На основании полученных данных для каждого образца построили зависимости k от $m = 1, 2, 3, \dots$. На рис. 5 в качестве примера приведена зависимость для образца I-1. Спектр был записан через 20 минут после синтеза. Все полученные зависимости имеют линейный характер. Это означает, что дисперсией показателя преломления в исследуемом частотном интервале можно пренебречь, а экспериментальные данные аппроксимировать функцией:

$$k = bm + k_0.$$

Сравнив полученное уравнение с условием максимума интерференции в проходящем свете при нормальном падении лучей на тонкую пленку:

$$2nd = m_0\lambda = m_0 \frac{1}{k},$$

где d – толщина пленки с показателем преломления n , m_0 – порядок интерференционного максимума, λ – длина волны падающего излучения, k – волновое число, можно показать, что оптическая толщина пленки обратно пропорциональна угловому коэффициенту аппроксимирующей прямой.

Поскольку для построения зависимостей $k(m)$ использовались данные, как для максимумов, так и минимумов интерференции, получаем следующее уравнение для оптической толщины пленки:

$$nd = \frac{1}{4b}.$$

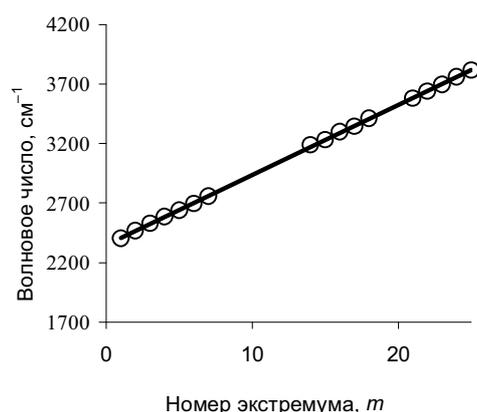


Рис. 5. Зависимость положений экстремумов интерференции от их условного порядкового номера m для образца I-1 в спектре, записанном через 20 минут после синтеза.

Кружки – экспериментальные значения, сплошная линия – аппроксимирующая прямая

Оптическая толщина исследуемого участка пленки исходного ПВДФ оказалась равной $48,19\text{ мкм}$, образцов I-1, I-6, I-24 непосредственно после синтеза – $42,64$, $43,52$ и $44,77\text{ мкм}$. Эти различия могут быть случайными и связанными с тем, что исходная пленка ПВДФ не абсолютно однородна по толщине, и образцы, полученные из разных ее частей, имеют различную толщину. Оптическая толщина образца II-0, подвергнутого одноосному растяжению, составляет $20,4\text{ мкм}$. В ИК-спектрах остальных образцов серии II интерференция отсутствует. Это свидетельствует о нарушении плоскопараллельности и, сле-

довательно, неоднородном характере растяжения пленки ПВДФ. Погрешность измерений оптической толщины образцов определялась с помощью серии специально проведенных многократных измерений и оказалась равной 0,18 мкм.

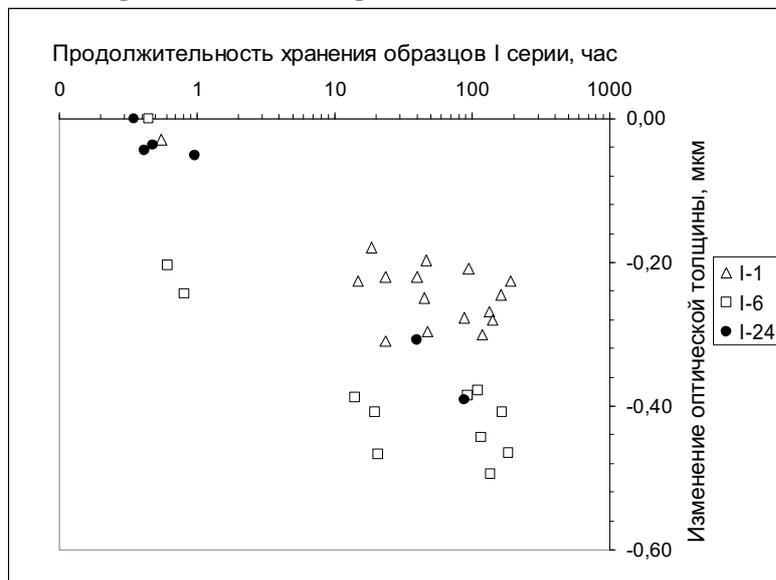


Рис. 6. Изменение оптической толщины образцов I серии в зависимости от продолжительности хранения (логарифмическая шкала)

ветствующей фторзамещённым полиеновым структурам, и увеличение компонент, связанных с колебаниями кумуленовых цепочек и карбонильных групп. Эти изменения более заметны в спектрах образцов серии I, а также в спектре образца II-1. Скорее всего, последний эффект связан с вторичными превращениями карбиноидов при хранении в результате окисления. Однако в спектрах образца II-6 происходит увеличение компоненты, соответствующей галогензамещённым полиеновым структурам в течение первых 40 часов. Причина такого поведения нами пока не выяснена. Тем не менее, дальнейшие изменения формы спектра для этого образца в интервале $1450\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ происходят так же, как и для образцов серии I. Для образца II-24, претерпевшего наиболее глубокую карбонизацию, изменение формы спектра в этом интервале очень слабое.

Выводы

1. Одноосное растяжение ПВДФ приводит к его аморфизации и существенному увеличению в полимере содержания β -фазы.

2. Характерная особенность карбиноидных материалов – наличие тройных углерод-углеродных связей – наблюдается в ИК-спектре образца II-24, что свидетельствует о более глубокой карбонизации β -фазы ПВДФ по сравнению с α -фазой при аналогичном химическом воздействии. Скорее всего, это связано с лучшим соответствием параметра растворимости (поверхностной энергии) β -фазы используемой в данной работе ДГФ системе. Длительное хранение приводит к разрушению тройных связей.

3. Дополнительными причинами глубокой карбонизации одноосно растянутого ПВДФ являются уменьшение толщины пленки и большая проницаемость аморфизованного полимера для ДГФ смеси по сравнению с его частично кристаллической модификацией.

4. При хранении форма ИК-спектров образцов серий I и II изменяется по-разному. Для первых характерно уменьшение компоненты, соответствующей фторзамещённым полиеновым структурам, и увеличение компонент, связанных с колебаниями карбонильных групп и, возможно, кумуленовых цепочек. Изменение спектров образцов серии II с различной продолжительностью синтеза в области волновых чисел $1452\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ происходит более сложным образом.

Работа выполнена при поддержке регионального гранта РФФИ-Урал 07-02-96008. Авторы благодарны фирме Atofina (Франция) за предоставленные для исследования образцы ПВДФ Кунар.

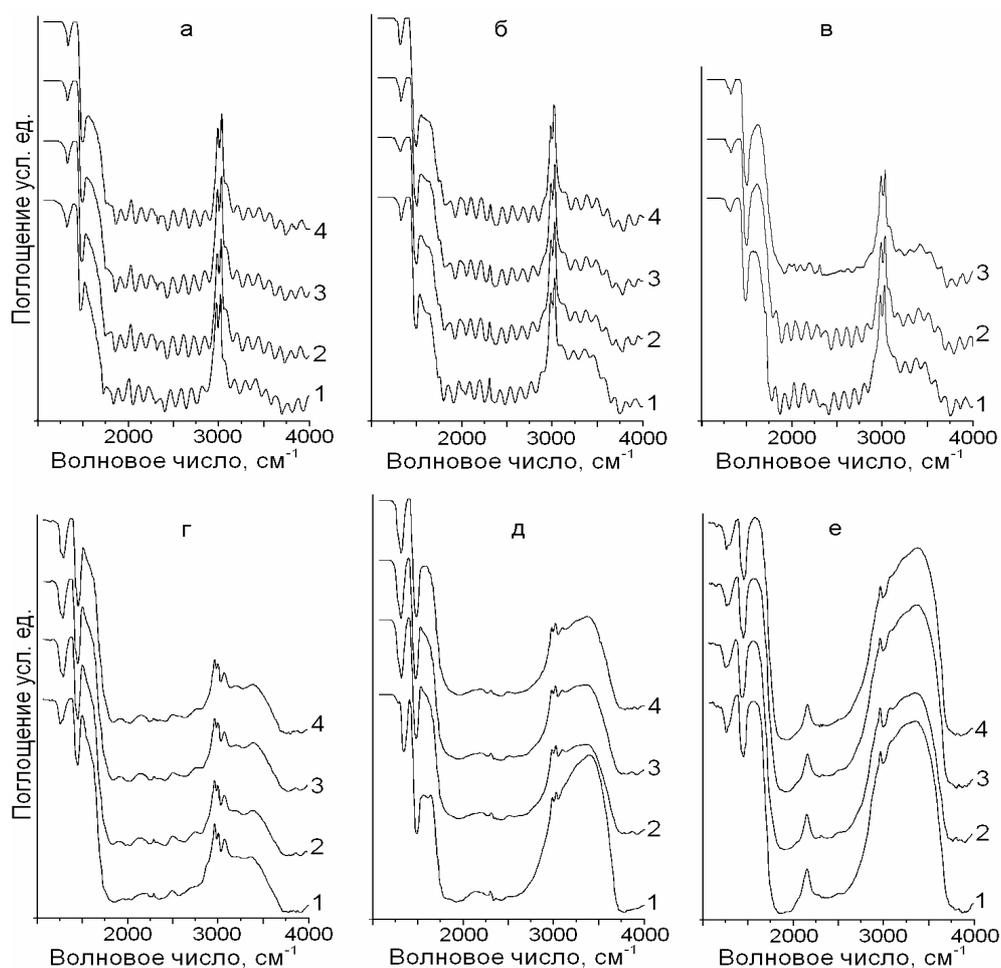


Рис. 7. Изменение ИК-спектров при хранении карбиноидных образцов серий I (вверху) и II (внизу) с продолжительностями синтеза 1 час (а, г), 6 часов (б, д) и 24 часа (в, е). Нумерация кривых соответствует длительности хранения 1 – 0,5; 2 – 40; 3 – 110; 4 – 180 часов

Литература

1. Kudryavtsev Yu.P. The discovery of carbyne / R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, L. Kavan (Eds.) // Carbyne and Carbynoid Structures. – Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. – 1999. – P. 1–6.
2. Evsyukov S.E. Chemical dehydrohalogenation of polymers / R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, L. Kavan (Eds.) // Carbyne and Carbynoid Structures. – Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. – 1999. – P. 55–74.
3. Оценка глубины и скорости проникновения дегидрофторирующей смеси в поливинилиденфторид методом ИК-спектроскопии / А.А. Волегов, Л.А. Песин, И.Г. Маргамов и др. // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2006. – Вып. 4 (34). – С. 26–31.
4. Энциклопедия полимеров / под ред. В.А. Каргина. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – Т. 1. – 612 с.
5. Евсюков, С.Е. Химическое дегидрогалогенирование галогенсодержащих полимеров / С.Е. Евсюков, Ю.П. Кудрявцев, Ю.В. Коршак // Успехи химии. – 1991. – Т. 60(4). – С. 764–798.
6. Кочервинский, В.В. Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе / В.В. Кочервинский // Успехи химии. – 1996. – Т. 65(10). – С. 936–987.
7. Модификация ИК- и ЭПР-спектров карбиноидов / Н.А. Хайруллина, М.Н. Соколова, И.Г. Маргамов, А.А. Федий // Десятая всероссийская конференция студентов-физиков и молодых ученых: Сборник тезисов. – М.: 2004. – Часть I. – С. 292–293.

