

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
УДМУРТСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

# ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ



Том 2, № 1

Ижевск – 2000

**Главный редактор: академик РАН А.М. ЛИПАНОВ.**

**Члены редакционной коллегии:**

проф. РАН В.П. Бегишев (Пермь)  
чл.-корр. РАН А.А. Берлин (Москва),  
акад. А.Л. Бучаченко (Москва),  
проф. В.А. Журавлёв (Ижевск),  
д.ф.-м.н. Ю.Ф. Кисаров (Ижевск),  
проф. В.И. Кодолов (зам. гл. ред.-Ижевск),  
проф. А.В. Косточко (Казань),  
проф. В.И. Корнев (Ижевск),  
проф. А.А. Малыгин (С.-Петербург),

чл.-корр. РАН В.И. Нефёдов (Москва),  
доц. С.С.Савинский (отв. секретарь-Ижевск),  
проф. В.А.Трапезников (Ижевск),  
проф. И.Н. Шабанова (Ижевск),  
проф. Н.А. Халтуринский (Москва),  
чл.-корр. РАН А.И. Холькин (Москва),  
акад. РАН О.Н. Чупахин (Екатеринбург),  
проф. Ю.В. Фролов (Москва),  
проф. С.А. Цыганов (Москва).

*Журнал издается Удмуртским научным центром  
Уральского отделения Российской академии наук.*

*Тематика журнала:*

- 1. Процессы горения и взрыва.**
- 2. Математическое моделирование физико-химических процессов.**
- 3. Кластеры, кластерные системы и материалы.**
- 4. Межфазные слои и процессы взаимодействия в них.**
- 5. Квантово-химические расчёты.**
- 6. Нелинейные кинетические явления.**
- 7. Нанозлектронные приборы и устройства.**

**ISBN 5-89238-041-6**

**© ИПМ УрО РАН**

**© Изд. Дом "Удм. ун-т"**

## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА.....	4
<b>ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА</b> <b>Шуклин С.Г., Кодолов В.И., Кузнецов А.П.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ВО ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ.....	5
<b>МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ</b> <b>Корепанов М.А., Храмов С.Н.</b> МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ Веществ в рабочих телах энергетических установок.....	12
<b>КЛАСТЕРЫ, КЛАСТЕРНЫЕ СИСТЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ</b> <b>Корнев В.И., Перевощикова Н.Б.</b> КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) С КОМПЛЕКСОНАМИ, ПРОИЗВОДНЫМИ ИМИНОДИ- УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ, И ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.....	29
<b>МЕЖФАЗНЫЕ СЛОИ И ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НИХ</b> <b>Марков Б.А., Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В.</b> МЕТОДОЛОГИЯ АНАЛИЗА ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ В ПОЛИМЕРНЫХ ОКСИГИДРАТНЫХ ГЕЛЯХ.....	38
<b>Сухарев Ю.И., Марков Б.А., Антоненко И.В.</b> ОБРАЗОВАНИЕ КРУГОВЫХ АВТОВОЛНОВЫХ ПЕЙСМЕКЕРОВ В ТОНКОСЛОЙНЫХ ОКСИГИДРАТНЫХ СИСТЕМАХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ.....	52
<b>Shabanova I.N., Kor-milets V.I., Terebova N.S.</b> XPS-STUDIES OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF METALL-METALLOID SYSTEMS.....	62
<b>КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ</b> <b>Сухарев Ю.И., Лымарь А.А., Потемкин В.А.</b> ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРА $[ZrO(OH)_2]_n$ МЕТОДАМИ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ.....	69
<b>НЕЛИНЕЙНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ</b> <b>Сухарев Ю.И., Авдин В.В.</b> ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ ОКСИГИДРАТАХ ЛАНТАНА.....	74
<b>Сухарев Ю.И., Введенский П.В., Чернов В.М.</b> ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКСИГИДРАТА НИОБИЯ МЕТОДАМИ ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ.....	83
<b>Журавлев В.А., Савинский С.С., Пешков Д.С., Касаткина Е.Н.</b> ДЕТЕРМИНИРОВАННОЕ И ХАОТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ.....	88
<b>ПРИБОРЫ И УСТРОЙСТВА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕЖФАЗНЫХ ЯВЛЕНИЙ</b> <b>Ковнер Л.Г., Ширококов С.В.</b> СПОСОБ ГЕРМЕТИЗАЦИИ СТЫКОВ ВАКУУМНОЙ ЦЕЛЬНОМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ АРМАТУРЫ.....	103
<b>Ширококов С.В., Ковнер Л.Г., Трапезников В.А.</b> РЕНТГЕНОВСКАЯ ТРУБКА С ФОКУСИРОВКОЙ ИЗЛУЧЕНИЯ.....	107
<b>Романенко В.А., Романенко А.В., Трапезников В.А.</b> СИСТЕМА ПАРАЛЛЕЛЬНОЙ РЕГИСТРАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ДЛЯ ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.....	111
КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ О КОНФЕРЕНЦИЯХ И СИМПОЗИУМАХ.....	123
РЕФЕРАТЫ.....	124
УСЛОВИЯ ПРИЕМА СТАТЕЙ.....	128

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

*Редколлегия журнала "Химическая физика и мезоскопия" сообщает, что в томе 2, номерах 1 и 2 публикуются статьи, которые представлены на международный семинар "Синергетика физических и химических систем" и выражает признательность всем участникам семинара и авторам статей, приславшим свои работы.*

*Данный номер посвящен работам исследователей Челябинска и Ижевска. Эти работы выполнены в Южно-Уральском государственном университете, Удмуртском государственном университете, Физико-техническом институте УрО РАН, Ижевском государственном техническом университете, Научно-образовательном центре химической физики и мезоскопии УдНЦ УрО РАН.*

*В номере с прискорбием извещаем о кончине одного из членов редколлегии, чл.-корр. РАН Юрия Степановича Клячкина. Светлая память о нем останется в наших сердцах.*

*Редколлегия журнала отмечает, что без финансовой поддержки Центра "Интеграция" осуществление этого выпуска было бы едва ли возможным.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ВО ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ

С.Г. ШУКЛИН, В.И. КОДОЛОВ, А.П. КУЗНЕЦОВ

Вузовско-академический отдел физико-химии и механики полимеров УдНЦ УрО  
РАН, Ижевск, Россия

---

**АННОТАЦИЯ.** Статья посвящена исследованию влияния полимерных вспучивающихся композиций на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 на теплоемкость, изменения химического строения граничных поверхностей и горючесть по типу UL-94. Зависимости теплоемкости от температуры имеют ярко выраженных два экстремума, которые могут быть объяснены физико-химическими процессами, протекающими в процессе образования пенококса. Используемые модифицируемые добавки влияют на смещение экстремумов, прочность стенок пор пенококса и взаимодействие их с деструктурирующей полимерной матрицей. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выявлено, что при нагреве образца до температуры 260<sup>0</sup>С отмечается выход на поверхность образца фосфорсодержащих веществ, а также перераспределение интенсивности линии азота. Во внутренних слоях образца при росте температуры выявлено уменьшение относительного количества C-OR группировок. Определение горючести предложенных композиций по типу UL-94 показали, что все они классифицируются по группе V-0.

---

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из эффективных способов повышения пожаробезопасности изделий или конструкций из полимерных материалов является использование вспучивающихся покрытий. В этом случае температуропроводность защищаемого материала при кратности вспенивания 4-5 уменьшается в десятки раз. Это создает условия эффективной огнезащиты.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Одним из примеров получения вспучивающихся покрытий и исследования физико-химических процессов в них при пиролизе и горении является изучение покрытий на основе эпоксидных композиций. В качестве объектов исследования выбраны композиции на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, модифицированной полифосфатом аммония (ПФА), продуктом дегидрополиконденсации фенантрена, содержащего хром (ФА-Cr), боратом кальция и оксидом марганца (MnO<sub>2</sub>). Эпоксидиановая смола отверждалась полиэтиленполиамином.

Подготовка вспучивающихся композиций заключалась в приготовлении смеси компонентов в описанных ниже соотношениях.

Таблица 1. Разработанные составы композиций

Компоненты	Состав композиций, масс. ч.				
	1	2	3	4	5
ЭД-20	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
ПФА	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
ФА(Сг)	0,4	0,4			
Борат (Са)	0,4		0,4	0,4	
MnO <sub>2</sub>			0,4		
ПЭПА	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Смешение компонентов вели при нормальных условиях следующим образом. В сосуд, содержащий отмеренное количество эпоксидной смолы без отвердителя, вводили последовательно навески порошкообразных компонентов и тщательно перемешивали, после каждого добавленного компонента. После перемешивания в течении 1,5-2,0 мин. в сосуд добавляли навеску отвердителя, после чего вели перемешивание еще в течении 1,5-2,0 мин. Готовую систему, жизнеспособность которой составляла 1,5-2,0 час., предохраняли от воздействия влаги и хранили до использования не более 30 мин.

Исследование теплофизических свойств материалов проводили с помощью стандартного калориметра ИТ-С-400. Образцы для исследований получались заливкой композиций в цилиндры соответствующих размеров. Горючесть определяли по вертикальному распространению пламени по типу UL-94.

Изменение в химическом строении поверхности и объёма вспучивающихся систем при пиролизе проводили с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре ЭС-2401. Образцы пиролизовались в пиролизной установке, согласно следующей методике. Образец помещали в молибденовую кювету и затем вводили в трубчатую кварцевую печь. Температура пиролиза задавалась электронным блоком управления с обратной связью. Точность поддержания температуры составляет 2%. Образцы пиролизовались ступенчато в атмосфере азота, очищенного от микроколичеств кислорода. Температуры пиролиза выбирались по данным ДТА и ТГ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Испытание композиций, изготовленных по рецептуре приведённой в табл.1 на основе эпоксидной смолы ЭД-20 показали, что все композиции после поджигания перестают гореть через 5с. и не дают натеков из воспламеняемых частиц, при этом образуется обильный пенококс. Определение горючести вспучивающихся композиций по типу UL-94 показали, что они все классифицируются по группе V-0.

Изучая температурную зависимость теплоёмкости вспучивающихся композиций можно

увидеть, что при повышении температуры теплоёмкость увеличивается и достигает максимального значения при  $t=150^{\circ}\text{C}$ ; при  $t = 250^{\circ}\text{C}$  значения теплоёмкости начинают снова расти и при  $t=300^{\circ}\text{C}$  достигает своего 2-го экстремума.

Для композиции 4 максимальное значение теплоёмкости появляется при  $t=200^{\circ}\text{C}$ , после чего при  $t=250^{\circ}\text{C}$  происходит падение численного значения теплоёмкости и при дальнейшем повышении температуры до  $300^{\circ}\text{C}$  появляется 2-ой экстремум и после  $300^{\circ}\text{C}$  теплоёмкость уменьшается. Если сравнить композиции по данным падения теплоёмкости, то наименьшей она будет у композиции 4. Это можно, по-видимому, объяснить наличием бората кальция, который выходит на поверхность при повышенных температурах и упрочняет поверхностный коксовый слой за счёт образования стеклоподобного поверхностного слоя.

Все графики температурных зависимостей имеют два экстремума, наличие экстремумов может быть объяснено физико-химическими процессами протекающих в процессе образования пенококса, выделение  $\text{H}_2\text{O}$  и частично  $\text{NH}_3$  мы наблюдали на первом экстремуме и выделение  $\text{NH}_3$  и частично  $\text{H}_2\text{O}$  при появлении 2-го экстремума. На смещение экстремумов влияет ПФА, ФА(Сг), борат Са,  $\text{MnO}_2$ . По-видимому, эти добавки влияют также на прочность стенок пор пенококса и на взаимодействие с деструктурирующей полимерной матрицей.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследованы поверхностные и объёмные слои как самой эпоксидной смолы, так и остатков пиролиза. Температуры пиролиза выбирались по деривотограммам и соответствуют характеристическим температурам деструкции. Пиролиз проводился методом теплового удара в атмосфере азота.

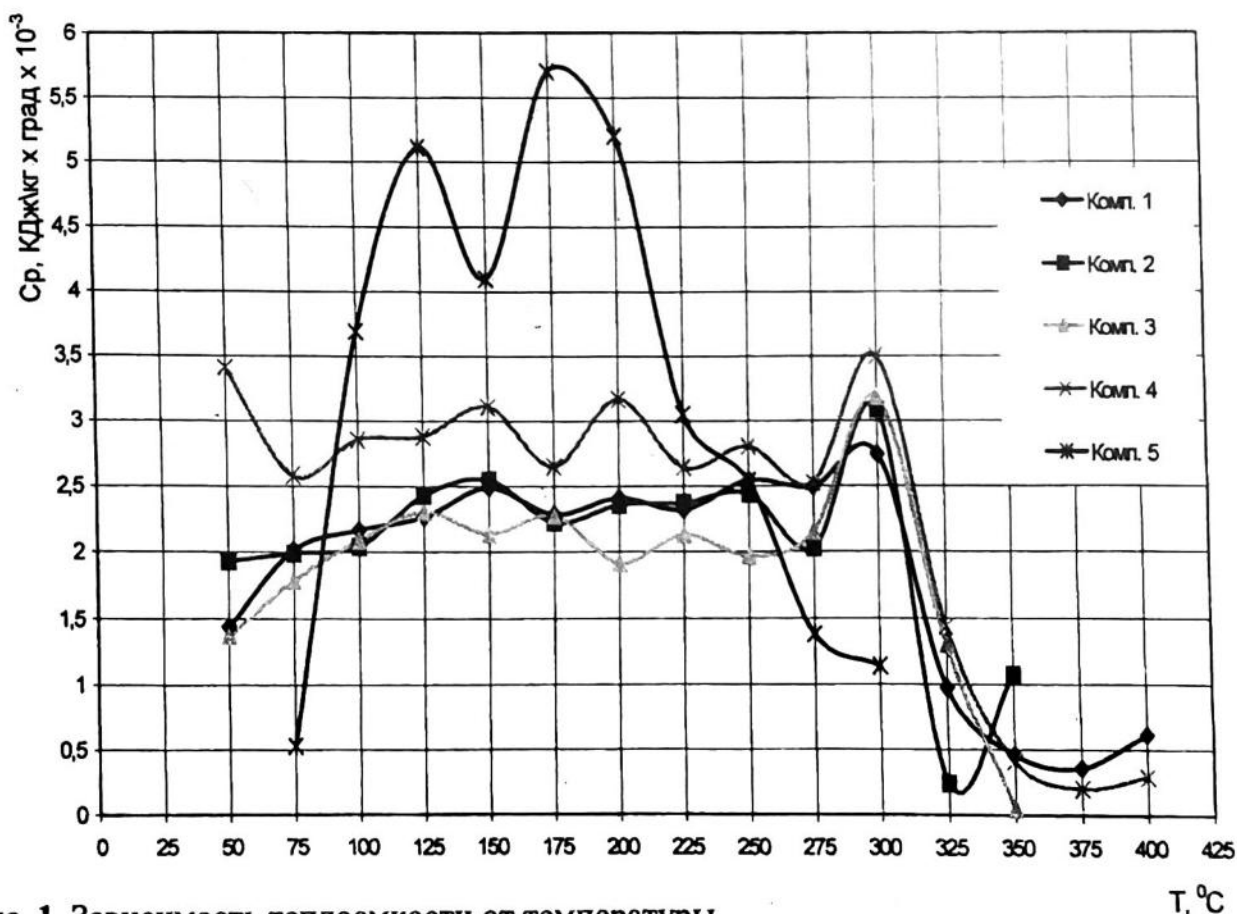


Рис. 1. Зависимость теплоемкости от температуры

Таблица 2. Распределение азота и фосфора по граничным поверхностям материала на основе комп.5 при пиролизе