Поступила в редакцию 13 ноября 2007 г.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЦЕЛЕВОГО ФОРМИРОВАНИЯ ЦЕНТРОВ ОСНОВНОГО ХАРАКТЕРА НА УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

А.И. Солдатов

Рассмотрен вопрос о структуре центров основного характера, присутствующих на поверхности углеродного материала. Экспериментально показано, что основные центры высокой силы могут быть образованы структурами типа пиринов на концах полиароматических графеновых слоев.

Углеродные материалы (УМ) находят самое широкое применение в различных областях промышленности. При этом адсорбционные свойства углеродной поверхности являются главенствующими. При использовании углеродного материала в качестве адсорбента для очистки жидкостей и газов данное свойство является основополагающим, как и при производстве углеродных изделий, когда за счет сорбционных процессов взаимодействия углеродного наполнителя и связующего происходит формирование прочной матрицы изделия [1, 2].

Адсорбционная способность, особенно избирательность, углеродной поверхности проявляется из-за наличия на поверхности УМ различных функциональных групп, важнейшими из которых являются кислородсодержащие [3].

Выяснение влияния отдельных видов функциональных групп на избирательную адсорбцию является важной задачей. Но не менее важной задачей является и установление структуры отдельных видов функциональных групп [2, 3].

Большая часть видов кислородсодержащих функциональных групп в литературе в достаточной степени охарактеризована. В частности, относительно групп проявляющих кислотные свойства царит полное единодушие [1–4]. Так к группам, придающим кислотные свойства поверхности, относят, прежде всего, карбоксильные и фенольные, которые и составляют их львиную долю. Тогда как относительно групп, придающих поверхности основные свойства, мнения специалистов (исследователей) несколько расходятся.

Фактором, свидетельствующем о присутствии таких групп на углеродной поверхности, является показатель рН водной вытяжки. Для ряда углеродных образцов данный показатель может достигать величины 8–9 [5], что убедительно говорит не только о количестве групп основного характера на поверхности этих образцов, но и об их силе. При наличии на поверхности карбоксильных групп, т.е. достаточно сильных ароматических кислот для обеспечения данной величины рН в противовес им на поверхности должны находиться и не менее сильные основные центры.

Причин проявления основности углеродным материалом может быть несколько.

Прежде всего, это наличие зольных компонентов. Прежде всего, оксидов и карбонатов металлов, поэтому при изучении основных центров собственно углеродной матрицы пробы обычно обеззоливают.

В некоторых случаях основность углеродной поверхности может быть обеспечена за счет присутствия на ней азотсодержащих групп [6]. Получение таких поверхностных групп возможно следующими путями:

- приготовление углеродного сорбента из азот-содержащего прекурсора;
- реакция углерода с азот-содержащим реагентом, например, аммиаком (NH_3).

Первый путь в некоторой мере возможен при традиционных технологиях переработки УМ, например азотсодержащих углеродных волокон, но т.к. сырьевые материалы (древесина, угли, нефти и т.д.), как правило, содержат азот в незначительных количествах (0,2–0,6 %), то в обычных условиях он практически не осуществляется [1, 7].

Второй путь введения азота предусматривает проведение специального этапа взаимодействия углеродной поверхности с азотсодержащими реагентами (целевой модификации поверхности). Данный способ реализуется только при получении углеродных сорбентов специального назначения.

Однако присутствие азота при формировании углеродной поверхности еще не означает, что данная поверхность будет обладать достаточно сильными основными свойствами. Обычно при введении азота на углеродную поверхность реализуется определенный порядок формирования азотных центров [3].

Введение азотных функций на активированный углерод может быть достигнуто путем (1) окисления углерода азотной кислотой при реакции с аммиаком при 200 °С или (2) реакцией углерода при 230 °С с NH_3 -воздушным потоком.

Из кислотно-основного титрования, ТРД-масс-спектрологии, ФТ-ИК и элементного анализа, выяснилось, что образуются три типа функций (рис. 1а). При изотермической выдержке при 600 °С, эти поверхностные группы могут быть переведены в ароматические типы (рис. 1б), стабильные вплоть до ~950 °С [3].

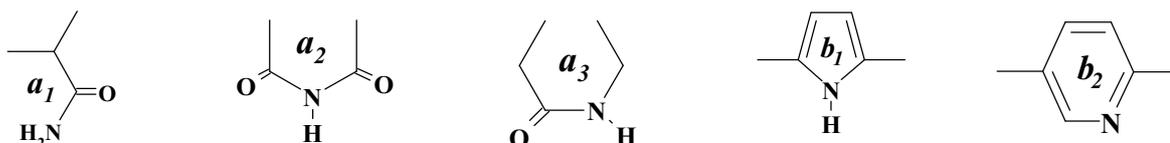


Рис. 1. Азотсодержащие функции: a_1 — амидная группа; a_2 — имидная группа; a_3 — лактамная группа; b_1 — пиррольная группа; b_2 — пиридиновая группа

Для представленных структурных фрагментов структура типа a_2 обладает кислотными свойствами, соединения ряда пиррола (b_1) основностью не обладают, наиболее слабыми основными свойствами обладает структура a_1 (рКа для сопряженной кислоты ~ -1), а наиболее сильными основными свойствами обладает структура b_2 (рКа для сопряженной кислоты ~ 5,2) [8]. Таким образом, достаточно низкое содержание азота в углеродных материалах, а также уровень основности образуемых азотом структур не могут обеспечить достигаемого уровня рН водной вытяжки углеродных материалов.

Также одной из причин для проявления поверхностью основного характера может служить π -основность открытых графеновых слоев [9–11]. Однако такое объяснение нельзя считать достаточно удовлетворительными, т.к. данный подход также не может объяснить высокого значения показателя рН водной вытяжки, так как энергия подобных взаимодействий является недостаточной для обеспечения подобной силы (табл. 1).

Таблица 1

Энергия водородной связи ($\text{XH}\cdots\text{Y}$), кДж/моль [12]

XH	Y				
	O	N	S	π -система	галоген
OH \cdots	9–34	6–32	—	6	5–17
NH \cdots	19	6–15	21–25	6	—
SH \cdots	4–8	11	15–23	2	—
CH \cdots	6–15	6–15	—	—	—

Кроме того, по классификации Маликена [12], полициклические углеводороды скорее относятся к группе акцепторов, поэтому более склонны к приему электронов, чем к их отдаче. Поэтому, полностью исключить π -основность скорее всего нельзя, но ее вклад в общую основность поверхности незначительный, т.е. должны существовать центры другой структуры, проявляющие более сильные основные свойства.

При формировании на углеродной поверхности кислородсодержащих групп также могут образовываться структуры обладающие основными свойствами [13]. Так, по информации [14] активация углерода при 1000 °С в инертной атмосфере с последующей реакцией с кислородом при комнатной температуре ведет к основной поверхности, которая увеличивает рН нейтральных или кислых растворов. При этом, температура экспозиции кислорода (25 °С или -42 °С) не играет большой роли.

Pariger [15] считает, что при умеренной температуре тепловой обработке УМ, часть карбонильных групп, имеющих на поверхности, может сохраняться. Далее, в процессе охлаждения происходит формирование эфирной группы. Затем за счет комбинации эфирных групп с карбо-

нильными, присутствующими на других ароматических кольцах, образуется пириноподобная группа, предложенная Boehm [16].

Еще Игнатовичем [17] было замечено, что некоторая часть поверхностного кислорода может быть переведена гидролизом угля спиртовым раствором щелочи в реакционноспособное состояние. Образцы углей, начиная с содержания 83 % углерода и выше, содержат неактивный кислород, который после гидролиза спиртовым раствором щелочи становится активным за счет образования гидроксильных и карбоксильных групп. Учитывая этот факт, Игнатович утверждал, что эти угли должны пройти через стадию, где фенольные группы сконденсированы в гетероциклические системы колец, которые могут быть еще подвергнуты гидролизу.

По информации авторов работы [5] последовательное потенциометрическое титрование показывает на кривой распределения рКа существование трех пиков. Одному из этих пиков — самому слабому — приписывается π -основности. По мнению Boehm [4, 18], наиболее сильный пик на данной кривой, предположительно может быть отнесен к структурам типа пирона на краях полиароматических слоев. Однако, можно возразить, что γ -пирон является достаточно слабым основанием и не сможет обеспечить необходимой силы наблюдаемого пика, порядка рКа $\sim 8,5$ для сопряженной кислоты Брендстеда [5]. Теоретические вычисления показывают, что сила основания сильно увеличивается для структур, когда карбонильная группа и цикл кислорода пиринового типа разделены полициклическими ароматическими компонентами. Например, для пирина антраценового типа (рис. 2) ожидается основность более сильная, чем для пиридина [19].

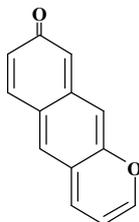


Рис. 2. Структура типа пирина

Таким образом, наличие подобных структур также может являться залогом присутствия на углеродной поверхности основных центров высокой силы.

Настоящая работа посвящена экспериментальной проверке высказанного предположения, что базовой природой групп основного характера на углеродной поверхности являются структуры типа пирина, которые могут обладать достаточной силой и опробование метода целенаправленного введения подобных групп на углеродную поверхность.

Для исследования были выбраны УМ различного класса, сырьё и способа получения — как промышленные угли (древесный уголь (ДрУ) и активированный уголь марки АГ-2), так и естественные угольные материалы — витринитовый антрацит ЦОФ «Обуховская», прошедший термообработку при различных температурах.

Термообработка антрацита производилась в печи Таммана в инертной среде (аргон) до температур 1300 и 1800 °С (О1300 и О1800) со скоростью нагрева 500 °С/час и выдержкой в течение 1 часа при конечной температуре. Охлаждение термообработанных проб производилось также в инертной среде.

Все виды материалов предварительно были обеззолены выдержкой образцов в растворе плавиковой кислоты с последующей промывкой дистиллированной водой до отрицательной реакции на фторид-ион.

Затем образцы были высушены в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 3-х суток, а образцы антрацита были подвергнуты термообработке по вышеприведенной схеме.

После этого были определены показатели, характеризующие химическое состояние поверхности изучаемых образцов:

- удельная поверхность по методу газопроницаемости на приборе ПСХ-8;
- суммарное содержание кислотных групп путем настаивания образца в спиртовом растворе щелочи в течение 3-х суток с последующим оттитровыванием оставшейся щелочи;

Химия

– содержание карбонильных групп путем настаивания образца в водном растворе солянокислого гидроксилamina в течение 3-х суток с последующим оттитровыванием выделившейся кислоты;

– восстанавливающая способность поверхности путем настаивания образца в спиртовом растворе йода и последующего определения изменения концентрации йода фотометрически с использованием калибровочного графика;

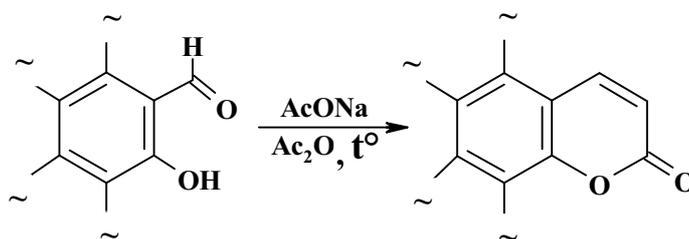
– показатель pH водной вытяжки образца определялся путем кипячения пробы в течение 5 мин в деионизированной, свободной от CO₂, воде с последующим отстаиванием, декантированием и измерением электрометрически с помощью стеклянного электрода.