Вид образца Температура °С	N1s			P2p		
	Есв, эВ	I, %	C, ат %	Есв, эВ	I, %	C, ат%
T=20°С поверхность	398,9	32	3,4	134,1	100	0,3
	400,5	45				
	402,4	16				
	403,9	8				
T=20 поверхность скола	399,8	44	4,5	133,3	100	1,6
	401,8	30				
	403,8	26				
T=150 поверхность	400,7	55	3,8	134,4	100	1,3
	401,9	45				
T=150 поверхность скола	400	56	4,5	134,3	100	1,8
	401,8	44				
T=260 поверхность	400,7	39	8,3	134,6	100	9,2
	402,1	61				
T=260 поверхность скола	401,3	46	4,8	134,7	100	2,5
	402,1	54				
T=300 поверхность	400,5	53	5,8	134,4	100	5,0
	402,4	47				
T=300 поверхность скола	401,7	56	7,2	134,5	100	8,1
	403,4	44				



Таблица 3. Распределение углерода и кислорода по граничным поверхностям материала на основе комп.5 при пиролизе

Вид образца	C1s			O1s		
	Есв, эВ	I, %	C, ат %	Есв, эВ	I, %	C, ат %
Т=20°C поверхность	285	56	83	533,6	100	12,6
	286,5	34				
	288	10				
Т=20°C поверхность скола	285	54	77,6	533,6	100	16,3
	286,5	35				
	288	11				
Т=150°C поверхность	285	65	74	533,2	100	19,6
	286,5	29				
	288	6				
Т=150°C поверхность скола	285	55	69,3	533,4	100	22
	286,5	36				
	288	9				
Т=260°C поверхность	285	56	56,1	532,8	39	26,5
	286	27		533,7	61	
	288	17				
Т=260°C поверхность скола	285	48	79,2	533,7	100	13,5
	286,5	31				
	288	16				
	290	5				
Т=300°C поверхность	285	64	73,5	531,9	33	15,7
	286,5	30				
	288	6				
Т=300°C поверхность скола	283,7	12	60,3	531,3	38	24,4
	285	40		233,3	62	
	286,5	31				
	289,4	4				

Для исходной смолы отличий в энергиях связи элементов в объёмных и поверхностных слоях не наблюдается, углерод представлен на спектрах линиями с энергией связи 285,0; 286,5; 288 эВ соответствующих структурным фрагментам эпоксидной смолы  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ;  $\text{C-OR}$ ;  $\text{-O-C-O}$ . В спектре азота отмечены две линии 400,0-400,2 (азот в ПЭПА) и 402,1 эВ (азот в ПФА). С точки зрения аддитивной схемы химических сдвигов, энергия связи азота в ПФА не должна иметь такого большого значения. По-видимому, в ПФА происходит перераспределение электронной плотности с азота через кислород на фосфор за счет его окисления, что приводит к образованию протонированной формы азота  $\text{RNH}_3^+$ . Принадлежность этой линии азота к ПФА подтверждается тем, что обнаруживается она в объёмных слоях эпоксидной смолы вместе с фосфором, имеющим энергию связи 134,5-134,6 эВ ( $\text{P-O}^+\text{NH}_3\text{R}$ ), характерную для фосфора с максимальной степенью окисления. В объёме исходного образца и повышенное содержание кислорода по сравнению с поверхностью за счет наличия ПФА.

При нагреве образца до температуры начала пиролиза (260°C) отмечается выход на поверхность образца фосфорсодержащих веществ, необходимо отметить, что температура начала разложения ПФА составляет 190°C, при этом, как указывает ряд авторов [2], образуется аммиак и полифосфорные кислоты, судя же по тому, что линия азота с энергией 402,1 эВ сохраняется в спектрах вплоть до температуры 300°C, реакция разложения имеет более сложный характер, возможно полное деаминирование ПФА, а следовательно, и его полное разложение в составе полимера затруднено благодаря высокой плотности полимера и продуктов его деструкции вплоть до высоких температур. Полученные данные подтверждаются при определении температурной зависимости теплоёмкости для теплоизолирующего слоя.

Выход фосфорсодержащих продуктов сопровождается увеличением концентрации фосфора на поверхности, а также перераспределением интенсивности линии азота за счёт увеличения более высокоэнергетической линии. При этом отмечается уменьшение относительного количества  $\text{C-OR}$  группировок при росте температуры в объёмных слоях, в объёмных слоях образуются и карбоксильные группы.

Интенсивность образования жидких продуктов пиролиза начинается при температуре 300°C (температура начала пиролиза), о чём свидетельствует резкое увеличение линии группировок  $\text{SH - SH}$ . Эти продукты накапливаются на поверхности образцов, маскируя все остальные фрагменты пиролиза, поэтому коксообразование можно зафиксировать при этой температуре лишь в объёмных слоях образца (12% от общего содержания углерода) по-видимому, взаимодействие ПФА с полимером продолжается и при этой температуре т.к. интенсивность линии азота с энергией связи 402,1 эВ уменьшается наряду с уменьшением энергии связи фосфора.

Таким образом, созданы и исследованы фосфоразот- и фосфорборсодержащие огнезащитные покрытия, имеющие в своем составе углеродметаллсодержащие тубулены, которые образуют при воздействии на них огня прочные пенококсы, имеющие высокие термозащитные свойства.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Шуклин С.Г., Кодолов В.И., Ларионов К.И., Тюрин С.А. Физико-химические процессы в модифицировании двухслойных огне теплозащитных наполненных эпоксиполимерах при воздействии на них огневых источников //Физика горения и взрыва, 1995. №2. С.73-80.
  2. Баранова В.А. и др. Фосфорсодержащие антипирены. М.: НИТЭХИМ, 1978.
- 

**SUMMARY.** This paper is dedicated to the research of the influence of polymer intumescent compositions based on epoxy resin ED-20 on heat capacity, change of chemical composition of boundary surfaces and combustibility in accordance with UL-94 type.

The dependences of heat capacity on temperature have two vivid extremums which can be explained by physico-chemical processes proceeding during foamcoke formation. Modified additives used influence the displacement of the extremums, the strength of the walls of foamcoke pores, and their interaction with destructing polymer matrix. The method of X-ray photoelectron spectroscopy shows that when the sample is heated up to 260°C the yield of phosphorus-containing substances on the sample surface and the intensity redistribution of nitrogen line are registered. In the sample inner layers when the temperature is increased, the relative quantity of C-OR groups is decreased. The determination of the combustibility of the given compositions in accordance with UL-94 type shows that all of them are classified by V-O group.

---

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В РАБОЧИХ ТЕЛАХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

М.А.КОРЕПАНОВ, С.Н.ХРАМОВ

Ижевский государственный технический университет, Ижевск, Россия

E-mail: app@istu.udm.ru

---

**АННОТАЦИЯ.** Описана система уравнений и метод ее решения, позволяющие определять состав химически реагирующей газовой смеси с учетом скорости химических реакций и максимально возможного числа веществ. Приведены результаты численных исследований течений в соплах ракетных двигателей и в газодинамических трактах установок по термической переработке отходов.

---

### СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ:

$I$  - энтальпия, кДж/кг;

$K^p$  - константа равновесия химической реакции;

$K^-$  - константа скорости обратной химической реакции;

$K$  - число "кинетически" учитываемых веществ;

$l$  - число молекулярных компонентов газовой смеси;

$m$  - число атомарных компонентов газовой смеси;

$n$  - общее рассматриваемых химических реакций;

$p$  - давление, МПа;

$R$  - газовая постоянная, кДж/(кг К),  $R_0 = 8,31441$  кДж/(моль К);

$T$  - температура, К;

$V$  - объем, м<sup>3</sup>;

$U$  - внутренняя энергия, кДж/кг;

$a_{ij}$  - количество атомов  $i$ -го химического элемента в  $j$ -ом веществе;

$b_{iT}$  - количество атомов  $i$ -го химического элемента в топливе;

$q$  - общее количество компонентов смеси;

$\alpha$  - коэффициент избытка окислителя;

$\mu$  - молярная масса, кг/моль;

$\rho$  - плотность, кг/м<sup>3</sup>;

$\nu_{ij}, \nu_{ij}'$  - стехиометрические коэффициенты химических реакций;

$i, j, k, s$  - индексы.

Определение оптимальных условий работы энергетических установок, позволяющих оптимизировать режимы работы и минимизировать выбросы загрязняющих веществ, требует проведения большого количества как теоретических, так и экспериментальных исследований. На предварительном этапе проектирования энергетических установок для снижения капитальных затрат целесообразно использовать методы математического (имитационного) моделирования.

Процессы, происходящие в высокотемпературных химически реагирующих газовых смесях, могут быть описаны различными способами: "нульмерная" модель (пространственно однородный случай) и многомерная модель (пространственно неоднородный случай).

В работах российских и зарубежных ученых развито большое количество методов моделирования процессов в высокотемпературных рабочих телах энергетических установок, каждый из которых можно отнести к тому или иному случаю. Для упрощения описания процесса и его решения все эти методы используют какие-либо допущения, т.к. решение полной задачи (нестационарного трехмерного течения реагирующей смеси) сопряжено со значительными сложностями.

Основным недостатком большинства моделей является отсутствие данных о химическом составе газовой смеси, что особенно важно с точки зрения охраны окружающей среды. Для определения состава газовой смеси применяются два различных подхода: кинетический, использующий методы химической кинетики [1, 2, 3], и равновесный, основанный на концепции химического равновесия [4, 5]. Первый сложен с точки зрения описания системы химических реакций и дальнейшего численного решения, а второй не учитывает время, необходимое для протекания химических реакций.

Одним из возможных способов описания процессов в высокотемпературных реагирующих рабочих телах энергетических установок является модель реакторов, развитая в работах Алемасова В.Е. с сотрудниками [6]. В качестве базового элемента в этой модели используется нестационарный реактор идеального смешения (НРИС), представляющий собой переменный объем с реагирующим рабочим телом, с переменными во времени параметрами состояния, с изменяющимися во времени процессами тепло- и массообмена с окружающей средой и соседними реакторами, но при этом сохраняется свойство однородности параметров по объему реактора. Эти свойства позволяют моделировать процессы в энергетических устройствах при помощи системы НРИС, связанных друг с другом некоторыми массовыми и энергетическими связями.

Таким образом, процессы в НРИС можно разделить на три группы:

- 1) изменение состава и свойств рабочего тела за счет протекания химических реакций;
- 2) изменение состава и количества вещества в реакторе за счет массообмена с соседними реакторами или с окружающей средой:
  - в форме расходов (из-за перепада давлений);
  - в виде диффузии (из-за градиента концентраций);
- 3) теплообмен:
  - изменение внутренней энергии за счет массообмена;
  - изменение внутренней энергии за счет теплообмена со стенками реактора;
  - нестационарные тепловые процессы в стенках реактора.

## ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ РАБОЧЕГО ТЕЛА ЗА СЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Наиболее простым методом является описание процессов с точки зрения химического равновесия [4, 5]. При этом во внимание могут приниматься все возможные вещества, для которых есть данные об их термодинамических свойствах (энтальпии, энтропии, теплоемкости). Основным недостатком метода является то, что он не учитывает конечной скорости химических реакций.

Другим широко распространенным методом является описание процессов в реагирующих смесях с точки зрения формальной химической кинетики [1, 2, 3, 6]. В этом случае для нахождения состава реагирующей смеси в любой момент времени необходимо решать систему дифференциальных уравнений, обладающую "жесткостью" [6, 7]. При этом во внимание принимаются только те вещества, для которых есть данные по их термодинамическим свойствам и по протекающим с их участием химическим реакциям. Количество веществ, принимаемых в рассмотрение, в этом случае обычно существенно меньше, чем при равновесной модели.

Для устранения указанных сложностей можно использовать концепцию "стесненного равновесия", рассмотренную в работе [8]. На основании этой концепции было предложено ввести в метод расчета равновесного состава реагирующей смеси вместо уравнений диссоциации уравнения химической кинетики для определяющих веществ [9]. Это позволяет наложить на систему уравнений ограничения, определяемые конечным временем протекания химических реакций, при сохранении максимально возможного набора учитываемых веществ.

Для удобства численного решения все уравнения должны быть записаны в одинаковых переменных. В [6] отмечается, что состав химически реагирующей смеси целесообразно характеризовать относительными величинами: мольными  $r_i$  или весовыми долями  $g_i$ . При изменении параметров состояния  $p, V, T$  эти величины не изменяются, в отличие от используемых в уравнениях равновесной термодинамики парциальных давлений  $p_i$  и в уравнениях химической кинетики мольных концентраций  $C_i$ .

В [4, 6] предлагается при расчетах использовать в качестве неизвестных логарифмы искомых величин (мольных долей). Это позволяет, во-первых, линеаризовать уравнения закона действующих масс для равновесной термодинамики, а во-вторых - увеличивает устойчивость расчетов, т.к. исключает появление в процессе расчета отрицательных значений искомых величин, не имеющих физического смысла.

Учитывая то, что  $r_i = p_i / p$ , уравнения для определения равновесного состава газовой смеси [4, 5] подстановкой  $\ln p_i = \ln(p \cdot r_i) = \ln p + \ln r_i$  могут быть преобразованы к следующему виду:

- уравнение диссоциации:

$$\ln r_j - \sum_{i=1}^m a_{ij} \cdot \ln r_i + \ln K_j^P + \left(1 - \sum_{i=1}^m a_{ij}\right) \cdot \ln p = 0, \quad j = 1, 2, \dots, l - K; \quad (1)$$

- уравнение сохранения вещества:

$$\ln \left( \sum_{j=1}^q a_{ij} \cdot r_j \right) - \ln M_T - \ln b_{iT} + \ln p = 0, \quad i = 1, 2, \dots, m; \quad (2)$$

- уравнение закона Дальтона заменяется уравнением нормировки:

$$\ln \left( \sum_{i=1}^q r_i \right) = 0. \quad (3)$$

Уравнения химической кинетики также необходимо преобразовать так, чтобы они использовали те же переменные - мольные доли и логарифмы мольных долей вместо мольных концентраций:

$$\frac{dr_k}{dt} = \left( \frac{k_c p}{R_0 T} \right)^{-1} \sum_{j=1}^n (v_{kj}' - v_{kj}) \cdot K_j^-(T) \cdot \left( \frac{k_c p}{R_0 T} \right)^{M^-} \cdot \left[ K_j^p \cdot p^{M^+ - M^-} \cdot \exp \left( \sum_{i=1}^q v_{ij} \ln r_i \right) - \exp \left( \sum_{i=1}^q v_{ij}' \ln r_i \right) \right], \quad k = 1, 2, \dots, K, \quad (4)$$

где  $M^+ = \sum_{i=1}^q v_{ij}$  - число молекул, участвующих в прямой реакции;

$M^- = \sum_{i=1}^q v_{ij}'$  - число молекул, участвующих в обратной реакции;

$n$  - общее число рассматриваемых химических реакций.

При записи уравнения кинетики химические реакции были представлены в следующем обобщенном виде:

$$\sum_{i=1}^q v_{ij} \cdot M_i = \sum_{i=1}^q v_{ij}' \cdot M_i,$$

где  $M_i$  - молекула  $i$ -го вещества;

$j$  - номер химической реакции.

Решение системы уравнений (1 - 4) целесообразно вести относительно логарифмов мольных долей  $\ln r_i$ . Для удобства записи уравнений необходимо ввести переменную  $\gamma_i = \ln r_i$ , дифференциал которой равен  $d\gamma_i = (1/r_i) \cdot dr_i$ . Уравнения (1 - 4) после замены переменной будут выглядеть следующим образом:

- уравнение диссоциации

$$\gamma_j - \sum_{i=1}^m a_{ij} \cdot \gamma_i + \ln K_j^p + \left( 1 - \sum_{i=1}^m a_{ij} \right) \cdot \ln p = 0, \quad j = 1, 2, \dots, l - K; \quad (5)$$

- уравнение сохранения вещества

$$\ln \left( \sum_{j=1}^q a_{ij} \cdot \exp(\gamma_j) \right) - \ln M_T - \ln b_{iT} + \ln p = 0, \quad i = 1, 2, \dots, m; \quad (6)$$

- уравнение нормировки

$$\ln \left( \sum_{i=1}^q \exp(\gamma_i) \right) = 0; \quad (7)$$

- уравнение химической кинетики

$$\frac{d\gamma_k}{dt} = \sum_{j=1}^n (v_{kj}^- - v_{kj}^+) \cdot K_j^-(T) \cdot \exp \left( \sum_{i=1}^q v_{kj}^- \cdot \gamma_i - \gamma_i \right) \cdot \left( \frac{k_c p}{R_0 T} \right)^{M^- - 1} \cdot \left[ \exp \left( \ln K_j^+ + (M^+ - M^-) \cdot \ln p + \sum_{i=1}^q v_{ij}^+ \cdot \gamma_i - \sum_{i=1}^q v_{ij}^- \cdot \gamma_i \right) - 1 \right], \quad k = 1, 2, \dots, K \quad (8)$$

Выражение в прямоугольных скобках в формуле (8) представляет собой отклонение от состояния равновесия, а множитель перед скобками - величину, обратную времени релаксации по химическим реакциям.

Изменение состава и количества вещества, а также изменение внутренней энергии в НРИС описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений [5, 6].

Для замыкания системы уравнений, описывающих процессы в НРИС, ее необходимо дополнить уравнением состояния

$$p = \rho \cdot R \cdot T \quad (9)$$

и зависимостью внутренней энергии газовой смеси от температуры

$$U = f(T, r_1, r_2, \dots, r_q). \quad (10)$$

Полученная система уравнений, описывающая процессы в НРИС, состоит из нескольких групп разнородных уравнений: обыкновенных дифференциальных, нелинейных алгебраических и дифференциальных уравнений в частных производных. Решение данной системы уравнений сопряжено с рядом математических трудностей. Как указывается в [6], для упрощения решения задачи ее необходимо разделить на части, решение каждой из которых вести своими способами.

## РЕШЕНИЕ СИСТЕМЫ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ РЕАГИРУЮЩЕЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

Система уравнений для определения состава высокотемпературной реагирующей газовой смеси при  $p, T = const$  состоит из уравнений (5 - 8). При этом уравнение кинетики (8) является дифференциальным уравнением и описывает неравновесный релаксационный процесс. В [1] отмечается, что подобные уравнения вблизи равновесия являются, как правило, уравнениями с малым параметром при старшей производной, что существенно усложняет их численное интегрирование. В [1, 7] отмечается также, что для кинетических систем такого типа характерно наличие быстро и медленно меняющихся переменных. Для системы диф-



ференциальных уравнений, описывающих поведение как быстрой, так и медленной подсистемы, в [7] вводится понятие "жесткости".

В [1, 6, 7] отмечается, что для численного интегрирования систем уравнений химической кинетики лучше всего подходят методы, основанные на использовании неявных разностных схем. В [1, 6] для решения уравнения вида:

$$\frac{dy_i}{dt} = f(x, y_1, y_2, \dots, y_q) \quad (11)$$

предлагается использовать следующую конечно-разностную схему:

$$y_{n+1} - y_n - h \cdot [\sigma \cdot f(x_n, y_n) + (1 - \sigma) \cdot f(x_{n+1}, y_{n+1})] = 0, \quad (12)$$

где  $n$  - номер шага по времени;

$h$  - шаг по времени;

$\sigma$  - параметр неявной схемы, в [1, 6] рекомендуется  $\sigma = 0,4$ .

При записи кинетических уравнений (8) в виде (12) для решения системы уравнений определения состава реагирующей газовой смеси можно использовать метод Ньютона, при использовании которого исходная система нелинейных уравнений относительно  $\gamma_i$  сводится к системе линейных уравнений относительно поправок  $\Delta\gamma_i$ .

Для увеличения эффективности метода Ньютона в [6, 7] рекомендуется аналитическое вычисление частных производных. Линеаризованные относительно  $\Delta\gamma_i$  уравнения диссоциации (5), сохранения вещества (6) и нормировки (7) примут следующий вид:

уравнение диссоциации:

$$\Delta\gamma_j - \sum_{i=1}^m a_{ij} \cdot \Delta\gamma_i = -\delta_j, \quad j = 1, 2, \dots, l - K, \quad (13)$$

где

$$\delta_j = \gamma_j - \sum_{i=1}^m a_{ij} \cdot \gamma_i + \ln K_j^P + \left(1 - \sum_{i=1}^m a_{ij}\right) \cdot \ln p;$$

уравнение сохранения вещества:

$$\sum_{j=1}^q a_{ij} \cdot \Delta\gamma_j \cdot \exp(\gamma_j) - B_i \cdot \Delta \ln M_T = -\delta_i \cdot B_i, \quad i = 1, 2, \dots, m, \quad (14)$$

где

$$B_i = \sum_{j=1}^q a_{ij} \cdot \exp(\gamma_j),$$

$$\delta_i = \ln B_i - \ln M_T - \ln b_{iT} + \ln p;$$

уравнение нормировки:

$$\sum_{i=1}^q \exp(\gamma_i) \cdot \Delta\gamma_i = -\delta_r \cdot \sum_{i=1}^q \exp(\gamma_i), \quad (15)$$

где

$$\delta_r = \ln \left( \sum_{i=1}^q \exp(\gamma_i) \right).$$

Уравнения химической кинетики в линеаризованной форме записываются в виде

$$\sum_{k=1}^q \left( \frac{\partial f_i}{\partial \gamma_k} \right) \cdot \Delta\gamma_k = -\delta_{Ki}, \quad i = 1, 2, \dots, K, \quad (16)$$

где  $\delta_{Ki} = y_{n+1} - y_n - h \cdot [\sigma \cdot f(x_n, y_n) + (1 - \sigma) \cdot f(x_{n+1}, y_{n+1})]$ .

Выражения для частных производных  $\partial f_i / \partial \gamma_k$  уравнений химической кинетики, записанных в форме (12), имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_i}{\partial \gamma_k} = & \delta_i^k - h \cdot (1 - \sigma) \cdot \sum_{j=1}^n (v_{kj}' - v_{kj}) \cdot K_j^-(T) \cdot \exp \left( \sum_{s=1}^q v_{sj}' \cdot \gamma_s - \gamma_i \right) \cdot \\ & \cdot \left( \frac{k_c p}{R_0 T} \right)^{M^- - 1} \cdot \left\{ (v_{ij} - \delta_i^k) \cdot \exp \left[ \ln K_j^P + (M^+ - M^-) \cdot \ln p + \right. \right. \\ & \left. \left. + \sum_{s=1}^q v_{sj} \cdot \gamma_s - \sum_{s=1}^q v_{sj}' \cdot \gamma_s \right] - (v_{ij}' - \delta_i^k) \right\}, \quad i = 1, 2, \dots, K; \quad k = 1, 2, \dots, q, \quad (17) \end{aligned}$$

здесь  $\delta_i^k$  - символ Кронекера,

$$\delta_i^k = \begin{cases} 1, & i = k, \\ 0, & i \neq k. \end{cases}$$

Для удобства решения системы линеаризованных уравнений (13 - 16) матрица коэффициентов при поправках (рис. 1) структурирована по аналогии с [4, 5] следующим образом: столбцы:

- 1) поправки, относящиеся к молекулярным продуктам, учитываемым по уравнениям диссоциации;
- 2) поправки, относящиеся к атомарным продуктам;
- 3) поправки, относящиеся к молекулярным продуктам, учитываемым по уравнениям химической кинетики;
- 4) поправка к числу  $M_T$ ;

строки:

- 1) уравнения диссоциации в той же последовательности, что и молекулярные продукты в столбцах;

	<b>1</b>		<b>2</b>		<b>3</b>		<b>4</b>					
<b>1</b> {	1	0	..	0	$-a_{11}$	..	$-a_{m1}$	0	..	0	0	$\delta_1$
	0	1	..	0	$-a_{12}$	..	$-a_{m2}$	0	..	0	0	$\delta_2$
	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
	0	0	..	1	$-a_{1l-K}$	..	$-a_{ml-K}$	0	..	0	0	$\delta_{l-K}$
<b>2</b> {	$a_{11}r_1$	$a_{12}r_2$	..	$a_{1l-K}r_{l-K}$	$r_{A1}$	..	0	$a_{11}r_1$	..	$a_{1K}r_K$	$-B_1$	$-\delta_{A1}B_1$
	$a_{21}r_1$	$a_{22}r_2$	..	$a_{2l-K}r_{l-K}$	0	..	0	$a_{21}r_1$	..	$a_{2K}r_K$	$-B_2$	$-\delta_{A2}B_2$
	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
	$a_{m1}r_1$	$a_{m2}r_2$	..	$a_{ml-K}r_{l-K}$	0	..	$r_{Am}$	$a_{m1}r_1$	..	$a_{mK}r_K$	$-B_m$	$-\delta_{Am}B_m$
<b>3</b> {	$\frac{\partial f_1}{\partial \gamma_1}$	$\frac{\partial f_1}{\partial \gamma_2}$	..	$\frac{\partial f_1}{\partial \gamma_{l-K}}$	$\frac{\partial f_1}{\partial \gamma_{A1}}$	..	$\frac{\partial f_1}{\partial \gamma_{Am}}$	$\frac{\partial f_1}{\partial \gamma_1}$	..	$\frac{\partial f_1}{\partial \gamma_K}$	0	$\delta_{K1}$
	$\frac{\partial f_K}{\partial \gamma_1}$	$\frac{\partial f_K}{\partial \gamma_2}$	..	$\frac{\partial f_K}{\partial \gamma_{l-K}}$	$\frac{\partial f_K}{\partial \gamma_{A1}}$	..	$\frac{\partial f_K}{\partial \gamma_{Am}}$	$\frac{\partial f_K}{\partial \gamma_1}$	..	$\frac{\partial f_K}{\partial \gamma_K}$	0	$\delta_{KK}$
	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
	$r_1$	$r_2$	..	$r_{l-K}$	$r_{A1}$	..	$r_{Am}$	$r_1$	..	$r_K$	0	$-\delta_r r'$

Рис. 1. Матрица коэффициентов системы линейных уравнений

2) уравнения сохранения вещества в той же последовательности, что и атомарные продукты в столбцах;

3) уравнения химической кинетики в той же последовательности, что и молекулярные продукты в столбцах;

4) уравнение нормировки.

Структура матрицы позволяет исключить из рассмотрения поправки, относящиеся к молекулярным веществам, учитываемым через уравнения диссоциации. Это позволяет уменьшить порядок системы уравнений и значительно сократить время нахождения неизвестных.

Уточнение приближенных значений неизвестных  $\gamma_i$  производится по формуле

$$\gamma_i^{(n)} = \gamma_i^{(n-1)} + \Delta\gamma_i^{(n)},$$

до получения заданной точности.

Температура газовой смеси определяется из уравнения (10) по методике, описанной в [1, 4, 5].

Дифференциальные уравнения баланса массы и энергии в НРИС и уравнение нестационарной теплопроводности решаются стандартными методами.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ТЕЧЕНИЙ В СОПЛАХ

При рассмотрении неравновесного течения по соплу большое внимание уделяется определению потерь удельного импульса на химическую неравновесность  $\xi_H$ . В [4] приведены

результаты расчетов по определению  $\xi_H$  для широкого класса топлив и различных условий. В литературе [1, 5, 6] обращается также внимание на существенное отклонение состава продуктов сгорания при неравновесном течении от равновесного. Для проведения расчетов было выбрано топливо на основе  $N_2O_4 + H_2N-N(CH_3)_2$ , т.к. в этом случае имеется возможность сравнения результатов не только по потерям удельного импульса, но и по составу продуктов сгорания [1, 6].

Для определения удельного импульса необходимо достаточно точно определять концентрации веществ, оказывающих существенное влияние на интегральные характеристики смеси [1]. Как правило, это вещества, содержащиеся в газовой смеси в наибольшем количестве. В широком диапазоне изменений коэффициента избытка окислителя  $\alpha$  эти вещества различны. При проведении расчетов в качестве "кинетически" учитываемых принимались следующие вещества:

- $H_2, CO, H_2O, N_2$  при  $\alpha < 0,8$ ;
- $CO_2, H_2O, N_2$  при  $0,8 \leq \alpha \leq 1,2$ ;
- $O_2, CO_2, H_2O, N_2$  при  $\alpha > 1,2$ .

В [1] отмечается, что  $\alpha$  оказывает значительное влияние на величину  $\xi_H$ . На рис.2 показаны зависимости  $\xi_H = f(\alpha)$  для сопла с диаметром критического сечения 50 мм при различной степени расширения потока в сравнении с аналогичными данными из [4]. На графиках точками показаны данные из [4], а сплошными линиями - результаты численных исследований. Характерной особенностью является наличие максимума потерь вблизи стехиометрического значения  $\alpha = 1$ , что объясняется [1, 6] существенной диссоциацией

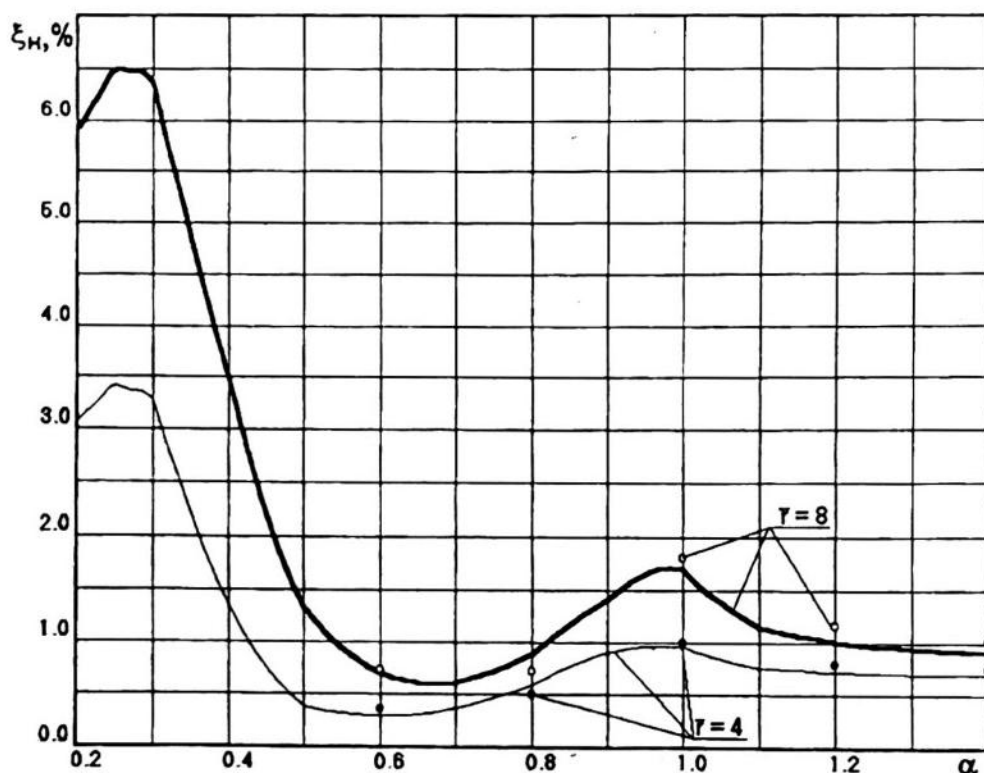


Рис.2. Зависимость  $\xi_H = f(\alpha)$

продуктов сгорания в области высоких температур. В области низких температур, при  $\alpha \leq 0,5$ , течение практически заморожено, что приводит к резкому возрастанию потерь удельного импульса на неравновесность. Некоторое уменьшение потерь импульса при  $\alpha \leq 0,3$  можно объяснить образованием конденсата и выделением при этом значительного количества тепловой энергии.