Все показатели по содержанию различных видов функциональных групп на углеродном материале пересчитывались на единичный фрагмент поверхности для каждого образца. Результаты определения показателей, характеризующих химическую структуру поверхности исследуемых образцов, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика поверхности исследуемых материалов					
№	Образец	pH водной вытяжки	Количество восстанавливающих групп, ммоль/м ²	Количество кислотных групп, ммоль/м ²	Удельная поверхность, см ² /г
1	АГ-2	3,95	3,57	3,00	3747
2	ДрУ	4,50	2,63	1,30	8475
3	О1300	5,50	3,30	4,85	2586
4	О1800	6,15	2,12	2,23	1834

Химическая обработка образцов для синтеза α -пирроноподобных, точнее кумариновых, групп производилась по известному методу Перкина [20], схема которого может быть представлена следующей реакцией:



В сухую колбу поместили навеску материала (10 г). Внесли 35 мл Ac₂O и добавили 10 г свежерасплавленного ацетата натрия. Проводили кипячение с обратным холодильником в течение 24 часов. После чего пробу отфильтровали и промыли дистиллированной водой до pH = 6,4 (pH дистиллированной воды). Пробу предварительно высушили на воздухе и окончательно просушили в шкафу при температуре 180 °С.

Для образцов, подвергнутых химической модификации поверхности были определены показатели, характеризующие химическую структуру поверхности, как и для исходных образцов по указанным выше методам. Результаты определения представлены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика поверхности модифицированных материалов					
№	Образец	pH водной вытяжки	Количество восстанавливающих групп, ммоль/м ²	Количество кислотных групп, ммоль/м ²	Удельная поверхность, см ² /г
1	АГ-2 _с	4,55	2,26	2,60	3522
2	ДрУ	6,65	–	0,20	8139
3	О1300	6,25	1,77	3,80	2436
4	О1800	7,10	0,52	0,81	1707

Особенностью применяемого подхода являются следующие обстоятельства:

– для проведения данного синтеза необходимо, чтобы на периферических атомах углеродной сетки графитоподобного кристаллита при соседних атомах углерода одного ароматического

кольца одновременно находились бы две различные группы – фенольная и карбонильная, что говорит о достаточной ограниченности возможных мест на углеродной поверхности для протекания данной реакции;

– в процессе синтеза происходит удаление части функциональных групп, придающих углеродной поверхности кислотный характер – фенольных, однако, учитывая их относительно невысокую силу и незначительную убыль в силу вышеозначенной ограниченности мест протекания реакции, не стоит ожидать довольно существенного повышения показателя рН водной вытяжки только за счет убыли части групп данного вида;

– если считать, что синтез прошел в достаточной степени, то, учитывая методику определения количества кислотных групп на поверхности, можно ожидать, что часть синтезированных структур в щелочной среде будет подвергаться гидролизу, что даст некоторое завышение определяемого результата.

Сопоставление и анализ данных, представленных в табл. 2 и 3, показывает, что за счет проведения химической модификации поверхности на всех видах исследуемых материалов отмечается:

1. Убыль содержания групп кислотного характера, что происходит за счет расходования части гидроксильных групп в соответствии с приведенной химической реакцией, как это отмечалось выше при рассмотрении особенностей проводимой модификации.

2. Снижение показателя восстанавливающей способности поверхности, который также связан с содержанием части гидроксильных групп, характеризующихся некоторыми особенностями структуры*, что согласуется с изложенным в предыдущем пункте.

3. Увеличение количества групп основного характера, что видно из изменения показателя рН водной вытяжки, т.к. данный показатель в определенной мере характеризует суммарное действие кислотных и основных центров поверхности.

Синтезированные группы основного характера относятся к числу достаточно сильных. Это наглядно иллюстрируется тем, что, несмотря на убыль части групп кислотного характера, т.е. гидроксильных групп, в процессе синтеза не затрагивается другой вид кислотных групп, имеющийся на поверхности – достаточно сильные карбоксильные группы. При этом количество синтезированных групп довольно ограничено, по причинам оговоренным выше. Однако, изменение показателя рН водной вытяжки значительно (от 0,6 до 2,25) и для образца ДрУ практически достигает значения рН использованной дистиллированной воды, а для образца О1800 превышает его.

В органической химии соединения ряда α -пиронов характеризуются довольно слабыми основными свойствами из-за очень близкого расположения кислородных атомов, тогда как в данном случае при синтезе получены основные группы вида α -пиронов с относительно высокой силой, в достаточной степени превосходящей ожидаемую величину основности. Это, по всей видимости, происходит за счет наличия большой системы ароматического сопряжения в базисной плоскости графитоподобного кристаллита, обеспечивающего высокую делокализацию положительного заряда при присоединении протона. Причем, можно ожидать, что с ростом количества сопряженных ароматических колец в базисной плоскости сила данных групп может возрастать, например, сопоставляя результаты по образцам О1300 и О1800, с повышением температуры термообработки возрастает размер L_a кристаллита [2] и больше рост показателя рН водной вытяжки. Исходя из данного предположения, можно ожидать, что при наличии на углеродной поверхности пирино-подобных структур, предложенных Voehn и большой системы сопряжения конденсированных колец, сила основности этих структур будет существенно выше, чем показывают расчеты для варианта, представленного на рис. 2.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что пирино-подобные структуры, сформированные на краях полиароматических слоев углеродной поверхности могут являться основными центрами с достаточно высокой силой.

* Данный вопрос выходит за рамки настоящей статьи и является предметом особого исследования, поэтому он будет рассмотрен отдельно в одной из следующих публикаций.

2. Показано, что возможно осуществление целенаправленной модификации поверхности химическим путем с формированием структур с требуемыми свойствами.

Литература

1. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
2. Солдатов, А.И. Структура и свойства поверхности углеродных материалов / А.И. Солдатов // Вестн. Челяб. ун-та. Сер. 4. Химия – 2001. – №1. – С. 155–163.
3. Lahaye J. The chemistry of carbon surfaces / J. Lahaye // Fuel. – 1998. – V. 77, № 6. – P. 543–547.
4. Boehm, H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment / H.P. Boehm // Carbon. – 2002. – V. 40, № 2. – P. 145–149.
5. Contescu, A. Acid buffering capacity of basic carbons revealed by their continuous pK distribution / A. Contescu, M. Vass, C. Contescu *et all* // Carbon. – 1998. – V.36, №3. – P. 247–258.
6. Jansen, R.J. XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon / R.J. Jansen, H. van Bekkum // Carbon. – 1995. – V. 33, № 8. – P. 1021–1027.
7. Передерий, М.А. Дробленые и гранулированные сорбенты из антрацита / М.А. Передерий, Ю.И. Кураков, В.С. Самофалов // ХТТ. – 2004. – № 3. – С. 46–59.
8. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
9. Zielke, U. Surface oxidized carbon fibers: II. Chemical modification / U. Zielke, K.J. Hüttinger, W.P. Hoffman. // Carbon. – 1996. – V. 34, № 8. – P. 999–1005.
10. Boehm, H.P. Basische Oberflächenoxide auf Kohlenstoff – I. Adsorption von säuren / H.P. Boehm, M. Voll. // Carbon. – 1970. – V. 8, № 2. – P. 227–240.
11. Leon y Leon, C.A. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon / C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic // Carbon. – 1992. – V. 30, № 5. – P. 797–811.
12. Разделение углеводородов с использованием селективных растворителей / Г.Й. Битрих, А.А. Гайле, Д. Лемпе и др. – Л.: Химия, 1987. – 192 с.
13. Darmstadt, H. Surface spectroscopic study of basic sites on carbon blacks / H. Darmstadt, C. Roy // Carbon. – 2003. – V. 41, № 13. – P. 2662–2665.
14. Bismarck, A. Basic surface oxides on carbon fibers / A. Bismarck, C. Wuertz, J. Springer // Carbon. – 1999. – V. 37, № 8. – P. 1019–1027.
15. Papirer, E. Contribution to the study of basic surface groups on carbons / E. Papirer, S. Li, J.B. Donnet // Carbon. – 1987. – V. 25, № 2. – P. 243–247.
16. Boehm, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons / H.P. Boehm. // Carbon. – 1994. – V. 32, № 5. – P. 759–769.
17. Ван-Кревелен, Д.В. Наука об угле / Д.В. Ван-Кревелен, Ж. Шуер. – М.: Госгортехиздат, 1960. – 304 с.
18. Voll, M. Basische Oberflächenoxide auf Kohlenstoff – IV. Chemische Reaktionen zur Identifizierung der Oberflächengruppen / M. Voll, H.P. Boehm // Carbon. – 1971. – V. 9, № 4. – P. 481–488.
19. Suarez, D. Contribution of Pyrone-Type Structures to Carbon Basicity: An ab Initio Study / D. Suarez, J.A. Menendez, E. Fuente // Langmuir – 1999. – V. 15, № 11. – P. 3897–3904.
20. Джоуль, Дж. Основы химии гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, Г. Смит. – М.: Мир, 1975. – 399 с.

Поступила в редакцию 17 января 2008 г.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ТОРОВЫХ КОНФОРМАЦИЙ ТОКОВЫХ ВЫПЛЕСКОВ В ГЕЛЕВЫХ ОКСИГИДРАТНЫХ СИСТЕМАХ

Ю.И. Сухарев, А.М. Кострюкова

Рассматриваются структурные (модельные) этапы самоорганизационного формирования гелевых оксигидратов на основании их экспериментально динамического исследования. Приводятся и анализируются измерения самопроизвольного тока, вызываемого поляризованным двойным электрическим слоем геля. Данные исследования позволяют утверждать, что оксигидратный гель в своем развитии проходит целый ряд этапов, в которых образованию стохастической паутины принадлежит важная, если не главенствующая роль. Делается вывод о том, что в постоянном магнитном поле меняется взаимодействие гелевых фрагментов, которое определяет величину измеряемого в эксперименте тока, а, следовательно, и характер (архитектуру) структурных мотивов геля.

Введение

Ранее [1, 2] показано появление пульсационного тока в вытянутой оксигидратной гелевой системе, например, гидратированного оксигидрата циркония (ГОЦ), как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения тока. Из [3] следует, что причинами возникновения токовых пульсаций является самоорганизация геля во времени, точнее особенности поляризации ДЭС его макромолекул при их конформационном изменении, разрушение поляризации и последующий выплеск ионов, их пространственное движение при сформированной разности потенциалов.

Известно также влияние магнитного поля на жидкие кристаллы (эффект ориентации молекул жидкого кристалла в силовом поле, а так же флексо-эффект для спиралеподобных молекул [4].