При определении состава продуктов сгорания обращается внимание [1, 4, 5] на существенное отличие его от равновесных значений. С точки зрения образования токсичных веществ наиболее интересным является отклонение состава продуктов сгорания на срезе сопла от равновесных значений, особенно для таких веществ, как оксиды азота NO и углерода CO. На рис.3 для сравнения результатов расчетов равновесного и неравновесного течения приведены графики мольных долей NO и CO.

В [1] отмечается, что при фиксированном  $\alpha$  мольные доли веществ  $H_2$ , CO,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  изменяются лишь на 5 - 10% при варьировании давления  $p_K$  в камере сгорания, диаметра критического сечения  $d_{kr}$  и относительного радиуса сопла  $r / r_{kr}$  в широких пределах:  $2,5 \text{ МПа} < p_K < 25 \text{ МПа}$ ,  $25 \text{ мм} < d_{kr} < 250 \text{ мм}$ ,  $1 < r / r_{kr} < 15$ . На рис.4 приведена "универсальная" зависимость мольных долей  $H_2$ , CO,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  для продуктов сгорания топлива  $N_2O_4 + H_2N-N(CH_3)_2$ . На рис.5 показаны аналогичные зависимости, полученные при  $p_K = 15 \text{ МПа}$ ,  $d_{kr} = 50 \text{ мм}$ .

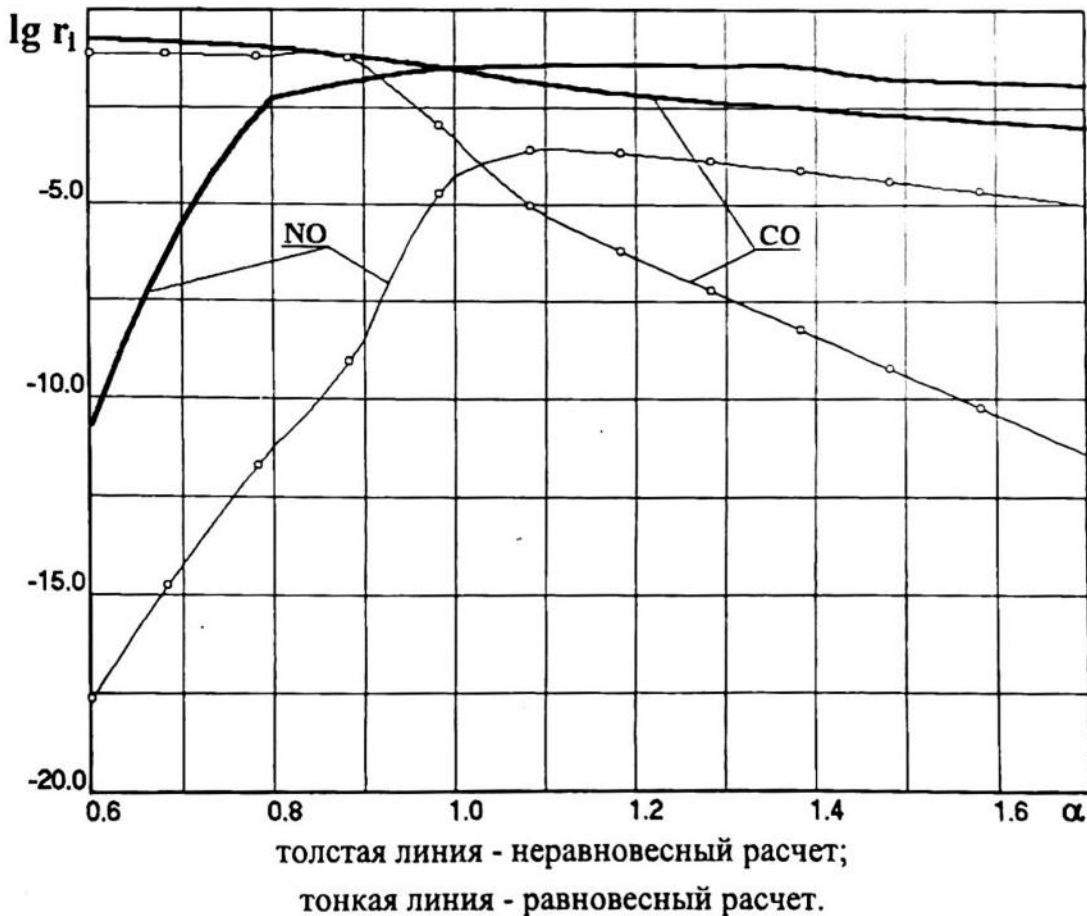


Рис.3. Концентрации токсичных веществ в зависимости от  $\alpha$

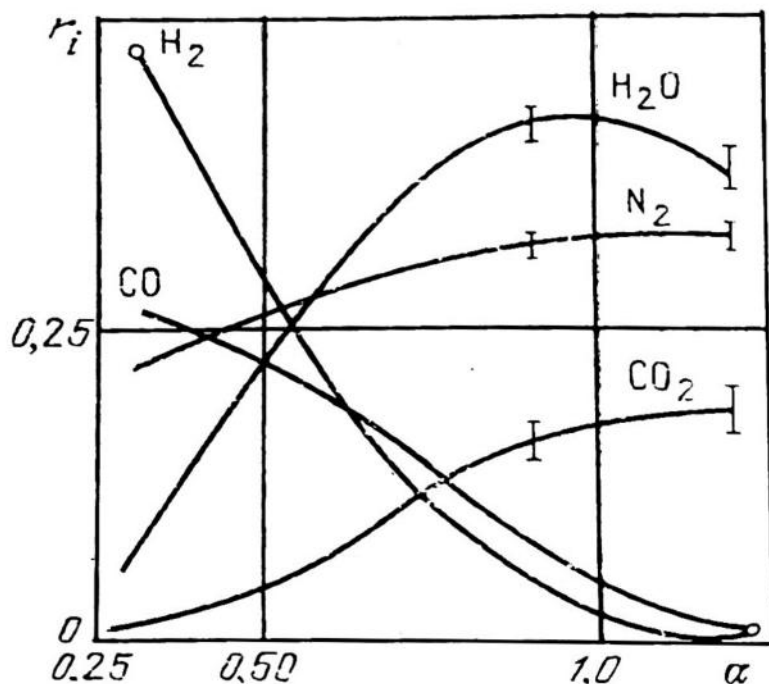
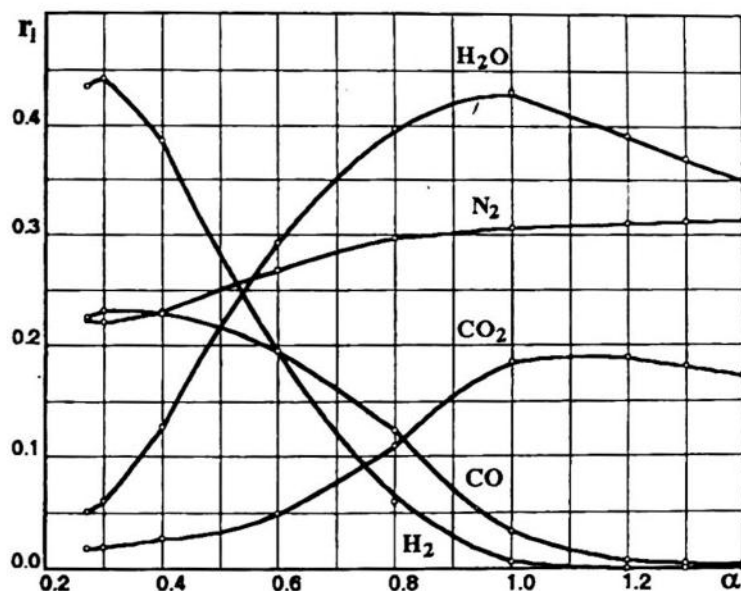


Рис.4. "Универсальные" зависимости мольных долей от  $\alpha$



$r / r_{kr} = 4$  - сплошная линия;

$r / r_{kr} = 8$  - точки.

Рис.5. Мольные доли основных компонентов смеси от  $\alpha$

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ СЖИГАНИИ ГОРЮЧИХ ГАЗООБРАЗНЫХ ОТХОДОВ

При сжигании горючих газообразных отходов в продуктах сгорания образуются токсичные вещества, основными из которых являются оксиды азота  $NO_x$  и монооксид углерода  $CO$ . Причины и механизм появления этих веществ различны. Для определения оптимальных условий работы установок для сжигания горючих отходов необходимо проведение как теоре-

тических, так и экспериментальных исследований.

В качестве примера рассмотрена установка для сжигания горючих газообразных отходов. Схема установки приведена на рис.6.

Выбор схемы и режимов работы установки обусловлен следующими рекомендациями [11]:

- для полного сгорания газа необходимо обеспечить  $\alpha > 1$ , т.к. в реальных условиях не удается обеспечить полного перемешивания;

- двухступенчатое сжигание позволяет снизить образование NO в первичной зоне за счет недостатка окислителя  $\alpha < 1$ , дожигание продуктов неполного сгорания (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) производится во вторичной зоне при добавлении окислителя до  $\alpha > 1$ ;

- впрыск воды в конце первичной зоны позволяет понизить температуру газовой смеси и снизить образование термической NO.

На рис.7 - 9 приведены результаты расчетов. Расход горючих газов принимался равным 50 г/с. В первом расчетном случае (кривая 1 на всех графиках) реализовано одноступенчатое сжигание горючих газов без добавления воды. Температура продуктов сгорания в этом случае очень высокая  $T=1800^{\circ}\text{C}$ , в результате чего при избытке окислителя ( $\alpha=1,1$ ) образуется значительное количество оксидов азота. При течении по трубе температура и концентрации компонентов газовой смеси изменяются незначительно из-за малого теплоотвода в стенку трубы.

Для снижения концентраций токсичных компонентов в выхлопных газах необходимо, в соответствии с вышеприведенными рекомендациями, обеспечить двухступенчатое сжигание с охлаждением газовой смеси в конце первой ступени за счет впрыска воды.

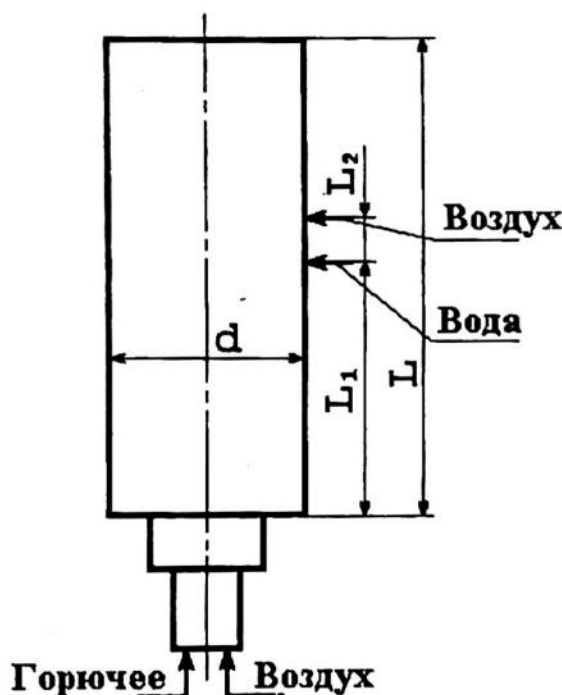


Рис. 6. Схема установки

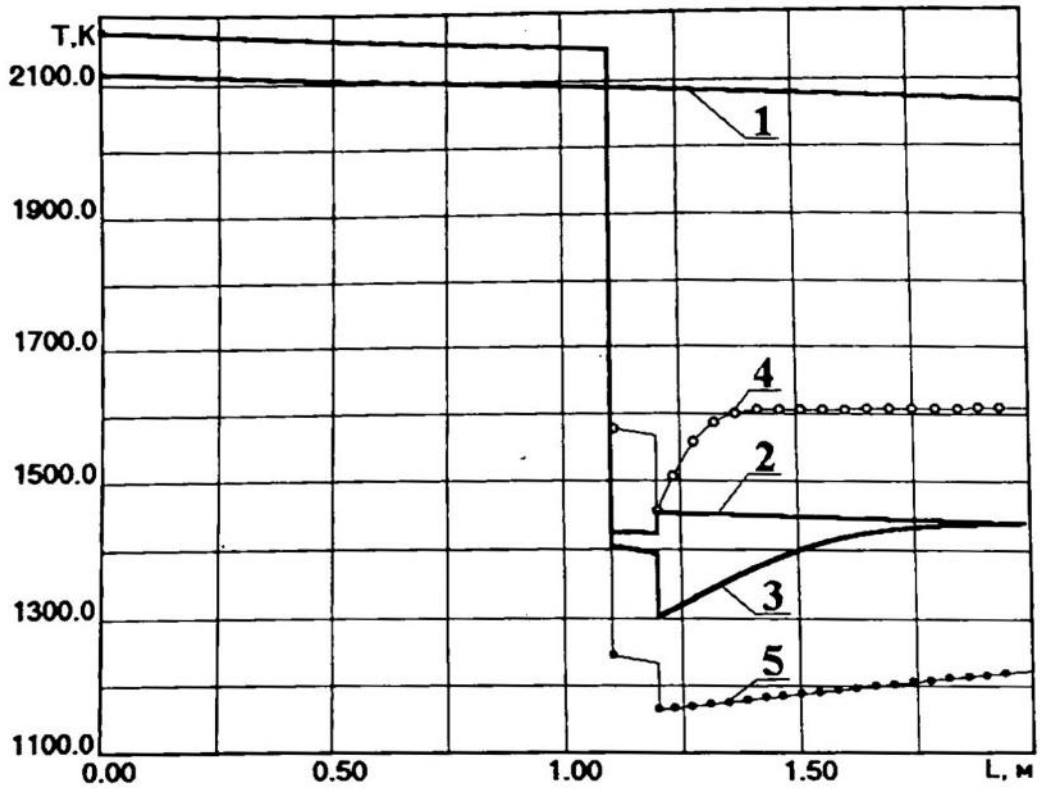


Рис.7. Температура газовой смеси по длине дожигателя

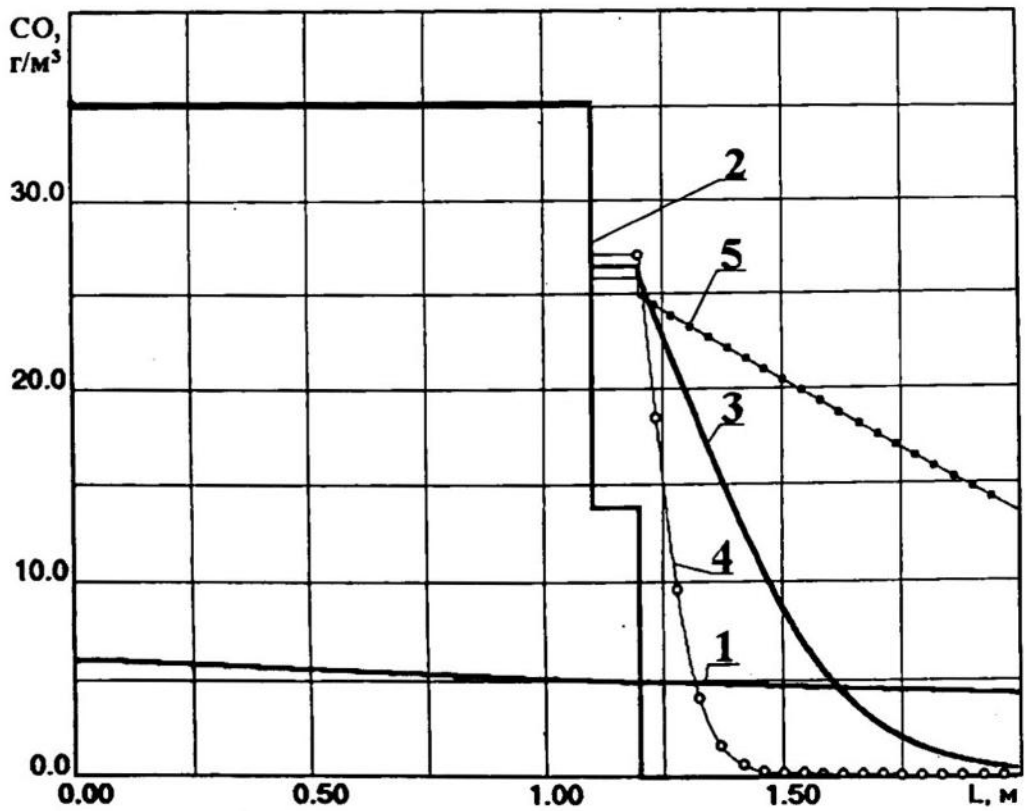


Рис.8. Изменение концентрации CO по длине дожигателя



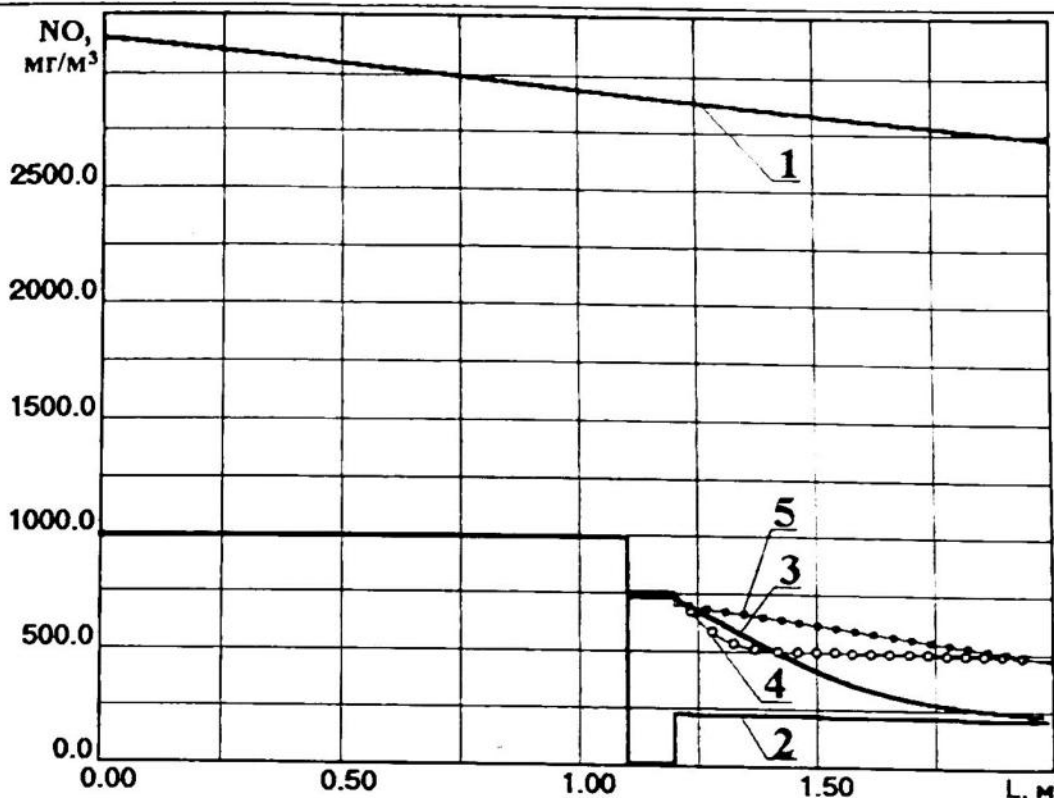


Рис.9. Изменение концентрации NO по длине дожигателя

Во втором расчетном случае (кривая 2) при  $\alpha_0 = 0,9$  и расходе воды 35 г/с принималось равновесное протекание химических реакций. В третьем расчетном случае (кривая 3) при тех же условиях учитывалось протекание реакций с конечной скоростью. В четвертом расчетном случае (кривая 4) расход воды был принят равным 25 г/с, а в пятом (кривая 5) - 45 г/с.

Как видно из графиков, учет конечной скорости химических реакций существенно влияет на температуру и состав газовой смеси. С течением времени (по длине трубы) они стремятся к своим равновесным значениям. Следует отметить, что двухступенчатое сжигание совместно с дополнительным охлаждением газовой смеси позволяет существенно снизить концентрации токсичных компонентов газовой смеси по сравнению с одноступенчатым сжиганием.

Анализ результатов показывает, что одновременно минимизировать концентрации NO и CO в выходном сечении установки при данных размерах удастся только в третьем случае. В четвертом случае при более высоких температурах во вторичной зоне параметры смеси значительно раньше достигают равновесных значений, однако концентрация NO при этом в два раза выше, чем в третьем случае. В пятом случае при более низких температурах химические реакции протекают значительно медленнее, что приводит к высоким концентрациям NO и CO в выходном сечении установки.

Полученные результаты по содержанию вредных веществ в выхлопных газах хорошо согласуются с экспериментальными данными и требованиями, предъявляемыми к аналогичным установкам [11, 12]. По экспериментальным данным концентрация оксида азота в вы-

хлопных газах энергетических установок и установок для термической переработки газообразных отходов находится на уровне 100-400 мг/м<sup>3</sup>. Широкий разброс объясняется различным назначением установок, различными режимами работы и типами газообразных отходов.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

При термической переработке твердых бытовых и промышленных отходов в дополнение к оксидам углерода СО и азота NO в дымовых газах могут присутствовать другие высокотоксичные соединения: оксиды серы, соединения хлора, углеводородные соединения. Это связано как с составом отходов, так и с их низкой теплотой сгорания. Вследствие этого возникает проблема прогнозирования содержания в дымовых газах высокотоксичных органических соединений, таких как диоксины и фураны.

Основной сложностью при этом является ограниченность данных как по термодинамическим свойствам сложных органических веществ, так и по химическим реакциям с их участием. Например, в [13] приводятся термодинамические свойства и константы равновесия реакций диссоциации некоторых сложных органических соединений в диапазоне температур  $298 < T < 1500$  К.

В то же время в [14, 15] отмечается, что сложные органические соединения, к которым относятся диоксины, фураны, бифенилы и бензол, разрушаются при температурах  $T = 1300-1500^{\circ}\text{C}$  ( $T \approx 1600-1800$  К). В связи с этим рекомендуется обеспечивать температуру в камере на уровне не ниже  $1300^{\circ}\text{C}$ , чтобы разрушить все сложные органические соединения, присутствовавшие в исходных веществах.

Учитывая отсутствие сложных органических соединений в высокотемпературных продуктах сгорания, методы равновесной химической термодинамики позволяют определить максимально возможное количество подобных веществ в охлажденных продуктах сгорания.

Для прогнозирования содержания диоксинов в продуктах сгорания важно знать концентрации веществ, являющихся их прекурсорами. Такими веществами являются бензол и хлор. В табл. 1 приведено количество бензола, который мог бы образоваться в продуктах сгорания твердых бытовых отходов (ТБО) при равновесном протекании химических реакций.

Из результатов расчетов видно, что если бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$  и образуется при остывании продуктов сгорания ТБО, то в очень незначительном количестве. Наибольшее количество бензола может образоваться при температуре 600 К. Поэтому все дальнейшие результаты по образованию органических загрязнителей при термической переработке приведены для этой температуры (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что при правильной организации процесса термической переработки твердых бытовых и промышленных отходов количество диоксинов и фуранов, образующихся при протекании химических реакций в газовой фазе, пренебрежимо мало.

**Таблица 1.** Количество бензола, образующегося при термической переработке ТБО

Температура, К	Парциальное давление, атм	Весовая доля, г/кг ТБО
300	3.627E-42	4.490E-38
400	5.036E-33	6.234E-29
500	4.656E-30	5.764E-26
600	3.937E-29	4.874E-25
700	8.551E-31	1.058E-26

**Таблица 2.** Образование органических загрязнителей при термической переработке ТБО  
(T=600 К)

Вещество	Парциальное давление, атм	Весовая доля, г/кг ТБО
Бензол	3.937E-29	4.874E-25
Бифенил	4.109E-56	1.017E-51
Тетрахлорбифенил	1.227E-79	5.726E-75
Дибензофуран	8.556E-90	4.210E-85
Диоксин	1.536E-92	7.948E-88

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Пирумов У.Г., Росляков Г.С. Газовая динамика сопел. - М.: Наука, 1990. - 368 с.
2. Турбулентные течения реагирующих газов: Пер.с англ. // Под ред. П.Либби, Ф.Вильямса. - М.: Мир, 1983. - 328 с.
3. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. - М.: Наука, 1974. - 512 с.
4. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: Справочник в 10 томах / В.Е.Алемасов, А.Ф.Дрегаллин, А.П.Тишин, В.А.Худяков; Под ред. В.П.Глушко. - М.: ВИНТИ, 1971 - 1980. - Т 1 - 10.
5. Алемасов В.Е., Дрегаллин А.Ф., Тишин А.П. Теория ракетных двигателей / Под ред. В.Е.Алемасова. - Изд. 2-е, перераб. и доп. - М.: Машиностроение, 1969. - 548 с.
6. Математическое моделирование высокотемпературных процессов в энергосиловых уста-

- новках /В.Е.Алемасов, А.Ф.Дрегалин, В.Г.Крюков, В.И.Наумов. - М.:Наука, 1989.- 256 с.
7. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. - М.: Наука, 1984. - 280 с.
  8. Каретто Л.С. Математическое моделирование образования загрязняющих веществ // Образование и разложение загрязняющих веществ в пламени: Пер. с англ. / Ред. Н.А.Чигир. - М.: Машиностроение, 1981. - С. 84 - 137.
  9. Корепанов М.А. Математическое моделирование процессов термической переработки элементов РДТТ. Дисс. на соис. уч. ст. канд.техн.наук. - Ижевск, 1997. - 162 с.
  10. Теория теплообмена: Учебник для вузов / С.А.Исаев, И.А.Кожин и др.; Под ред. А.И.Леонтьева. - М.: Высшая школа, 1979. - 495 с.
  11. Steinebrunner K., Becker R., Seifert H., Scholz R., Sternberg J. Untersuchungen zur thermischen Entsorgung von NO-haltigen Ablueften / VDI Berichte № 992, 1991. - S.223 - 236.
  12. Беликов С.Е., Котлер В.Р. Малые котлы и защита атмосферы. Снижение вредных выбросов при эксплуатации промышленных и отопительных котельных. - М.: Энергоатомиздат, 1996. - 128 с.
  13. Shaub W.M., Tsang T. Human and Environmental risks of chlorinated dioxins and related compounds. Plenum Press, N-Y, 1983, p.731-748.
  14. Scholz R., Jeschar R., Schopf N., Kloeppner G. Prozessfuerung und Verfahrenstechnik zur schadstoffarmen Verbrennung von Abfaellen // Chemie-Ingenieur-Technik, Jg.62, Nr. 11, 1990. - S.877-887.
  15. Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. М.:Химия; 1990. - 304 с.
  16. JANAF Thermochemical Tables, 1971.

---

**SUMMARY.** Mathematical modelling of formation and decomposition of pollutants in working medium of power plants. M.A.Korepanov, S.N.Khramov. Izhevsk State Technical University, Izhevsk, Russia.

The set of equations and method of its solutions allowing to determine composition a chemically reacting mixed gas in view of velocity of chemical reactions and the greatest possible number of substances is described. The results of numerical examinations of currents in nozzles of rocket engines and in gasdynamics channels of power plants on thermal processing of a wastage are given.

---

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) С КОМПЛЕКСОНАМИ, ПРОИЗВОДНЫМИ ИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ, И ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В.И. КОРНЕВ, Н.Б. ПЕРЕВОЩИКОВА

Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

---

**АННОТАЦИЯ.** Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие железа(III) с  $\beta$ -гидроксиэтилиминодиуксусной (ГЭИДА,  $H_2Heida$ ) и дикарбонowymi кислотами: щавелевой ( $H_2Ox$ ), малоновой ( $H_2Mal$ ) и янтарной ( $H_2Suc$ ). Исследован характер процессов комплексообразования к двойной и тройным системам, установлены оптимальные области значений pH комплексообразования, состав образующихся комплексов. Рассчитаны угловые коэффициенты и константы равновесия процессов комплексообразования. Схематически представлено образование комплексонатов и смешанолигандных комплексов железа(III).

---

Одним из структурных аналогов иминодиуксусной кислоты является  $\beta$ -гидроксиэтилиминодиуксусная кислота, в молекуле которой метильный радикал замещен на группу атомов  $-CH_2CH_2OH$ . Согласно исследованиям [1–5], она образует клешневидные комплексы с рядом катионов редкоземельных элементов и многими двухзарядными катионами. В комплексных соединениях с железом(III) и редкоземельными элементами, согласно исследованиям [1, 4, 5], ГЭИДА проявляет свою максимальную дентатность, равную четырем, представляя собой аналог нитрилотриуксусной кислоты (НТА).

В литературе имеются некоторые данные по комплексообразованию железа(III). Так, в работе [6] при исследовании системы железо(III)–ГЭИДА в водном растворе потенциометрическим методом были обнаружены комплексы  $FeHeida^+$ ,  $FeHeida_2^-$ ,  $Fe(OH)Heida$ , для которых  $lg K$  соответственно равны 11.61, 2.46, 5.70. В работе [1] рассчитаны константы устойчивости комплексов  $FeHHeida^+$  ( $lg K = 4.18$ ) и  $FeHeida^+$  ( $lg K = 11.75$ ). Однако, следует отметить, что в работах [1, 6] исследования проводились при значительно больших концентрациях металла без учета гидратационно-гидролитических равновесий. Кроме того, полученные данные относятся к системам, где избыток лиганда по отношению к металлу не превышает четырехкратного значения. Далее нами будет показано, что в этих условиях выход комплекса не достигает максимального значения.

Характер равновесий в квазидвойных системах железо(III)–дикарбонoвая кислота был детально описан нами в работе [7], поэтому настоящее исследование ограничивается описанием процессов комплексообразования в квазидвойной системе железо(III)–ГЭИДА и квазитройных системах железо(III)–ГЭИДА–дикарбонoвая кислота.

---

Исследования проводили спектрофотометрическим методом (прибор СФ-26, кварцевые кюветы длиной 5 см). Концентрацию ионов водорода измеряли на иономере И-130.2М (рабочий электрод ЭСЛ-43-07, электрод сравнения ЭВЛ-1М3.1). Необходимую кислотность среды поддерживали растворами  $\text{HClO}_4$  и  $\text{NaOH}$ . Постоянство ионной силы ( $\mu = 0.1$ ) создавали при помощи  $\text{NaClO}_4$  марки "ч.д.а.". Рабочий раствор перхлората железа(III) готовили растворением свежесажженного гидроксида железа(III) в хлорной кислоте. Концентрацию ионов железа(III) в растворе контролировали комплексометрически с помощью ЭДТА в присутствии салициловой кислоты как индикатора. Растворы ГЭИДА и дикарбоновых кислот готовили растворением точных навесок химически чистых препаратов в дистиллированной воде в присутствии стехиометрического количества  $\text{NaOH}$ . Опыты выполняли при температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  в специальной кювете, приспособленной для одновременного измерения величин pH и оптической плотности. Все кривые получены по методу спектрофотометрического титрования. Математические расчеты выполнены с использованием IBM PC/AT.

За основу исследования комплексообразования в квазидвойных и квазитройных системах был принят факт изменения спектров поглощения и величины оптической плотности гидратированных ионов железа(III) в присутствии дикарбоновых кислот и комплексонов. Добавление лигандов к растворам перхлората железа(III) приводят к значительному гиперхромному эффекту, что свидетельствует о процессах комплексообразования. В качестве оптимального был принят интервал длин волн  $270 < \lambda < 290$  нм.