1. Экспериментальная часть

Методики синтеза оксигидрата циркония и наблюдение за его физико-химическим состоянием подробно описаны в [5]. При исследовании влияния времени созревания геля в маточном растворе, использовали большую емкость реактора (20 л). Объем раствора оксихлорида циркония 2 л разбавляли водой до 6 л. При постоянном перемешивании механической мешалкой из капельной воронки добавляли раствор аммиака 1:9 ($\rho = 0,987 \text{ г/см}^3$) по каплям до $\text{pH} = 9,25$. Свежеприготовленный гелеобразный осадок выдерживали в маточном растворе при очень медленном перемешивании в течение 60 суток. Для исследования тока системы гель оксигидрата циркония через сутки отбирали из общей емкости и помещали в электрохимическую ячейку.

Гели оксигидрата циркония синтезировали из солей оксихлорида циркония путем добавления в систему раствора едкого натра или аммиака при определенных условиях: $\text{pH} = 9,25$; количество вводимого циркония $n = 0,00094$ моль.

Прибор для измерения импульсного поляризационного тока состоит из полой трубки, на концах которой закрепляли круглые платиновые электроды ($R = 0,4 \text{ см}$). Контакты электродов подключали к электронному регистрирующему блоку. Свежеприготовленный гель помещали в полую трубку. Расстояние между электродами принимали равным 7,0 см или меньше. При этом электроды ячейки, содержащей гель, замыкали так, чтобы выходное сопротивление было небольшим. Электроток, возникающий в системе, измеряли на специальном электронном оборудовании с частотой опроса системы 5 раз в секунду. Для этих целей установка оснащена электронным модулем E-270 с частотой опроса исследуемой системы 5 раз в секунду. Модуль E-270 [6, 7] является современным универсальным программно-аппаратным устройством, которое используется со стандартной шиной USB и предназначено для построения многоканальных измерительных систем ввода, вывода и обработки аналоговой и цифровой информации в составе персональных IBM совместимых компьютеров.

Эксперимент проводили в течение 6–8 часов. Трубку с оксигидратом помещали также в систему круговых постоянных магнитов (напряженность поля магнитов первой системы была равна

900 Э, а второй системы магнитов – 600 Э), а затем закрепляли на механической качающейся мешалке для предотвращения расслаивания гелей. Систему термостатировали ($T = 303$ К).

2. Результаты и их обсуждение

Попытаемся априори, используя самые общие коллоидно-физические представления, рассмотреть сущность процессов, вызывающих появление электрического тока. Будем полагать, что макромолекулярные коллоидные конструкции оксигидратов окружены поляризованным диффузным двойным электрическим слоем (ДЭС) [8]. Это общеизвестный факт. Как установлено квантово-химическими расчетами в [1], эти конструкции имеют огромное число конформеров (то есть структур), энергия перехода между которыми близка тепловой. Поэтому даже при достаточно невысокой температуре (например, 298 К) макромолекулярные структуры изменяются, перестраиваются в микросмысле. При этом протекают следующие процессы: диффузные поляризованные двойные электрические слои (ДЭС) разрываются с выплеском ионно-молекулярных потоков во вне, либо поглощаются ими. Причины этого чисто термодинамические: при макромолекулярных конформерных перестройках энергия ДЭС, окружающих их, стремится к минимизации. Это достигается выплеском ионных потоков, их колебательно-перемещательным движением, либо связыванием ионов в новых ДЭС, что подробно рассмотрено в [9]. Поэтому в гелевых образцах оксигидрата циркония наблюдается сложная система движения (линейно-перемещательного и колебательно-вращательного) крупных макромолекулярных образований (микроэлектрофорез) и ионного потокового направленного перемещения внутри или вокруг них. Такие динамические системы эволюционируют, вследствие развития в оксигидрате циркония процессов полимеризации-деструкции.

В удлинённой электрохимической ячейке наблюдается и еще одно очень важное явление – синхронизация процессов. Его можно рассматривать как простейший пример самоорганизации взаимодействий в нелинейных системах. Под синхронизацией в гелевой системе мы понимаем установление некоторых соотношений между характерными временами токовых выплесков, частотами или фазами колебаний парциальных подсистем в результате их взаимодействия.

Если поместить неподвижный гелевый образец (без механического перемешивания), например, оксигидрата циркония, в электрохимическую ячейку, то можно визуально наблюдать за всеми макромолекулярными гелевыми превращениями в его объеме при условии возможности регистрации изменения в динамике вторичных ионно-молекулярных потоков только в некотором сечении геля.

Конформерные переходы можно рассматривать как периодические толчки или возмущения гелевой системы. Фактически это классические представления Ланжевена. Гамильтониан такой колебательно-вращательной ионно-молекулярной коллоидно-химической системы записывается в форме

$$H = H_0(I) + \epsilon V(I, Q, t), \quad (1)$$

где $I, Q - N_0$ – мерные векторы.

Такая система имеет $N = N_0 + 1/2$ степеней свободы, причем $1/2$ относится к переменной t (время). В общем случае часть гамильтониана $H_0(I)$ имеет сепаратрисы, поэтому возмущение ϵV , разрушая их, образует стохастические слои при любых ϵ . Дальнейшая судьба стохастических траекторий определяется тем, какова топология слабого хаоса коллоидно-химической системы в фазовом пространстве.

Практически гиперболический рост поляризационного тока от времени отмечается для образцов, помещенных в магнит наибольшей напряженности. Образцы ГОЦ, помещенные в магнит меньшей напряженности, имеет тот же гиперболический характер выплеска (роста) тока, однако ток поляризации после достижения некоторого максимального значения начинает экспоненциально уменьшаться. При этом идет смена знака тока, то есть фактически наблюдается перезарядка электродов или ДЭС гелевой фазы. Эффект перезарядки ДЭС геля не подвергнутого магнитному воздействию выражен значительно сильнее.

Для количественной характеристики выплеска тока ГОЦ в данных экспериментах рассчитали некоторую величину ΔI (мкА) по модулю между верхними и нижними значениями выплесков средних токов во временных экспериментальных рядах (табл. 1).

Таблица 1

Разность максимального и минимального значения тока по модулю (некоторые выборочные эксперименты)			
Напряженность магнитного поля, Э	ΔI , мкА		
	0	1,18	0,57
600	0,49	1,84	0,99
900	13,46	3,21	6,94

Из таблицы следует, что наибольший диапазон изменений токовых значений ΔI мкА отмечается для гелей, подвергнутых воздействию магнитным полем большей напряженности. Вероятно, это связано с ориентационным эффектом мезофазоподобных участков геля в условиях магнитного поля, в результате чего выброс заряженных частиц, связанных в ДЭС, и определяющих появление тока, является однонаправленным. Таким образом, наблюдается эффект суммации выплеска ионов. Или же при этом появляются удлиненные связанные диполи гелевых фрагментов, имеющих большую поляризацию ДЭС.

Удлиненные токовые выплески также рассмотрены в [10]. Экспериментальные ряды токовых выплесков гелей оксигидрата циркония, полученные в работе, анализируются как системы детерминированного хаоса. Поэтому уместно применить методы, которые развиты в теории динамических систем [11].

Как показано ранее, токовые выплески инициируются ионными потоками пульсационно-колебательного характера. Для анализа этих потоков используют отображения Пуанкаре [12]. Интересна устойчивость этих замкнутых траекторий относительно бесконечно малых конформерных толковых возмущений определенных конформеров макромолекул. Точки пересечения траектории ионного потока с плоскостью сечения S возникают через регулярные интервалы времени, равные периоду первого движения (первого возвращения) ($T_1 = 1/f_1$). Точки пересечения расположены на замкнутой кривой C , форма которой может быть достаточно сложной. Если кривая C непрерывна, то последовательные точки пересечения траектории с плоскостью S инвариантны относительно отображения T :

$$T(C) = C. \quad (2)$$

Если отношение f_1/f_2 рационально, то сечение Пуанкаре состоит из конечного множества точек, распределенных по C . Форма C – эта траектория, которая не образует всюду плотного покрытия на торе. Между f_1 и f_2 возникает затягивание частоты ионных потоков: отношение f_1/f_2 равно отношению двух целых чисел n_1 и n_2 . Завершив n_1 оборотов по “параллелям” и n_2 оборотов по «меридианам», траектории замыкаются. Следовательно, в действительности мы имеем дело с периодической системой с периодом $T = (n_1/f_1) = (n_2/f_2)$. В случае коллоидных оксигидратных систем такое сечение Пуанкаре содержит n_1 точек, которые определяются когерентно связанными выплесками ионных потоков макромолекулярными конформерами. Поэтому по характеру и виду сечений Пуанкаре временного ряда (расположение точек n_1) в фазовом пространстве можно судить и о структуре (расположение макромолекул) оксигидратного геля циркония во времени.

Естественным обобщением сказанного является исследование сечений Пуанкаре, то есть анализ отображений первого возвращения (итераций первого возвращения) вида: $A_{i+1} = f(A_i)$ (или $A_{i+2} - A_{i+1} = f(A_{i+1} - A_i)$). Второе из приведенных отображений представляется в новом пространстве, однако можно утверждать, что второе представление аттрактора сохраняет основные топологические свойства первого $A_{i+1} = f(A_i)$. Это достаточно для исследования существенных характеристик исходного аттрактора [12].

Проведем анализ аттракторов, рассчитанных на основании экспериментальных временных рядов токовых выплесков гелей оксигидрата циркония:

1. Основные типы аттракторов термостатированных гелей представлены на рис. 1–5. Эти типы аттракторов в том или ином виде обнаруживаются для гелей разного возраста как после воз-

действия на них магнитным полем отличающейся напряженности, так и без магнитного воздействия.

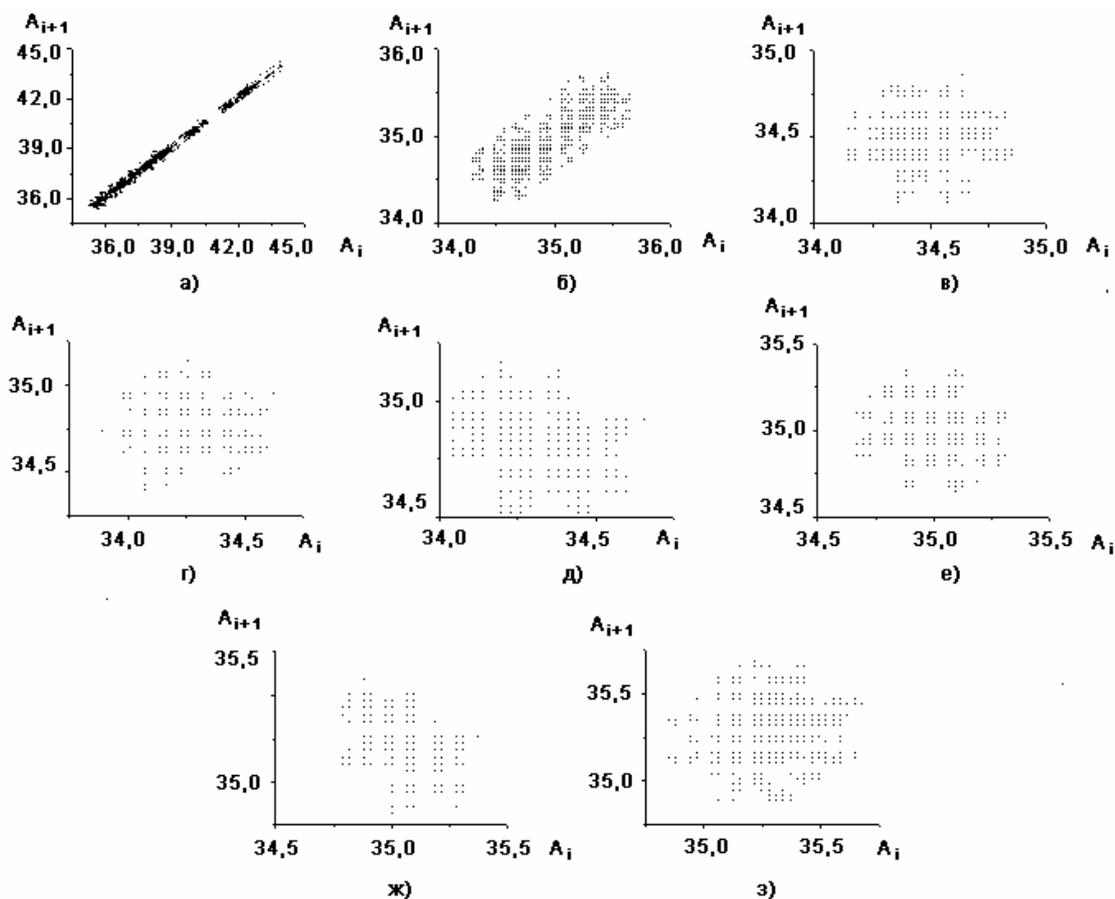


Рис. 1. Отображения геля первого возвращения:
Образец синтезирован при $pH = 9,25$, $n = 0,94$ моль, $L = 7$ см, $H = 0$ Э, возраст геля – 52 суток
а) первый час; б) второй час; в) третий час; г) четвертый час;
д) пятый час; е) шестой час; ж) седьмой час; з) восьмой час