По виду кривых  $A = f(\text{pH})$  для квазидвойной системы (рис.1, кривые 2,3) можно за-

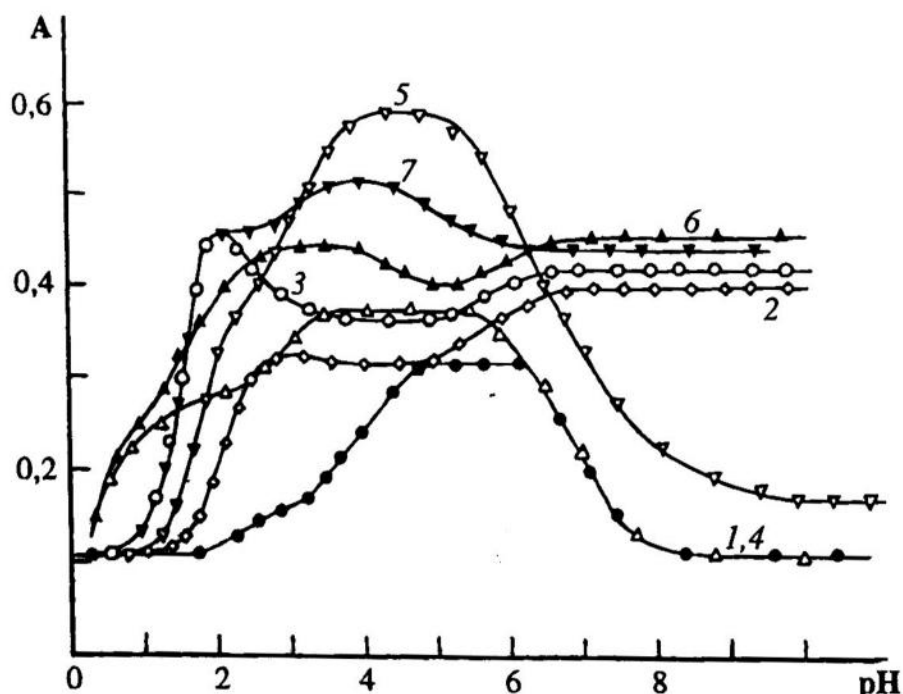


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов от pH для  $\text{Fe}^{3+}$  (1) и его смесей с  $\text{H}_2\text{Heida}$  (1:1) (2), (1:25) (3),  $\text{H}_2\text{Ox}$  (1:1) (4),  $\text{H}_2\text{Mal}$  (1:20) (5),  $\text{H}_2\text{Heida} + \text{H}_2\text{Ox}$  (1:25:1) (6),  $\text{H}_2\text{Heida} + \text{H}_2\text{Mal}$  (1:25:20) (7) при  $C_{\text{Fe}} = 2,5 \times 10^{-5}$  моль/л,  $l = 5$  см,  $\lambda = 280$  нм

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) С КОМПЛЕКСОНАМИ, ПРОИЗВОДНЫМИ ИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ, И ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

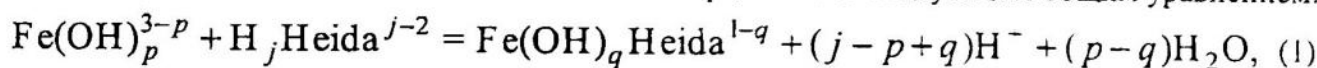
ключить, что в исследуемой системе образуется несколько комплексов, формирование и существование которых зависит как от кислотности среды, так и от концентрации лиганда.

В случае эквимольного раствора наблюдается формирование гидроксокомплексов железа(III) с ГЭИДА, однако в этих условиях выход комплекса не достигает своего максимального значения. По мере увеличения концентрации лиганда в растворе процесс комплексообразования смещается в область меньших значений pH и первоначально образуется средний комплексонат железа(III).

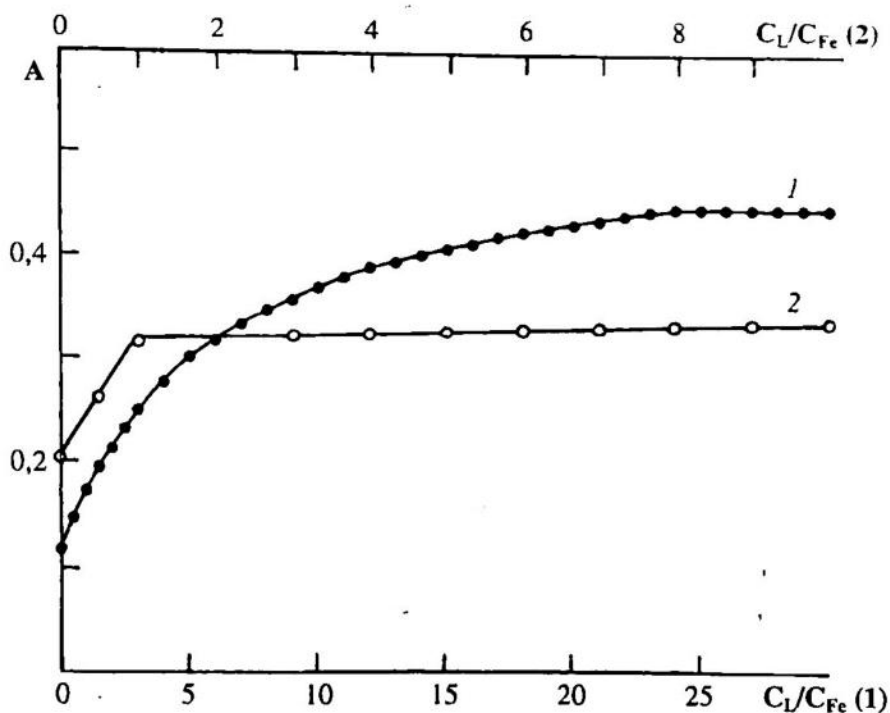
Оптимальное соотношение  $C_L/C_M$ , необходимое для полного перевода железа(III) в комплекс  $FeHeida^+$ , устанавливали методом мольных отношений (рис.2. кривые 1,2). По виду кривой насыщения при pH 2,0 можно судить о том, что для достижения максимального выхода комплекса требуется 25-кратный избыток лиганда. Мольный состав комплекса устанавливали путем математической обработки кривой  $A = f(C_L/C_M)$  методом ограниченного логарифмирования [ 8 ]. Расчеты показывают, что в системе Fe(III)–ГЭИДА формируется комплекс мольного состава 1:1.

Кривая насыщения, полученная при pH 3,6, свидетельствует о том, что по мере уменьшения кислотности раствора состав комплекса не изменяется.

Образование комплекса  $FeHeida^+$  можно представить следующим общим уравнением:



где  $Fe(OH)_p^{3-p}$  и  $H_j Heida^{j-2}$  – любые произвольно выбранные формы диссоциации гидроксида железа(III) и лиганда соответственно.



**Рис. 2.** Кривые насыщения растворов  $Fe^{3+}$  растворами  $H_2Heida$  при pH 2.0 (1), 3.6 (2).

Константа равновесия реакции (1) имеет вид

$$K_{pj} = Q_{pj} h^v, \quad (2)$$

где

$$Q_{pj} = C_K / (C_{Fe} \Phi_p C_{HjL} \alpha_j),$$

$$v = j - p + q,$$

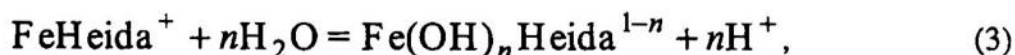
$C_K$  – равновесная концентрация комплекса;  $C_{Fe}$  и  $C_{HjL}$  – свободные концентрации железа и лиганда соответственно;  $h$  – равновесная концентрация ионов водорода;  $\Phi_p$  и  $\alpha_j$  – долевое содержание ионных форм железа и лигандов при данном значении рН соответственно. Значение  $\Phi_p$  вычисляли из ступенчатых констант гидролиза металла  $pK_{1r} = 2.57 \pm 0.01$ ,  $pK_{2r} = 3.95 \pm 0.02$  [7]. Значения  $\alpha_j$  вычисляли из ступенчатых констант диссоциации ГЭИДА:  $pK_{1a} = 1.60$  [2],  $pK_{1a} = 2.20$ ,  $pK_{2a} = 8.73$  [9, 10]. Концентрацию комплексов выражали через оптические плотности исследуемых растворов [11]. Равновесные концентрации других компонентов определяли, исходя из уравнений материального баланса.

Преобразовав выражение (2), получим уравнение прямой

$$\lg Q_{pj} = \lg K_{pj} + v \text{ рН}.$$

Тангенс угла наклона прямой  $\lg Q_{pj} = f(\text{рН})$  указывает на число молей протонов ( $v$ ), отщепившихся в процессе комплексообразования. Полученные результаты позволили определить, что первоначально в квазидвойной системе образуется средний комплекс  $\text{FeHeida}^+$ .

Дальнейшее повышение рН сопровождается гидролизом комплексоната железа(III) по схеме:



Константа равновесия реакции (3) имеет вид

$$K_n = Q_n h^v,$$

где

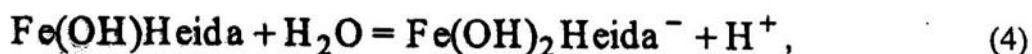
$$Q_n = [\text{Fe}(\text{OH})_n \text{Heida}^{1-n}] / [\text{FeHeida}^+],$$

$$v = n,$$

$[\text{Fe}(\text{OH})_n \text{Heida}^{1-n}]$  и  $[\text{FeHeida}^+]$  – равновесные концентрации среднего и гидроксокомплексонатов.

Тангенс угла наклона прямой  $\lg Q_n = f(\text{рН})$  равен 1, что свидетельствует об образовании моногидроксокомплексоната  $\text{Fe}(\text{OH})\text{Heida}$ .

При  $\text{рН} > 5.0$  наблюдается повышение оптической плотности до некоторого постоянного значения, что может быть объяснено усилением гидролиза гидроксокомплексоната по схеме:





**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) С КОМПЛЕКСОНАМИ, ПРОИЗВОДНЫМИ ИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ, И ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Константы равновесий реакции (1) для заданных значений  $p$  и  $j$ , а также константа устойчивости образующегося комплексоната представлены в таблице 1. Результаты исследования гидроксокомплексонатов железа(III) представлены в таблице 2. На рисунке 3 представлена зависимость выхода среднего и гидроксокомплексов железа(III) с ГЭИДА от pH.

Характер кривых  $A = f(\text{pH})$  в системах Fe(III)-ГЭИДА- $\text{H}_2\text{Ox}$  (рис.1, кривая 6) и Fe(III)-ГЭИДА- $\text{H}_2\text{Mal}$  (рис.1, кривая 7) свидетельствует о протекании гетеролигандного комплексобразования. Изменение спектров поглощения гидроксиптилимнодиацетата железа(III) при различных значениях pH в присутствии даже пятидесятикратного избытка янтарной кислоты не наблюдается.

**Таблица 1.** Константы равновесий реакций, параметры уравнений (1), (5), (6) и константы устойчивости комплексов железа(III)

№ уравнения	Комплекс	Интервал pH формирования комплекса	Интервал pH существования комплекса	$p$	$j$	$\nu$	$\lg K$	$\lg \beta$
(1)	$\text{FeHeida}^+$	0.8 – 2.0	2,0 – 2,2	0	1	1	$2.91 \pm 0.05$	$11.64 \pm 0.05$
				0	2	2	$2.91 \pm 0.05$	
				0	3	3	$-0.89 \pm 0.05$	
(5)	$\text{FeHeidaOx}^-$	1.4 – 2.7	2,7 – 4,0		1	1	$1.82 \pm 0.03$	$18.83 \pm 0.03$
					2	2	$-0.38 \pm 0.03$	
(6)	$\text{FeHeidaMal}^-$	2.8 – 3.7	3.7 – 4.4		1	1	$0.69 \pm 0.03$	$17.64 \pm 0.03$
					2	2	$-2.06 \pm 0.03$	

**Таблица 2.** Константы равновесий реакций и константы устойчивости гидроксокомплексов железа(III)

№ уравнения	Интервал pH формирования комплекса	$\lg K$	Комплекс	$\lg \beta$
(3)	2.2 – 3.8	$-2.67 \pm 0.05$	$\text{Fe(OH)Heida}$	$22.97 \pm 0.05$
(4)	4.8 – 6.4	$-5.80 \pm 0.05$	$\text{Fe(OH)}_2\text{Heida}$	$31.17 \pm 0.05$
(7)	3.8 – 4.9	$-4.56 \pm 0.02$	$\text{Fe(OH)HeidaOx}^{2-}$	$28.27 \pm 0.02$
	2.8 – 3.7	$-5.25 \pm 0.03$	$\text{Fe(OH)HeidaMal}^{2-}$	$26.39 \pm 0.03$
(8)	5.4 – 7.0	$-6.13 \pm 0.02$	$\text{Fe(OH)}_2\text{HeidaOx}^{2-}$	$36.14 \pm 0.02$

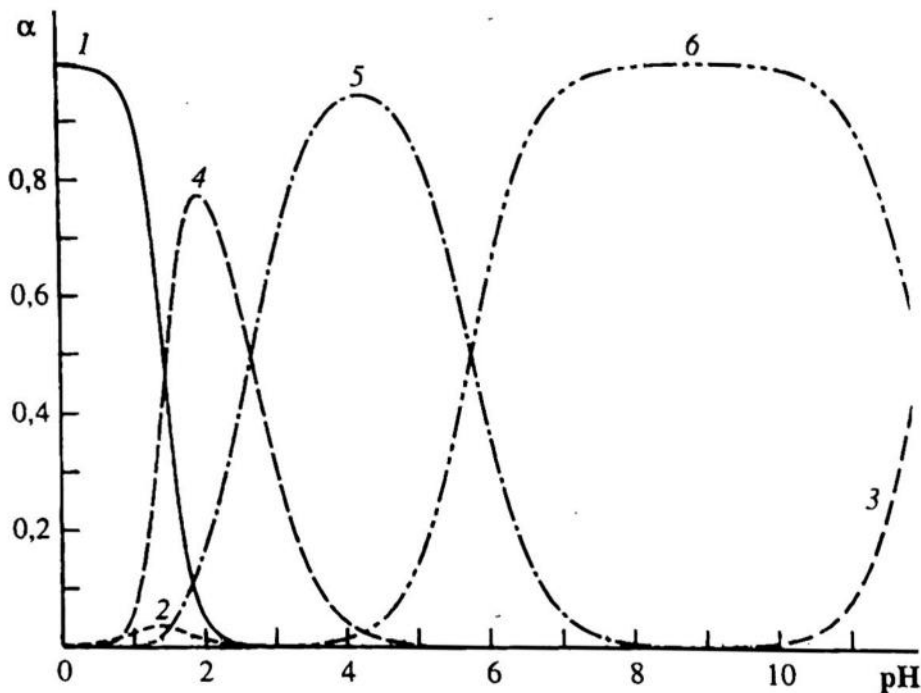
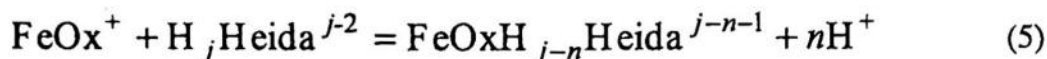


Рис. 3. Диаграмма долевого распределения различных форм железа(III):  $Fe^{3+}$  (1),  $Fe(OH)^{2+}$  (2),  $Fe(OH)_2^+$  (3) и его комплексов  $FeHeida^+$  (4),  $Fe(OH)Heida$  (5),  $Fe(OH)_2Heida^-$  (6) в зависимости от pH для системы  $Fe^{3+} - H_2Heida$  (1:25) при  $C_{Fe}^0 = 2.5 \times 10^{-5}$  моль/л

Математическая обработка кривых зависимости оптической плотности от pH показала, что в исследуемых системах образуются как минимум два комплекса.

В системе  $Fe(III)$ -ГЭИДА- $H_2Ox$  первоначально образуется оксалатный комплекс железа(III). По мере увеличения pH происходит присоединение молекулы комплексона к уже существующему оксалатному комплексу.