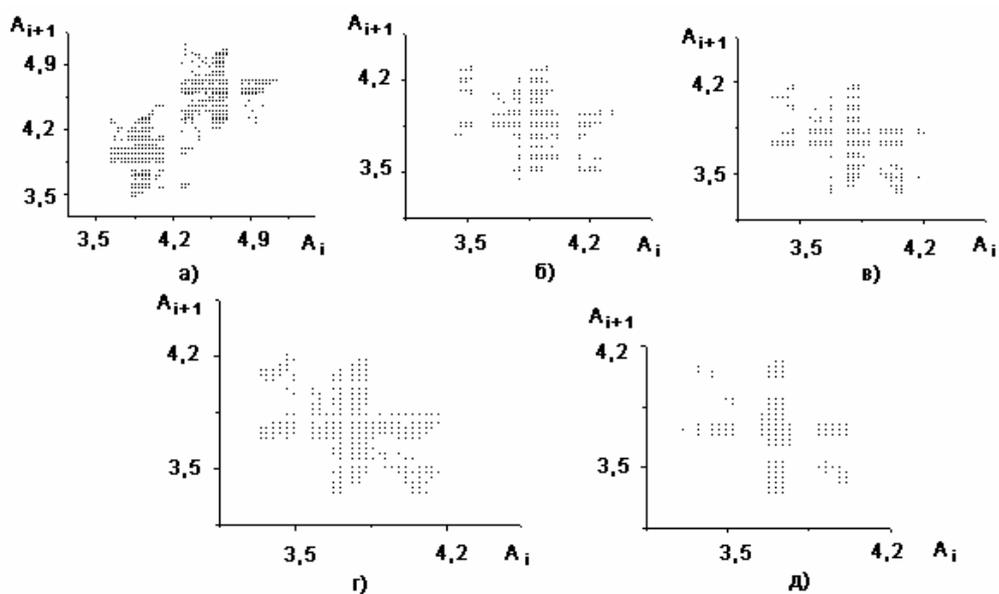


Рис. 2. Отображения геля первого возвращения:
Образец синтезирован при $pH=9,25$, $n = 0,0094$ моль, $H = 0$ Э, $L = 7$ см, возраст геля – 20 суток
а) первый час; б) второй час; в) третий час; г) четвертый час; д) пятый час

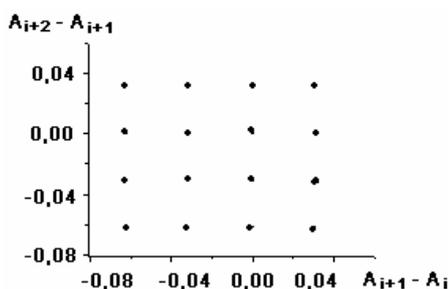


Рис. 3. Отображение второго возвращения токовых выплесков структурированного образца. Образец синтезирован при $pH = 9,25$, $n = 0,0094$ моль, $L = 7$ см, $H = 900$ Э, возраст геля – 4 суток

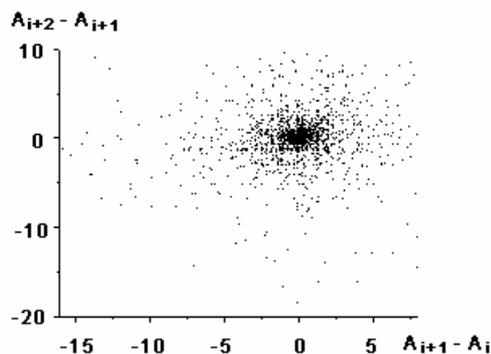


Рис. 4. Отображение второго возвращения токовых выплесков стохастического образца: Образец синтезирован при $pH = 9,25$, $n = 0,0094$ моль, $L = 7$ см, $H = 900$ Э, возраст геля – 6 суток

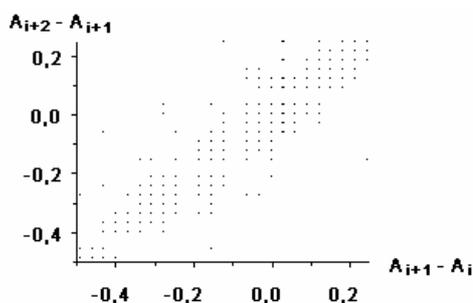


Рис. 5. Характерное отображение второго возвращения токовых выплесков образца. Образец синтезирован при $pH = 9,25$, $n = 0,0094$ моль, $L = 7$ см, $H = 0$ Э, возраст геля – 30 суток

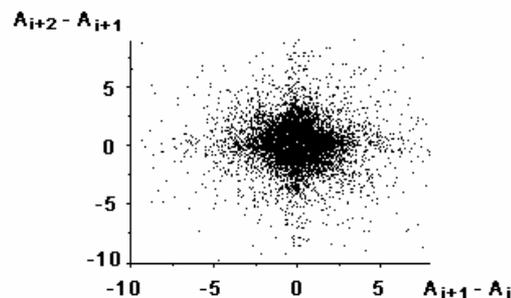


Рис. 6. Отображение второго возвращения токовых выплесков гиперболически стохастического образца. Образец синтезирован при $pH = 9,25$, $n = 0,0094$ моль, $L = 7$ см, $H = 0$ Э, возраст геля – 35 суток

2. Без воздействия магнитного поля аттракторы токовых выплесков исследуемого геля характеризуют высокую структурированность матрицы и имеют вид квадратов (рис. 3 и 5). Особенность данного типа гелей $ZrO_2 \cdot nH_2O$ заключается и в том, что на 20 день, 40 и 52 дни аттракторы приобретают вид паутины, которая характерна для квазикристаллов (рис. 1 и 2). На рисунках 1 и 2 можно отметить, что при переходе к каждому следующему часу сечение Пуанкаре, сохраняя общую конфигурацию, вращается в фазовом пространстве. При большом времени выдержки (созревания), в данном случае это 35 суток, структурированность геля разрушается и имеет вид стохастического гиперболического вида (рис. 6).

Это значит, что гель приобрел хаотический характер, в котором диффузия Арнольда запрещена, вследствие гиперболического характера аттрактора. После практически мгновенной хаотизации геля происходит такая же практически мгновенная его структуризация. Кроме того, отмечается пульсация объема аттракторов по мере увеличения времени созревания.

3. В постоянном магнитном поле (600 Э, 900 Э) образования паутины не происходит. Хотя все остальные эффекты проявляются в полной мере. Рассмотрим, например, аттракторы геля, подвергнутого восьми часовой обработке магнитным полем (900 Э). Проследим, например, поворот и пульсацию сечения Пуанкаре в виде следующей схемы:

(шестые сутки – стохастическое море) → (девятые сутки – квадрат и сжатие) → (одиннадцатые сутки – поворот квадрата и расширение) → (семнадцатые сутки – квадрат без изменения) → (двадцатые сутки – гиперболический стохастический хаос) → (двадцать первые сутки – квадрат и сжатие) → (двадцать седьмые сутки – квадрат, поворот и расширение) и т.д.

В гелях в зависимости от времени созревания [1] обнаружена высокочастотная пульсация присоединения и отщепления молекул воды. Естественно, что эти процессы должны быть связаны с изменением структуры макромолекул оксигидрата циркония, то есть с изменением поворота структурных фрагментов и их объема. Эти эффекты и были обнаружены при изучении структуры токовых выделений, так как они опосредовано определяются формой и размерами макромолекулярных конформеров, а, следовательно, структурой ДЭС.

4. Установлено также, что согласно, полученным зависимостям самопроизвольных пульсаций тока от времени в течение двух месяцев жизни гидрогеля можно условно выделить четыре временных интервала возраста образцов: первый (1–24 сутки), второй (25–40 сутки), третий (41–54 сутки), четвертый (55–60 сутки). Появление паутиной организации геля определяется вторым и третьим интервалами созревания коллоида. Максимумы токовых выделений приходятся именно на второй и третий временные интервалы. Большие значения токов свидетельствуют о преобладании неких вторичных процессов «расщепленной» полимеризации или гидратной сшивки. Этот факт требует серьезного дальнейшего размышления.

Заключение

Показано, что сечения Пуанкаре в коллоидных оксигидратных системах могут содержать точки, которые определяются когерентно связанными выделками ионных потоков макромолекулярными конформерами. Поэтому по характеру и виду сечений Пуанкаре временного ряда (расположение точек n_1) в фазовом пространстве можно судить о структуре (расположение макромолекул в пространстве) оксигидратного геля во времени.

Аттракторы термостатированных гелей разного возраста обнаруживают упорядоченный характер (в виде рефлексов квадратной или прямоугольной формы) как после воздействия на них магнитного поля разной напряженности, так и без магнитного воздействия.

Максимумы токовых выделений приходятся на второй (25–40 сутки) и третий (41–54 сутки) временные интервалы. Особенностью гелей, не подвергнутых воздействию магнитного поля, является появление паутиной организации оксигидрата циркония. Это обнаруживается во втором и третьем временных интервалах созревания коллоида, то есть на 20 день, 40 и 52, когда аттракторы приобретают вид паутины, которая характерна для квазикристаллов. Это свидетельствует о преобладании неких вторичных процессов «расщепленной» полимеризации или гидратной сшивки гелей.