Процесс присоединения комплексона к оксалату железа(III) можно представить следующим общим уравнением

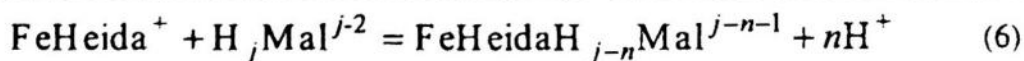


Число моль протонов  $n = \nu$ , отщепившихся в уравнении (5), численно равно тангенсу угла наклона прямой

$$\lg Q_j = \lg \left( \frac{[FeOxH_{j-n} Heida^{j-n-1}]}{[FeOx^+][H_j Heida^{j-2}]} \right) = f(pH)$$

В системе  $Fe(III)$ -ГЭИДА- $H_2Mal$  первоначально формируется комплексонат железа(III). При повышении pH к комплексонату присоединяется молекула дикарбоновой кислоты. Во всех исследуемых системах формируются смешанолигандные комплексы мольного состава 1:1:1.

Процесс присоединения молекулы малоновой кислоты к комплексонату железа(III) можно представить уравнением



Путем построения графической зависимости

$$\lg Q_j = \lg ([\text{FeHeidaH}_{j-n}\text{Mal}^{j-n-1}]/[\text{FeHeida}^+][\text{H}_j\text{Mal}^{j-2}]) = f(\text{pH})$$

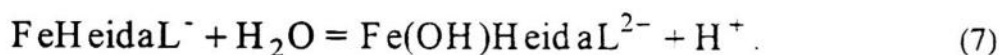
было определено число молей протонов, отщепившихся от молекулы  $\text{H}_j\text{Mal}$  в уравнении (6). Долевое содержание ионных форм дикарбонových кислот вычисляли из ступенчатых констант их диссоциации: шавелевая кислота:  $\text{pK}_{1a} = 1.25$  [12],  $\text{pK}_{2a} = 4.10$  [7]; малоновая кислота:  $\text{pK}_{1a} = 2.75$ ,  $\text{pK}_{2a} = 5.31$  [13].

Константы равновесий реакций (5) и (6) для заданных  $j$ , а также константы устойчивости образующихся смешанолигандных комплексов представлены в таблице 1.

Понижение оптической плотности на кривых  $A = f(\text{pH})$  связано, очевидно, с гидролизом гетеролигандных комплексов. Действительно, тангенс угла наклона прямой

$$\lg Q_n = \lg ([\text{Fe}(\text{OH})\text{HeidaL}^{2-}]/[\text{FeHeidaL}^-]) = f(\text{pH}),$$

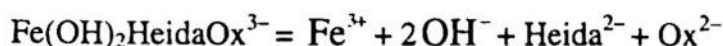
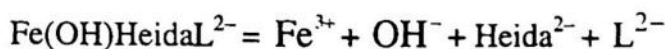
где  $L$  – анион дикарбоновой кислоты, равен 1, что свидетельствует о протекании следующей реакции



Повышение оптической плотности при  $\text{pH} > 5.4$  в системе  $\text{Fe}(\text{III})$ -ГЭИДА- $\text{H}_2\text{Ox}$  объясняется дальнейшим гидролизом комплекса  $\text{Fe}(\text{OH})\text{HeidaOx}^{2-}$  по уравнению



Принимая во внимание, что комплексы  $\text{Fe}(\text{OH})\text{HeidaL}^{2-}$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{HeidaOx}^{3-}$  диссоциируют по схемам



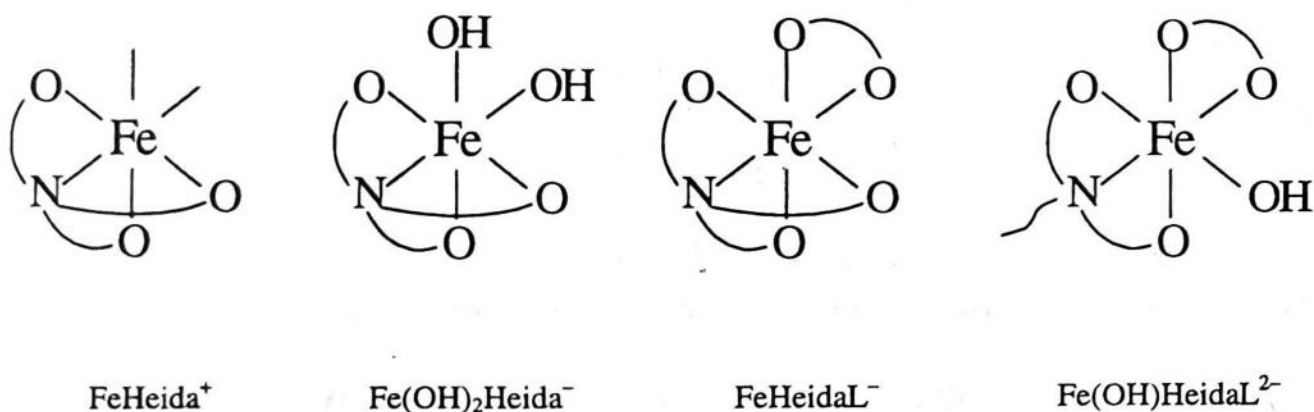
рассчитаны их константы устойчивости. Результаты исследования комплексов  $\text{Fe}(\text{OH})\text{HeidaL}^{2-}$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{HeidaOx}^{3-}$  представлены в таблице 2.

Характер равновесий в исследуемых системах, состав и устойчивость образующихся комплексов можно объяснить, если учесть строение гидратированного иона железа(III) и лигандов, а также их симметрию и характер связей.

Исследование комплексообразования железа(III) с  $\beta$ -гидроксиэтилиминодиуксусной кислотой показало, что характер процессов, протекающих в квазидвойной системе, аналогич-

чен процессам, протекающим в системе железо(III) – нитрилотриуксусная кислота [7], что позволяет сделать вывод о том, что при комплексообразовании с ионом железа(III) в водных растворах ГЭИДА представляет собой аналог НТА. Образование комплекса  $Fe(OH)_2HeidaOx^{3-}$  в системе Fe(III)-ГЭИДА- $H_2Ox$  можно объяснить либо увеличением координационного числа иона железа(III), что наблюдается при комплексообразовании последнего с полидентатными лигандами [4], либо разрушением связи ион металла – атом кислорода карбоксильной группы одного из хелатных циклов. Отсутствие смешанолигандного комплексообразования в системе Fe(III)-ГЭИДА- $H_2Suc$  связано с тем, что формирование гидроксокомплекса  $Fe(OH)_2Heida^-$  в области  $pH > 3,5$  является более выгодным, чем присоединение молекулы янтарной кислоты к комплексу  $Fe(OH)Heida$  [7]. Кроме того, из шести координационных мест иона железа(III) в комплексе  $Fe(OH)Heida$  занято пять, что также делает невозможным присоединение аниона  $Suc^{2-}$  к выше указанному комплексу.

Принимая во внимание тот факт, что координационное число железа равно 6, а дентатность комплексонов и дикарбоновых кислот 4 и 2 соответственно, строение некоторых комплексов можно представить следующими скелетными схемами:



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корнев В.И., Векшин В.В. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 10. С. 2485 – 2487.
2. Карадаков Б.Н., Иванова Хр.Р. // Коорд. химия. 1978. Т. 4. № 9. С. 1365 – 1369.
3. Chaberek S., jr., Courtney R.C., Martell A.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 10. P. 5057.
4. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
5. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Белугин Ю.Ф., Лаврова О.Ю., Бертина Л.Э., Иозефович Ф.Д., Калмыкова Н.Н., Жиров Е.П. // Журн. неорг. химии. 1965. Т. 10. № 5. С. 1131.
6. Anderegg G., Schwarzenbach G. // Helv. chim. Acta. 1955. V. 38. № 7. P. 1940.
7. Перевощикова Н.Б., Корнев В.И. // Принята к печати в Коорд. химии.
8. Лебедева Л.И. Комплексообразование в аналитической химии. Л.: Ленинградский университет, 1985. С. 9 – 15.

9. Корнев В.И., Харитонова С.Л., Ионов Л.Б. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 12. С. 3058-3061.
  10. Schwarzenbach G., Anderegg G., Schneider W. // Helv. chim. Acta. 1955. V. 38. № 132. P. 1147.
  11. Корнев В.И., Валяева В.А., Векшин В.В. // Коорд. химия. 1990. Т. 16. № 11. С. 1521.
  12. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448с.
  13. Чернова С.П., Решетников С.М., Корнев В.И. // Химический журнал Уральских университетов. Пермь: Изд-во Пермск. ГУ, 1995. Т. 2. С. 230.
- 

**SUMMARY.** Interaction between iron(III) and  $\beta$  - hydroxiethyliminodiacetic acid (HEIDA,  $H_2Heida$ ) as well as dicarboxylic acids (oxalic ( $H_2Ox$ ), malonic ( $H_2Mal$ ) and succinic ( $H_2Suc$ ) acids) was studied by spectrofotometric measurement. Nature of the complex formation processes in double and triplex systems has been investigated. Optimal region of pH values of complex formation and forming complex composition have been determined. Corner coefficients and complex formation processes constants have been calculated. It is presented forming of complexonats and ligandmixed iron (III) complexes.

---

## МЕТОДОЛОГИЯ АНАЛИЗА ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ В ПОЛИМЕРНЫХ ОКСИГИДРАТНЫХ ГЕЛЯХ

Б.А. МАРКОВ, Ю.И. СУХАРЕВ, Ю.В. МАТВЕЙЧУК

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

---

**АННОТАЦИЯ.** В настоящей работе предложена единая модель описания процессов, происходящих в гелях. На основе уравнения Валсова предлагается модель описания. Из этой модели для различных случаев, в различных приближениях получены путём упрощения системы уравнения, описывающие различные физические ситуации: квантование аттракторов в геле, появление колец Лизеганга, образование спиральных закруток.

---

### ВВЕДЕНИЕ

Физические явления, происходящие в геле оксигидратов тяжелых металлов, весьма сложны. Это – структурирование диполей макромолекул, образующих двойной электрический слой, химические реакции и процессы, приводящие к формированию колец Лизеганга, наконец, диффузия, определяющая пространственную конфигурацию макромолекул. Рассмотрим некоторые аналитические подходы описания процессов, происходящих в геле.

### УСЛОВИЯ ТИПА “УСЛОВИЙ ИЗЛУЧЕНИЯ” ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ФИЗИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ, ПРОИСХОДЯЩИМ В ГЕЛЕ

Под постановкой условий задачи “типа условий излучения” обычно понимается перенос условий из бесконечности на некоторую фиктивную произвольно выбранную (из каких-то соображений) границу области. Именно так эти условия были сформулированы в первых работах, посвящённых дифракции и именно такая задача была рассмотрена в работе [1] о переносе граничного условия из бесконечности для волнового уравнения.

Однако представляет определенный интерес не только сама правомерность или логичность переноса условий из бесконечности на некоторую конкретную границу области. Смысл метода состоит и в том, чтобы, найдя взаимосвязь между самой функцией и её нормальной производной вдоль этой фиктивной границы, использовать данное условие для решения задачи уже в ограниченной области с новой выбранной границей. То есть речь идет о разделении области с целью резкого уменьшения размеров сетки для численного решения. Такой способ обычно применяется, если удаётся найти точное решение рассматриваемого уравнения в неограниченной области.

Представляется весьма интересным, если несколько иначе подойти к этому же методу. Пусть требуется решить сложную физико-химическую задачу в неограниченной области.

При этом уравнения, описывающие процессы в этой области или слишком сложны, или даже неизвестны. Выделим некоторую физическую область, в которой локализованы все нелинейности и неоднородности. Попытаемся решить уравнения процессов в оставшейся области, при этом поставим на границе краевые условия и затем перейдем к рассмотрению явлений и процессов внутри сложной и отброшенной ранее области.

Положим далее, что в рассматриваемой области одновременно происходит несколько разных процессов. Идея метода состоит в том, чтобы, опираясь на нестрогое (приближенное) физико-химическое решение и разорвав связь между этими явлениями, проанализировать, как и за что отвечает каждый из происходящих в данной области процессов. После этого, проделав качественный анализ происходящего, можно приступить к количественному анализу и выяснить более точное взаимоотношение этих разных по сути физико-химических явлений.

Рассмотрим процессы, происходящие в оксигидратном геле. Как ранее нами было показано [2], в оксигидратных гелях некоторых редкоземельных металлов, которые можно рассматривать как системы живущие, развиваются процессы, связанные с деструкцией полимерной матрицы, адсорбционно насыщенной ионами оксония, переходом в межмицеллярный раствор (пептизация) конечноразмерных полимерных фрагментов (относительно легких), диффузионном перемещении их в гелевом пространстве, вторичной сополимеризацией с малоподвижными крупными полимерными образованиями, а также полимеризацией между собой. Макромолекулы фазы геля (квазираствора) и межмицеллярной жидкости обладают сложной структурой и, хотя в целом не имеют заряда, обладают свойствами диполей, квадруполей, или имеют электрические моменты более высокого порядка. Причина этого заключается в формировании двойных электрических слоев на границах контактирующих фаз.

Представляется разумным объяснять одни физико-химические явления в геле, обращаясь к диффузионным уравнениям, другие - опираясь на кинетические представления Власова [3]. Желательно объединить эти уравнения (явления), чтобы создать общую теорию процессов, происходящих в геле, то есть описать гель единообразно.

Чтобы добиться этого, используем формально-кинетический подход, разработанный Власовым [3].

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial t} + \bar{v} \frac{\partial f}{\partial \bar{x}} + \frac{\bar{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \bar{v}} = \mathfrak{S}[f, g] \\ \frac{\partial g}{\partial t} + \bar{v} \frac{\partial g}{\partial \bar{x}} + \frac{\bar{F}}{M} \frac{\partial g}{\partial \bar{v}} = -\mathfrak{S}[f, g] \end{cases}, \quad (1)$$

где  $f, g$  - функции распределения макромолекул в фазах геля и межмицеллярной жидкости,  $\mathfrak{S}[f, g]$  - штосс - член, учитывающий взаимодействие коллоидных полимерных частиц фазы геля и межмицеллярного раствора.

Что представляет собой штосс-член с физико-математической точки зрения? Полимерные коллоидные образования химически взаимодействуют между собой на границе

“коллоидный раствор-фаза геля”. Поэтому логично полагать, что параметр  $\mathcal{Z}$  должен содержать, например, линейную комбинацию типа  $\alpha f + \beta g$ , где  $\alpha, \beta$  - некие коэффициенты, учитывающие скорость гетерогенного полимерного связывания коллоидных фрагментов. Далее следует учесть скорость уменьшения концентрации этих частиц в жидкой среде (миграция частиц из жидкой фазы) вследствие диффузии и последующего полимеризационного объединения их на границе фаз:

$$Df \frac{1}{\rho} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2},$$

где  $\rho$  - плотность частиц сорта  $f$  (для второго сорта частиц выражение подобно).

Из-за взаимодействия полимерных диполей возникает вязкое трение, которое следует учесть как  $v \left( \frac{\partial f}{\partial v}, \text{grad} \Delta V \right)$ , где  $V$  - некоторый потенциал, вид которого уточним далее. Другие явления в геле, по нашему мнению, менее существенны, и ими можно пренебречь.

Рассмотрим природу и величины сил взаимодействия. Будем считать, что силы, действующие на макромолекулы, имеют электростатическую природу, поэтому макромолекулы являются диполями. Заметим, что хотя уравнение (1) и описывает движение диполей как целого, но оно не учитывает ориентации диполей в гелевом пространстве.