Литература

1. Сухарев, Ю.И. Нелинейность гелевых оксигидратных систем / Ю.И. Сухарев, Б.А. Марков. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 468 с.
2. Sukharev, Y.I. Concerning the interconnections of self-organizing oxyhydrate gels and their experimental determination / Y.I. Sukharev, T.G. Krupnova, E.P. Yudina *et al.* // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2007. – С. 281–286.
3. Sukharev, Yu.I. Spontaneous pulsating current in zirconium oxyhydrate gels / Yu.I. Sukharev, B.A. Markov, A.Yu. Prokhorova // *WSEAS TRANSACTIONS ON CIRCUITS AND SYSTEMS.* – 2005. – Issue 11. – V. 4. – P. 1477–1484.
4. Аракелян, С.М. Нелинейная оптика жидких кристаллов / С.М. Аракелян, Ю.С. Чилингарян. – М.: Наука, 1984. – 359 с.
5. Сухарев, Ю.И. Электрофоретические исследования периодических сорбционных характеристик оксигидрата иттрия и циркония / Ю.И. Сухарев, И.Ю. Сухарева, А.М. Кострюкова и др. // *Известия Челябинского научного центра УрО РАН.* – 2003. – № 4. – С. 121–124.
6. Воловин Г.И. Схемотехника аналоговых и аппаратно-цифровых электронных устройств / Г.И. Воловин. – М.: Изд. дом «Додека – XXI». – 2005. – 528 с.
7. Паспорт 422272–270–42885515 ПС. Носитель преобразований многофункциональный Е–270. – М.: ЗАО «Л-КАРД».
8. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – СПб.: Химия, 1995. – 350 с.

9. Сухарев, Ю.И. Коллоидно-химический вариант механизма диффузии Арнольда / Ю.И. Сухарев // Вестник ЮУрГУ, Серия «Математика, физика, химия». – 2007. – Вып. 4. – № 3(75). – С. 89–94.

10. Сухарев, Ю.И. Аттракторы Лоренца в коллоидно-химических системах и их роль в фазовом течении оксигидратных гелей / Ю.И. Сухарев, К.И. Носов, Т.Г. Крупнова // Вестник ЮУрГУ, Серия «Математика, физика, химия». – 2007. – Вып. 8. – № 3(75). – С. 95–99.

11. Анищенко, В.С. Нелинейные эффекты в хаотических и стохастических системах / В.С. Анищенко, В.В. Астахов, Т.К. Владивасова. – Москва–Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. – 544 с.

12. Берже, П. Порядок в хаосе / П. Берже, И. Помо, К. Видаль. – М.: Мир, 1991. – 367 с.

Поступила в редакцию 15 января 2008 г.

ТОКОВЫЕ ВЫПЛЕСКИ В ГЕЛЯХ ОКСИГИДРАТА ЦИРКОНИЯ КАК СОПРОВОЖДАЮЩИЙ РЕПЕРНЫЙ ФАКТОР ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ

Ю.И. Сухарев, А.Ю. Прохорова

Для дисперсных гелевых оксигидратных систем характерно структурирование, которое является результатом действия между макромолекулами оксигидратной фазы разнонаправленных сил электростатического отталкивания и межмолекулярных сил притяжения Ван-дер-Ваальса [5]. Взаимодействие, как правило, осуществляется при участии дисперсионной электролитной среды ДЭС. Поэтому изменение в пространственной ориентации ДЭС (или структуры ДЭС), содержащей ионные заряженные частицы и молекулы воды напрямую оказывают влияние на процессы структурной организации системы в целом. Это находит отражение в появлении самопроизвольных пульсационных токовых выделений (СПТ) у гелей оксигидрата циркония. Явление отражает конформационное полимерное разнообразие геля. Реструктуризация полимерных макромолекул геля оксигидрата циркония во времени (в интервале 25–40 суток старения в маточном растворе) обуславливает его фрагментарное «расщепление» с формированием удлиненных макромолекул, организованных, вероятно, по спиралеобразному смектическому типу. Сорбционные и дериватографические исследования подтверждают высказанные суждения о формировании «расщепленной» мезофазоподобной полимерной структуры.

Введение

В работе [1–3] показано самопроизвольное появление тока в оксигидратной гелевой системе. По мнению авторов, направленное движение заряженных частиц (ионов) возникает в результате процессов самоорганизации гелевой фазы. Явление это мало изучено, однако авторам удалось установить пульсационный характер [4] токовых выделений. Для дисперсных гелевых оксигидратных систем характерно структурирование, которое является результатом действия между макромолекулами оксигидратной фазы разнонаправленных сил электростатического отталкивания и межмолекулярных сил притяжения Ван-дер-Ваальса [5]. Взаимодействие, как правило, осуществляется при участии дисперсионной электролитной среды ДЭС. Поэтому изменение в пространственной ориентации ДЭС (или структуры ДЭС), содержащей ионные заряженные частицы и молекулы воды, должно напрямую оказывать влияние на процессы структурной организации системы в целом.

Целью работы является исследование токового пульсационного поведения оксигидрата циркония при длительном выдерживании геля в маточном растворе.

Экспериментальная часть

1. Методика синтеза оксигидрата циркония

При исследовании влияния времени созревания геля в маточном растворе, использовали реактор большой емкости (20 л). Определенный объем концентрированного раствора оксихлорида циркония разбавляли водой до 6 л помещали в реактор и при постоянном перемешивании механической мешалкой из капельной воронки вводили раствор аммиака 1:9 ($\rho = 0,987 \text{ г/см}^3$) по каплям до $\text{pH} = 9,25$. Свежеприготовленный гелеобразный осадок выдерживали в маточном растворе при очень медленном перемешивании в течение 60 суток. Для исследования изменения тока в системе гель оксигидрата циркония отбирали ежедневно из реактора и помещали в электрохимическую ячейку.

В процессе синтеза контролировали pH раствора и доводили его до заданного значения ($\text{pH} = 9,25$). Условия синтеза и значения pH выбирали на основании рекомендаций, приведенных в работах [6, 7], как наиболее подходящие для получения осадков, свободных от примеси

маточного электролита. Использовали реактивы квалификации Х.Ч. Соли циркония имели содержание примесных включений порядка 0,001 г.

После замера токов в системе, гель переносили на фильтр «синяя лента», высушили до воздушно-сухого состояния в течение месяца для последующего термического анализа.

2. Методика измерения электрического тока оксигидрата циркония

Прибор для измерения пульсационного электротока состоял из полой стеклянной трубки, на концах которой закреплены круглые платиновые электроды ($R = 0,4$ см) и электронного блока, регистрирующего изменения тока на электродах. Ячейку со свежеприготовленным оксигидратом помещали в термостат марки ТВЛ-К – 170, температура в котором поддерживалась $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (погрешность воспроизведения заданной температуры $\pm 0,50\text{ }^{\circ}\text{C}$). Расстояние между электродами составляло 70 мм. Продолжительность эксперимента принималась равной восьми часам. Для предотвращения искажения результатов измерений внешним электромагнитным фоном, ячейку с гелем и подводящие токовые шины экранировали, а термостат помещали в металлический ящик.

Для анализа процессов, протекающих в гелевой фазе, временной интервал между замерами должен быть небольшим. Для этих целей была создана установка на основе модуля Е-270 (носитель преобразователей многофункциональный, паспорт 422272-270-42885515 ПС), с частотой опроса 5 раз в секунду [8, 9]. Модуль Е-270 является современным универсальным программно-аппаратным устройством для использования со стандартной шиной USB и предназначен для построения многоканальных измерительных систем ввода-вывода и обработки аналоговой и цифровой информации в составе персональных IBM совместимых компьютеров.

Обсуждение экспериментальных результатов

1. Влияние времени старения геля на динамику изменения токов выплеска оксигидрата циркония

Характерные примеры экспериментальных самопроизвольных пульсационных токов (СПТ) оксигидрата циркония, регистрируемые непрерывно в течение двух месяцев, представлены на рис. 1.

На рис. 2 показан график зависимости некоторого среднего выплеска тока (M , нА) от времени старения геля. Величину M (нА) рассчитывали как среднее значение токов для каждой полной кривой « $I - t$ » (рис. 1).

Как видно из рис. 1 значения тока не постоянны для разных гелей и могут варьировать в экспериментах от 0 до 300 нА (по модулю). Пульсационный характер изменения токов во времени проявляется не только на фоне общего вида кривых тока, но и в немономонном изменении токовых значений на большем временном промежутке. Учитывая тот факт, что выплески тока не постоянны и различаются в течение времени исследования (разная частота, амплитуда и характер пульсаций), следует говорить об изменении некоторой «активности» геля во времени.

В ходе эволюции гель оксигидрата циркония претерпевает ряд структурных превращений, вызывающих смену интенсивности действующих в оксигидрате ионных потоков, а также меняется характер их проявления. Согласно полученным зависимостям СПТ в течение двух месяцев жизни гидрогеля можно условно выделить четыре временных интервала возраста образцов: первый (1–24 сутки), второй (25–40 сутки), третий (41–54 сутки), четвертый (55–60 сутки).

При этом наименьшими средними значениями тока (M , нА) обладают образцы первого и последнего временного интервала, а максимумы токовых выплесков приходятся на второй и третий интервал. Амплитуда пульсаций тока и их длительность принимают наибольшие значения в начале первого и в конце третьего интервала (до 50 нА).

Конкурентные процессы полимеризационной сшивки, гидратации и деструкции (фрагментарного «расщепления») полимерных макромолекул геля оксигидрата циркония обуславливают его постоянную реструктуризацию. Таким образом, формирование во времени и пространстве новых «расщепленных» полимерных форм гелевой фазы, приводит либо к выходу в окружающую гель дисперсионную среду ионов или гелевых олигомеров полимерной матрицы, либо к их связыванию частицами дисперсной фазы в процессе полимеризационного

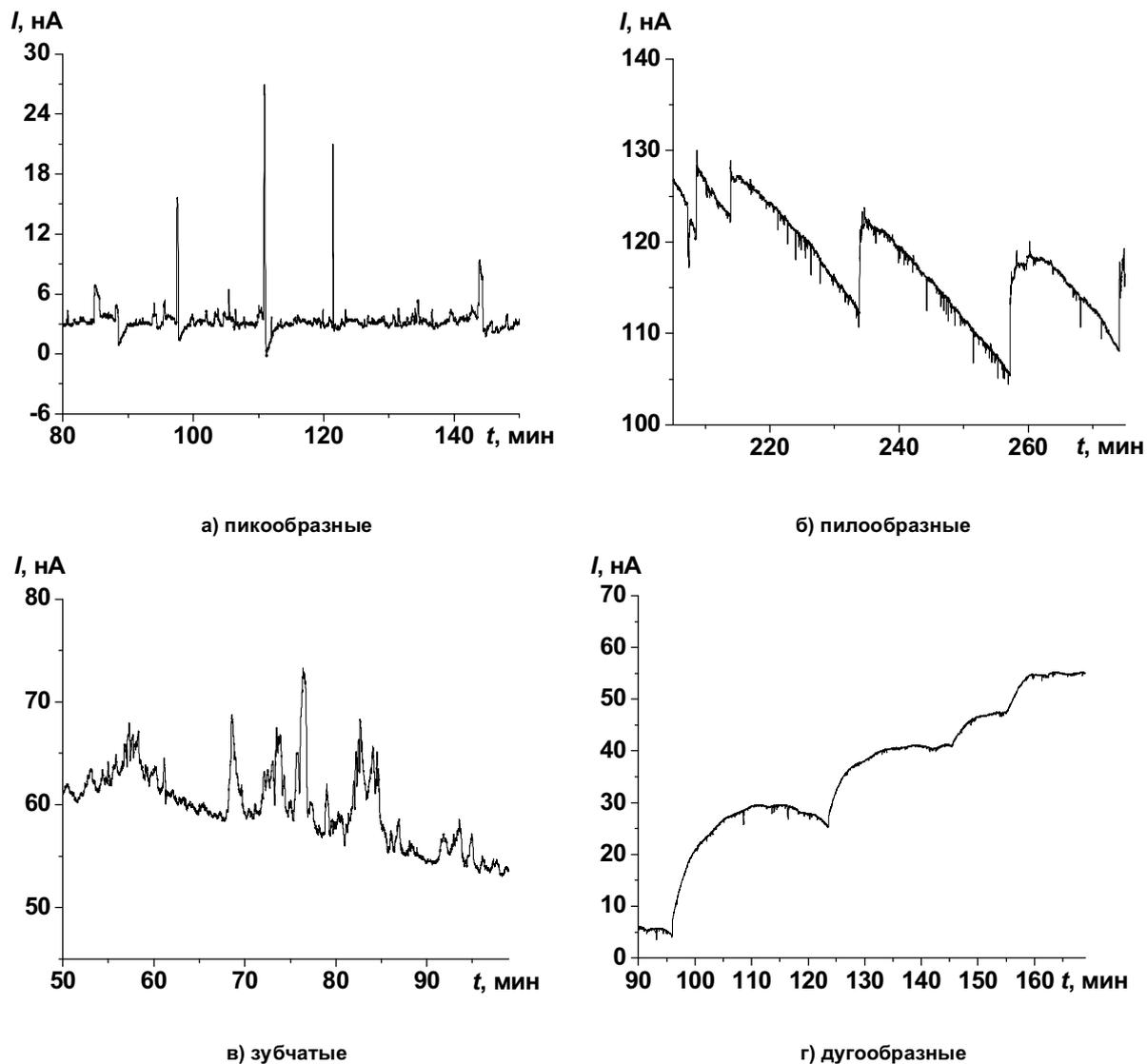


Рис. 1. Различный характер пульсаций тока гелевой системы оксигидрата циркония, где I – величина тока в нА, t – время в мин

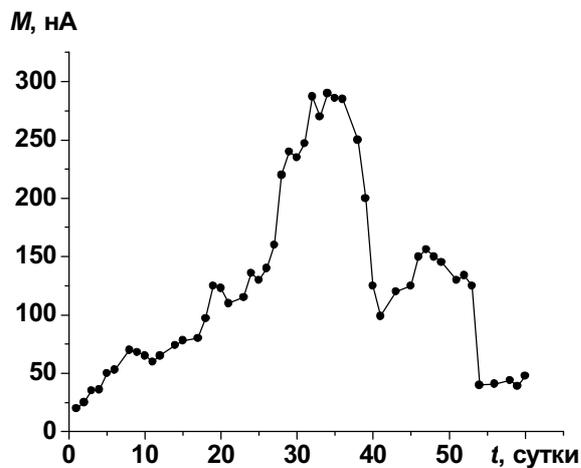


Рис. 2. Изменение средних значений тока в зависимости от времени выдержки цирконогеля в маточном растворе, где M – средний токовый выплеск, нА

«расщепления» или гидратации [4]. При этом зарядовая емкость ДЭС этих образований становится высокой вследствие их вытянутости, например, спиралеобразной или смектической [10]. По-видимому, данные структуры должны быть близки жидкокристаллическим. Поэтому число заряженных частиц, способных участвовать в ионно-молекулярных потоках, зависит от степени полимерной структурированности гелевой системы.

Таким образом, большие значения токов могут свидетельствовать о преобладании неких вторичных процессов «расщепленной» полимеризации или гидратной сшивки. Малые значения токов определяют процессы нивелирования деструкции полимерной матрицы и ее дегидратации. Исходя из этих предположений, наиболее полимерно-«расщепленными» образцами можно считать гели оксигидрата циркония, выдержанные в маточном растворе в течение 25–40 суток (2-й временной интервал). Об этом и говорят большие значения пульсационного тока (сотни НМ) в этой временной области.

Следует заметить, что в представленных экспериментах значения токовых выплесков могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. Дело в том, что преимущественно направленный поток катионных или анионных форм в геле первоначально статистически равновероятен по направлению, в то время как прибор всегда считывает информацию строго определенным образом.

Гели оксигидрата циркония – это неорганические макромолекулярные полимеры, которые образованы множеством полимерных конформеров. Расщепленная полимеризация оксигидратов и может быть отождествлена с соответственными полимерными конформерами. Энергия перехода одного вида конформеров в другой находится на уровне тепловой [4]. При таких конформационных переходах степень гидратации и дегидратации может значительно различаться, а, следовательно, изменяется количество потоковых ионов в дисперсионной среде, определяющих самопроизвольные пульсационные токи (СПТ) системы (см. рис. 1). Таким образом, пульсационная картина СПТ есть отражение конформационного разнообразия геля.

2. Влияние времени старения на термолитические характеристики оксигидрата циркония

Известно, что оксигидратные материалы представляют собой вещества, содержащие некоторое количество брутто-воды в своем составе, определяемое условиями синтеза и эволюции. Несомненно, что вода, содержащаяся в оксигидратных материалах, определяет их структурно-морфологические особенности.

Термолиз образцов оксигидрата циркония протекает в два этапа. Первому этапу соответствует эндотермический процесс (дегидратация), а второму – экзотермический эффект (раскалывание). Данные по термолизу оксигидрата циркония сведены в таблицу и показаны на рис. 3, 4.

Таблица

Некоторые параметры дегидратации образцов оксигидрата циркония

Возраст, сутки	Температура максимума ($T_{\text{мач}}$), °С	Количество отщепленной воды, k - моль H_2O / моль ZrO_2	$\Delta H/k$, относит. ед.
1	2	3	4
1	$136,0 \pm 0,4$	$2,40 \pm 0,02$	$5,0 \pm 0,5$
2	$136,4 \pm 0,2$	$2,31 \pm 0,03$	$6,0 \pm 0,6$
3	$136,0 \pm 0,9$	$2,29 \pm 0,03$	$4,7 \pm 0,3$
4	$136,7 \pm 0,5$	$2,45 \pm 0,05$	$5,7 \pm 0,4$
5	$142,0 \pm 1,2$	$2,34 \pm 0,04$	$5,3 \pm 0,3$
6	$147,0 \pm 0,8$	$2,31 \pm 0,03$	$6,6 \pm 0,3$
8	$151,0 \pm 1,2$	$2,10 \pm 0,04$	$6,9 \pm 0,5$
9	$150,0 \pm 0,6$	$2,20 \pm 0,03$	$7,3 \pm 0,6$
10	$149,0 \pm 0,4$	$2,09 \pm 0,04$	$6,7 \pm 0,05$
11	$146,0 \pm 0,5$	$2,20 \pm 0,03$	$6,9 \pm 0,3$
12	$145,6 \pm 1,1$	$2,00 \pm 0,04$	$6,9 \pm 0,3$

Возраст, сутки	Температура максимума ($T_{\text{мач}}$), °С	Количество отщепленной воды, k - моль H_2O / моль ZrO_2	$\Delta H/k$, относит. ед.
1	2	3	4
14	144,0 ± 0,3	2,15 ± 0,05	6,7 ± 0,4
15	150,0 ± 0,6	1,90 ± 0,02	9,1 ± 1,0
17	151,0 ± 1,0	1,95 ± 0,04	7,0 ± 0,3
18	152,0 ± 2,1	2,01 ± 0,05	6,4 ± 0,2
19	153,4 ± 0,4	1,98 ± 0,03	
20	150,0 ± 0,3	1,97 ± 0,02	6,9 ± 0,5
21	147,0 ± 0,5	1,98 ± 0,03	6,7 ± 0,7
23	146,0 ± 0,2	1,81 ± 0,01	8,0 ± 1,0
24	146,5 ± 0,5	1,80 ± 0,01	8,1 ± 1,0
25	147,0 ± 0,9	2,03 ± 0,03	6,4 ± 0,3
26	151,0 ± 0,7	2,00 ± 0,02	6,1 ± 0,5
27	154,0 ± 1,5	1,80 ± 0,03	7,3 ± 0,7
28	157,1 ± 1,1	1,69 ± 0,04	6,7 ± 0,5
29	163,0 ± 1,2	1,76 ± 0,01	11,2 ± 1,0
30	159,0 ± 0,9	1,74 ± 0,02	9,4 ± 0,5
31	155,2 ± 1,3	1,76 ± 0,02	9,3 ± 0,5
32	154,3 ± 0,8	1,74 ± 0,03	6,5 ± 0,3
33	159,0 ± 0,7	1,84 ± 0,04	8,1 ± 0,3
34	160,0 ± 1,1	1,72 ± 0,02	9,5 ± 0,5
35	158,0 ± 0,9	1,66 ± 0,02	7,8 ± 1,0
36	157,1 ± 0,8	1,95 ± 0,04	6,1 ± 0,5
38	156,0 ± 0,4	1,87 ± 0,02	6,2 ± 0,3
39	153,2 ± 0,3	2,02 ± 0,01	6,2 ± 1,0
40	145,4 ± 0,2	2,10 ± 0,01	5,2 ± 1,0
41	142,1 ± 0,5	1	5,1 ± 0,5
43	144,4 ± 0,4	2,10 ± 0,02	5,2 ± 0,5
45	151,2 ± 0,3		5,6 ± 0,3
46	154,0 ± 0,3	2,14 ± 0,03	6,5 ± 0,3
47	156,0 ± 0,5	2,12 ± 0,04	5,5 ± 0,5
48	150,0 ± 0,9	2,15 ± 0,05	5,6 ± 0,4
49	144,0 ± 0,8	2,20 ± 0,03	5,7 ± 0,3
51	148,1 ± 1,2	2,30 ± 0,04	5,7 ± 0,3
52	150,5 ± 1,5	2,25 ± 0,03	6,6 ± 0,3
53	151,1 ± 1,1	2,20 ± 0,03	6,7 ± 0,7
54	140,2 ± 0,8	2,30 ± 0,01	5,1 ± 1,0
56	143,4 ± 0,5	2,51 ± 0,02	4,5 ± 0,5
58	144,1 ± 0,3	2,48 ± 0,02	5,0 ± 0,5
59	145,0 ± 0,2	2,50 ± 0,03	5,0 ± 0,3
60	145,0 ± 0,2	2,48 ± 0,02	5,2 ± 0,5

Этап дегидратации, обусловленный отщеплением воды при нагреве образца, протекает в интервале температур: 50...350 градусов Цельсия с максимумом температур в пределах 136...163 градусов Цельсия. Для большей наглядности построили зависимость изменения максимумов температур дегидратации от времени старения геля в маточном растворе (см. рис. 3).

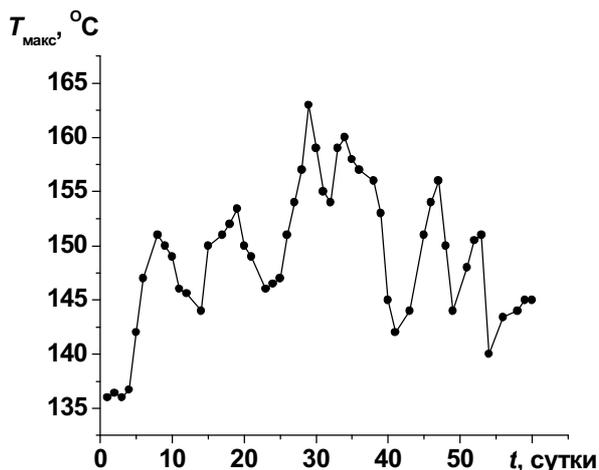


Рис. 3. Изменение максимумов температур дегидратации образцов ОГЦ при старении в маточном растворе

График этой зависимости представляет собой совокупность высокочастотных колебаний на фоне низкочастотной гармонике. Полупериод низкочастотной гармонике составляет приблизительно 60 суток, а наложенных на нее высокочастотных колебаний - приблизительно 10 суток. Если сосредоточить внимание на низкочастотной гармонике, то отчетливо видим ее колокообразный характер. Причем в область максимума попадают токовые выплески с наибольшими амплитудами. То есть наиболее высокие температуры дегидратации гелевых образцов соответствуют наиболее структурированной «расщепленной» полимерной или гидратной шивке, то есть жидкокристаллической, или мезофазоподобной структуре.

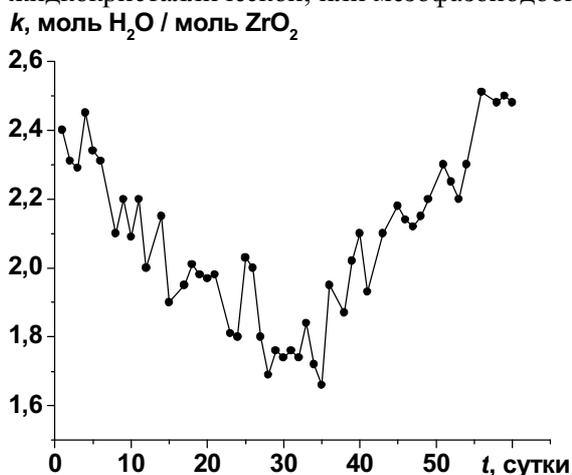


Рис. 4. Изменение содержания воды в образцах ОГЦ при старении в маточном растворе

Как следует из рис. 4 (на котором показано изменение содержания воды в образцах ОГЦ (k , моль H_2O /моль Zr) при старении в маточном растворе) при этом гель уже прошел стадию реструктуризации и потерял (отщепил) воду по механизму, описанному в [11]. Действительно, рис. 4 имеет минимум, соответствующий максимальным токовым выплескам. Далее данная структура «расщепленной» полимеризации или гидратации разваливается и гель вновь присоединяет воду. Данное явление осуществляется на фоне высокочастотных явлений реструктуризации. Конечно, этот механизм еще требует детального рассмотрения.

3. Влияние времени старения на сорбционные характеристики оксигидрата циркония

Сорбционные свойства определяются строением оксигидратной матрицы, в частности, наличием и доступностью концевых (не участвующих в оляционной шивке) ОН-групп. Очевидно, упорядоченные частицы (для гелей это спиралевидные образования) будут содержать

больше доступных сорбционных центров, чем гелевые агрегаты без выраженной структуры, так как, во-первых, в структурированных фрагментах, согласно расчётам [12], ОН- и аква-группы расположены на поверхности гелевых агрегатов; во-вторых, они вытянуты в пространстве и обладают высокой пористостью, обеспечивающей доступ сорбата внутрь полимерного фрагмента. Следовательно, при упорядочении в расположении полимерных цепей сорбционные свойства должны увеличиться.

Сорбционные свойства изучали в системах «оксигидрат циркония – растворы нитрата иттрия». Концентрационные изотермы сорбции (зависимости вида $\Gamma = f(C_p)$) снимали методом изомолярных серий. Здесь Γ – значение сорбции, ммоль/г (разница между исходным и текущим количеством ионов иттрия, отнесённая к массе геля), C_p – квазиравновесная концентрация сорбата, моль/л. На рис. 5 представлены изотермы сорбции оксигидратов циркония, разного возраста.

Для всех изотерм отмечается волнообразный характер. Дело в том, что оксигидраты циркония являются живущими системами, в которых непрерывно протекают процессы структурообразования. При контакте оксигидрата циркония с раствором нитрата иттрия возможна структурная перестройка оксигидратной матрицы цирконогеля [4], следствием которой и является наблюдаемый колебательный характер сорбционных изотерм.

Как видно из рис. 5, сорбционные свойства ОГЦ меняются в зависимости от времени выдержки образца в маточном растворе. Значения сорбции минимальны для образцов, выдержанных в течение 1...7 суток и изменяются в пределах 0...0,15 ммоль/г. По мере созревания геля в маточном растворе, значения сорбции постепенно возрастают. Достижение максимальных значений 0,50...0,60 ммоль/г приходится на возраст 25...31 сутки. При дальнейшем старении осадка оксигидрата картина меняется – происходит снижение сорбционной способности образцов до 0,20 ммоль/г. Следовательно, возраст гелей необходимо учитывать как один из важнейших параметров получения оксигидратных гелей. Сорбционные свойства вновь подтверждают высказанные суждения о формировании в оксигидратных гелях в интервале выдержки геля в маточном растворе 25–40 суток «расщепленной» мезофазоподобной полимерной структуры.

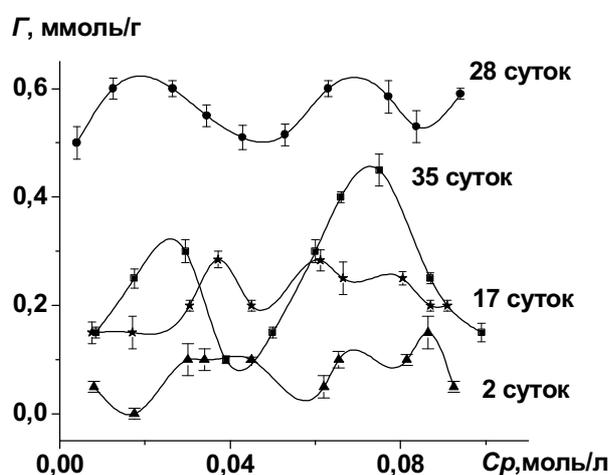


Рис. 5. Усреднённые изотермы сорбции ионов иттрия образцами оксигидрата циркония, выдержанных в маточном растворе в течение: а) 2 суток; б) 17 суток; в) 28 суток г) 35 суток, Γ – сорбируемость ионов иттрия, ммоль/г., C_p – равновесная концентрация сорбата, моль/л

Выводы:

1. Самопроизвольная пульсационная картина токовых выплесков (СПТ) гелей оксигидрата циркония есть отражение конформационного полимерного разнообразия геля.
2. Реструктуризация полимерных макромолекул геля оксигидрата циркония во времени (в интервале 25–40 суток старения в маточном растворе) обуславливает его фрагментарное «расщепление» с формированием удлиненных макромолекул, организованных, вероятно, по спиралеобразному смектическому типу.

3. Сорбционные и дериватографические исследования подтверждают высказанные суждения о формировании «расщепленной» мезофазоподобной полимерной структуры.

Литература

1. Электрофоретические исследования периодических сорбционных характеристик оксигидрата иттрия и циркония / Ю.И. Сухарев, И.Ю. Сухарева, А.М. Кострюкова и др. // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 2003. – № 4. – С. 121–124.
2. Сухарев, Ю.И. Коллоидно-химический вариант механизма диффузии Арнольда / Ю.И. Сухарев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2007. – Вып.8. – № 3(75). – С. 89–94.
3. Concerning the interconnections of self-organizing oxyhydrate gels and their experimental determination / Y.I. Sukharev, T.G. Krupnova, E.P. Yudina, I.Yu. Lebedeva // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2007. – 300. – С. 281–286.
4. Сухарев Ю.И. Нелинейность гелевых оксигидратных систем / Ю.И. Сухарев, Б.А. Марков. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 468 с.
5. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – СПб.: Химия, 1995. – С. 243–245.
6. Чалый, В.П. Гидроокиси металлов / В.П. Чалый. – Киев: Наукова думка, 1972. – 160 с.
7. Антоненко, И.В. Периодические свойства гелей оксигидрата циркония: дис. ... канд. хим. наук / И.В. Антоненко. – Челябинск: ЮУрГУ, 1999. – 170 с.
8. Паспорт 422272-270-42885515 ПС. Носитель преобразований многофункциональный Е-270. Москва, ЗАО «Л-КАРД».
9. Воловин, Г.И. Схемотехника аналоговых и аппаратно-цифровых электронных устройств / Г.И. Воловин. – М.: Изд. дом «Додека – XXI», 2005. – 528 с.
10. Веденов, А.А. Физика растворов / А.А. Веденов. – М.: Наука, 1984. – 112 с.
11. Potyomkin V.A. Formation of liotropic features of zirconium oxyhydrate gels / V.A. Potyomkin, Yu.I. Sukharev // J. Chemical Physics Letters. – 2003. – 371. – P. 626–633.
12. Формирование структурных элементов оксигидратных гелей циркония и редкоземельных элементов в неравновесных условиях / Ю.И. Сухарев, В.В. Авдин, А.А. Лымарь, В.А. Потёмкин // Журнал физической химии, 2004. – Т. 78, № 7. – С. 1192–1197.

Поступила в редакцию 22 августа 2007 г.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. В редакцию предоставляется электронная (документ MS Word) версия работы, экспертное заключение и контактная информация ответственного за подготовку рукописи.

2. Структура статьи: УДК, название (не более 12–15 слов), список авторов, аннотация (не более 100 слов), текст работы, литература (в порядке цитирования, ГОСТ 7.1–2003).

3. Параметры набора. Поля: зеркальные, верхнее – 23, нижнее – 23, внутри – 22, снаружи – 25 мм. Шрифт – Times New Roman масштаб 100 %, интервал – обычный, без смещения и анимации, 11 pt. Отступ красной строки 0,7 см, интервал между абзацами 0 пт, межстрочный интервал – одинарный.

4. Формулы. Стиль математический (цифры, функции и текст – прямой шрифт, переменные – курсив), основной шрифт – Times New Roman 11 pt, показатели степени 71 % и 58 %. Выключенные формулы должны быть выровнены по центру.

5. Рисунки все черно-белые. Если рисунок создан не средствами MS Office, то обязательно предоставление рисунков и в виде отдельных файлов (bmp или tiff, черно-белые с разрешением от 300 dpi).

6. Адрес редакции Вестника ЮУрГУ, серия «Математика, физика, химия»

Россия 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, Южно-Уральский государственный университет, Физический факультет, кафедра ОиТФ, ответственному редактору проф. Бескачко Валерию Петровичу.

7. Адрес электронной почты: vestnik@physics.susu.ac.ru

8. Полную версию правил подготовки рукописей и пример оформления можно загрузить с сайта ЮУрГУ (<http://www.susu.ac.ru>) следуя ссылкам: «научные исследования», «издательская деятельность», «Вестник ЮУрГУ».

9. Подписной индекс Вестника ЮУрГУ, Серия «Математика, физика, химия»: 29024, каталог «Пресса России». Периодичность выхода – 2 номера в год (апрель и октябрь).

ВЕСТНИК ЮЖНО-УРАЛЬСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 7 (107) 2008

Серия
«МАТЕМАТИКА, ФИЗИКА, ХИМИЯ»
Выпуск 10

Издательство Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 24.03.2008. Формат 60×84 1/8. Печать трафаретная.
Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 14. Тираж 500 экз. Заказ 60/112.

Отпечатано в типографии Издательства ЮУрГУ. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.