Найдём силу, которая действует на единичный диполь:

$$\vec{F} = q\vec{E}(x, y, z) - q\vec{E}(x + \delta x, y + \delta y, z + \delta z),$$

где  $(x, y, z)$  - координаты одного из концов диполя, а  $(x + \delta x, y + \delta y, z + \delta z)$  - декартовы координаты второго конца диполя. Итого,  $\vec{F} = -q \left( \frac{\vec{\delta} l, \vec{\nabla}}{\delta l} \right) \vec{E}$ , где  $\vec{\delta} l$  - длина диполя. Или, полагая,

что  $\vec{\delta} l q = \vec{p}$ , где  $\vec{p}$  - дипольный момент, получим:  $\vec{F} = \left( \frac{\vec{p}, \vec{\nabla}}{p} \right) \vec{E}$ , то есть дипольный мо-

мент зависит от координат диполя подвижного фрагмента геля.

Таким образом, можно записать следующее соотношение:

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial t} + \bar{v} \frac{\partial f}{\partial \bar{x}} + \frac{\vec{F}}{m} \frac{\partial f}{\partial \bar{v}} = \alpha_1 f + \beta_2 g + v \left( \frac{\partial f}{\partial \bar{v}}, \vec{\nabla} \Delta V \right) + D_1 \frac{f}{\rho} \Delta \rho \\ \frac{\partial g}{\partial t} + \bar{v} \frac{\partial g}{\partial \bar{x}} + \frac{\vec{F}}{M} \frac{\partial g}{\partial \bar{v}} = \alpha_2 f + \beta_2 g + \mu \left( \frac{\partial g}{\partial \bar{v}}, \vec{\nabla} \Delta U \right) + D_2 \frac{g}{n} \Delta n \end{cases} \quad (2)$$

Следовательно, в рассматриваемой коллоидной системе в каждой точке гелевого пространства существует единственная скорость и единственное значение электрического поля.

Преобразуем систему (1) по Фурье по скоростям и будем искать  $f$  и  $g$  в виде дельта -



функций [4]. В результате получим гидродинамическую систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v}, \vec{\nabla})\vec{v} = \frac{1}{m}(\vec{p}_1, \vec{\nabla})\vec{E} + v\text{grad}\Delta V \\ \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u}, \vec{\nabla})\vec{u} = \frac{1}{m}(\vec{p}_2, \vec{\nabla})\vec{E} + v\text{grad}\Delta U \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\vec{v}\rho) = D_1\Delta\rho + \alpha_1\rho + \beta_1 n \\ \frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}(\vec{u}n) = D_2\Delta n + \alpha_2\rho + \beta_2 n \end{cases} \quad (3)$$

Добавив сюда начальные и граничные условия, будем иметь почти замкнутую систему уравнений. Отметим, что система (2) содержит в себе все три подхода, о которых упоминали выше. Так, уравнения диффузии и химических реакций получатся, если мы положим равным нулю гидродинамические скорости и пренебрежём электрическим полем. Если же мы опустим диффузию и реакции (считая, например, что вклад, даваемый реакциями, невелик), мы получим обычные гидродинамические уравнения с кинематической вязкостью. Пренебрегая собственно гидродинамикой, и химическими реакциями, можно получить математические соотношения для дипольных моментов и электрических полей. Таким образом, три подхода объединены в системе (2). Тем не менее, система (2), строго говоря, не замкнута. Нам неизвестно, откуда следует брать значения для дипольных моментов и электрического поля.

Найдём эти соотношения. Заметим, что в уравнение для дивергенции поля  $\text{div}\vec{E} = 4\pi\rho$  в правую часть входит поле, образуемое так называемыми связанными зарядами [4],  $\rho_{\text{fix}}$ . Свободных же зарядов в геле или мало, или нет вовсе. Таким образом, соотношение  $4\pi\rho$  по логике вещей определяет плотность диполей. Найдём эту плотность:

$$\rho = \text{div} \vec{P},$$

где  $\vec{P}$  - вектор поляризации. Предположим, что этот вектор равен электрическому полю с некоторым тензором, то есть  $\vec{P} = \hat{\alpha} \vec{E}$ , где тензор  $\alpha$ , вообще говоря, неизвестен, но компоненты тензора могут быть записаны так:

$$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}.$$

Предположим также, что в вектор поляризации  $\vec{P}$  может входить некая изначальная поляризация  $\vec{P}_0(x, y, z)$ . Компоненты тензора положим постоянными величинами (или непостоянными - в зависимости от удобства). Тогда, для электрического поля имеем:  $\hat{\alpha} \vec{E} + \vec{P}_0 = \vec{P}$ . Для гидродинамических уравнений получаем следующие соотношения:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial t} + \left( \vec{\nabla} V, \vec{\nabla} V \right) &= \left( \vec{\nabla} \right)^{-1} \frac{1}{m} \left( \vec{P}, \vec{\nabla} \right) \hat{\alpha} \vec{P} + v \Delta V + F \\ \frac{\partial U}{\partial t} + \left( \vec{\nabla} U, \vec{\nabla} U \right) &= \left( \vec{\nabla} \right)^{-1} \frac{1}{m} \left( \vec{Q}, \vec{\nabla} \right) \hat{\alpha} \vec{Q} + \mu \Delta U + G \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \left( \rho \vec{\nabla} V \right) &= D_1 \Delta \rho + \alpha_1 \rho + \beta_1 n \\ \frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div} \left( n \vec{\nabla} U \right) &= D_2 \Delta n + \alpha_2 \rho + \beta_2 n \end{aligned} \right. \quad (4)$$

Избавляясь в (4) от дивергенций в соотношениях  $\rho = \operatorname{div} \vec{P}$  и  $n = \operatorname{div} \vec{Q}$  (после подстановки выражений в два нижних уравнения системы (4)) и полагая, что  $v_x = \frac{\partial V}{\partial x}$ ,  $v_y = \frac{\partial V}{\partial y}$ ,  $v_z = \frac{\partial V}{\partial z}$ , где  $V$  - потенциал, введённый нами для описания кинематической вязкости, получим:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \left( \vec{v}, \vec{\nabla} \right) \vec{v} &= \frac{1}{m} \left( \vec{P}, \vec{\nabla} \right) \hat{\alpha} \vec{P} + v \vec{\nabla} \Delta V + \vec{f} \\ \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \left( \vec{u}, \vec{\nabla} \right) \vec{u} &= \frac{1}{m} \left( \vec{Q}, \vec{\nabla} \right) \hat{\alpha} \vec{Q} + v \vec{\nabla} \Delta U + \vec{g} \\ \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \vec{\nabla} V \operatorname{div} \vec{P} &= D_1 \Delta \vec{P} + \alpha_1 \vec{P} + \beta_1 \vec{Q} \\ \frac{\partial \vec{Q}}{\partial t} + \vec{\nabla} U \operatorname{div} \vec{Q} &= D_2 \Delta \vec{Q} + \alpha_2 \vec{P} + \beta_2 \vec{Q} \end{aligned} \right. \quad (5)$$

Заметим, что точное решение системы (5) авторам неизвестно, и для решения этой задачи можно применить разностный метод. Приведём описание этого метода.

Рассмотрим отдельно первые два уравнения системы (5). Пусть  $V = \gamma \ln v$ ,  $U = \kappa \ln u$ , где величины  $\gamma$  и  $\kappa$  неизвестны нам. Тогда, после упрощений в соответствии с методом Коула - Хопфа мы получим такие соотношения:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= v \Delta u + \left( \left( \vec{\nabla} \right)^{-1} \frac{1}{m} \left( \vec{P}, \vec{\nabla} \right) \hat{\alpha} \vec{P} \right) u + f_1 u \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= v \Delta v + \left( \left( \vec{\nabla} \right)^{-1} \frac{1}{m} \left( \vec{Q}, \vec{\nabla} \right) \hat{\alpha} \vec{Q} \right) v + g_1 v \end{aligned} \right. \quad (6)$$

Для решения двух этих уравнений объявим  $\left( \left( \vec{\nabla} \right)^{-1} \frac{1}{m} \left( \vec{P}, \vec{\nabla} \right) \hat{\alpha} \vec{P} \right) u + f_1 u$  новой

функцией  $Fu$ , а  $\left( \left( \vec{\nabla} \right)^{-1} \frac{1}{m} \left( \vec{Q}, \vec{\nabla} \right) \hat{\alpha} \vec{Q} \right) v + g_1 v$  новой функцией  $Gv$ . Мы будем счи-

тать, что эти функции известны, и тогда для  $u$  и  $v$  мы сможем написать такие интегральные соотношения:

$$\begin{aligned} u &= \int_0^t \frac{d\tau}{\sqrt{4\nu\pi(t-\tau)}^3} \int_{-\infty}^{+\infty} ds \int_{-\infty}^{+\infty} dq \int_{-\infty}^{+\infty} dp \exp\left(-\frac{(x-s)^2 + (y-q)^2 + (z-p)^2}{4\nu(t-\tau)}\right) F(\tau, s, p, q) u(\tau, s, p, q) \\ v &= \int_0^t \frac{d\tau}{\sqrt{4\mu\pi(t-\tau)}^3} \int_{-\infty}^{+\infty} ds \int_{-\infty}^{+\infty} dq \int_{-\infty}^{+\infty} dp \exp\left(-\frac{(x-s)^2 + (y-q)^2 + (z-p)^2}{4\mu(t-\tau)}\right) G(\tau, s, p, q) v(\tau, s, p, q) \end{aligned} \quad (7)$$

Заметим, что мы получили сейчас некоторое новое уравнение, которое равносильно исходному [5]. Решать систему (7) необходимо следующим образом:

$$u^{n+1} = \int_0^t d\tau \int_{-\infty}^{+\infty} ds \int_{-\infty}^{+\infty} dp \int_{-\infty}^{+\infty} dq N(t-\tau, x-s, y-p, z-q) F(\tau, s, p, q) u^n, \quad (8)$$

где  $u^0 = 1$ , а следующие решения получаются методом итераций, так как предложенное уравнение является уравнением Вольтерра, а оператор Вольтерра является сжимающим [6]. Аналогично решается задача для  $v$ .

Теперь займёмся уравнениями непрерывности - двумя последними уравнениями (4). Запишем их таким образом:

$$\begin{cases} \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} - D_1 \Delta \vec{P} - \alpha_1 \vec{P} - \beta_1 \vec{Q} = -\vec{\nabla} \nabla \operatorname{div} \vec{P} \\ \frac{\partial \vec{Q}}{\partial t} - D_2 \Delta \vec{Q} - \alpha_2 \vec{P} - \beta_2 \vec{Q} = -\vec{\nabla} U \operatorname{div} \vec{Q} \end{cases} \quad (9)$$

где  $\alpha_1, \beta_1, \alpha_2, \beta_2$  - тензоры. Обозначим выражения в правой части как новые неизвестные функции. Тогда мы можем записать для решения системы (9) следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \int_0^t \frac{d\tau}{\sqrt{4\nu\pi(t-\tau)}^3} \int_{-\infty}^{+\infty} ds \int_{-\infty}^{+\infty} dq \int_{-\infty}^{+\infty} dp \vec{L}(t-\tau, x-s, y-p, z-q) \left( -\vec{\nabla} \nabla \operatorname{div} \vec{P} \right) \\ \vec{Q} &= \int_0^t \frac{d\tau}{\sqrt{4\mu\pi(t-\tau)}^3} \int_{-\infty}^{+\infty} ds \int_{-\infty}^{+\infty} dq \int_{-\infty}^{+\infty} dp \vec{N}(t-\tau, x-s, y-p, z-q) \left( -\vec{\nabla} U \operatorname{div} \vec{Q} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

где ядра имеют вид

$$\hat{L}(t, x, y, z) = \hat{A}(t) \exp\left(-\frac{x^2 + y^2 + z^2}{4Dt}\right) \quad (11)$$

$$\text{а величины } \hat{A}(t) = \begin{pmatrix} A_{11}(t) & A_{12}(t) & A_{13}(t) & A_{14}(t) & A_{15}(t) & A_{16}(t) \\ A_{21}(t) & A_{22}(t) & A_{23}(t) & A_{24}(t) & A_{25}(t) & A_{26}(t) \\ A_{31}(t) & A_{32}(t) & A_{33}(t) & A_{34}(t) & A_{35}(t) & A_{36}(t) \\ A_{41}(t) & A_{42}(t) & A_{43}(t) & A_{44}(t) & A_{45}(t) & A_{46}(t) \\ A_{51}(t) & A_{52}(t) & A_{54}(t) & A_{54}(t) & A_{55}(t) & A_{56}(t) \\ A_{61}(t) & A_{62}(t) & A_{64}(t) & A_{64}(t) & A_{56}(t) & A_{66}(t) \end{pmatrix},$$

где функции  $A_{mk}(t)$  - линейные комбинации выражений вида:

$$C_1^{mk} \exp(\lambda_1 t) + C_2^{mk} \exp(\lambda_2 t) + C_3^{mk} \exp(\lambda_3 t) + C_4^{mk} \exp(\lambda_4 t) + C_5^{mk} \exp(\lambda_5 t) + C_6^{mk} \exp(\lambda_6 t).$$

Величины  $\lambda_1, \dots, \lambda_6$  - собственные числа матрицы  $\begin{pmatrix} \hat{\alpha}_1 & \hat{\beta}_1 \\ -\hat{\alpha}_2 & -\hat{\beta}_2 \end{pmatrix}$ , а постоянные коэффициенты

получаются из собственных векторов, соответствующих этим собственным значениям.

Решать систему (10) следует методом, аналогичным решению (9):

$$\begin{aligned} \left(\vec{P}\right)^{n+1} &= \int_0^t dt \int_{-\infty}^{+\infty} ds \int_{-\infty}^{+\infty} dp \int_{-\infty}^{+\infty} dq \vec{L}(t - \tau, x - s, y - p, z - q) \left(-\vec{\nabla} V^n \operatorname{div} \left(\vec{P}\right)^n\right) \\ \left(\vec{Q}\right)^{n+1} &= \int_0^t dt \int_{-\infty}^{+\infty} ds \int_{-\infty}^{+\infty} dp \int_{-\infty}^{+\infty} dq \vec{N}(t - \tau, x - s, y - p, z - q) \left(-\vec{\nabla} U^n \operatorname{div} \left(\vec{Q}\right)^n\right) \end{aligned} \quad (12)$$

где выражения для ядер были записаны выше, а начальные значения для величины поляризации берутся из начального условия.

Проанализируем коллоидные системы оксигидратов тяжелых металлов на феноменологическом уровне. Постараемся объединить все три использованных ранее подхода для решения задачи, пренебрегая, в зависимости от ситуации, теми или иными членами в правой части предложенных уравнений.

Итак, пусть имеется оксигидратный гель. В некоторый начальный момент времени макромолекулы геля и межмицеллярной жидкости распределены гомогенно в неограниченном пространстве. Хотя макромолекулы жидкой среды и геля - диполи, эти диполи распределены изотропно (то есть не структурированы). Гель и межмицеллярная жидкость взаимодействуют между собой с переходом части геля в зольевый раствор и наоборот [2]. При этом в системе формируется некое подобие стационарности потоков (с определенной долей локальной неоднородности концентрации геля).

Пусть в какой-то точке этой микрогетерогенной системы в силу названных причин

возникает неоднородность, к примеру, геля становится больше. Нелинейность поставленной задачи заставит, в таком случае, прийти к ситуации, когда концентрация геля в локальном объеме должна увеличиться до некоторого критического значения.

Для описания этого процесса применимо следующее соотношение:  
 $\frac{\partial \rho}{\partial t} = D_1 \Delta \rho - \rho \text{sign}(\rho - \rho_0)$ , где  $\rho_0$  - эта самая критическая величина. Всеми прочими величинами в уравнении (3) пренебрегаем, считая их меньшими, чем упомянутое явление. Таким образом, на существующей неоднородности образуется пик (максимум) плотности геля. Высота этого пика будет колебаться под воздействием коллоидно-химических реакций и вследствие того, что знак выражения  $\text{sign}(\rho - \rho_0)$  постоянно изменяется.

Предположим теперь, что в некоторый момент времени этот гель (пик) обретает дипольный момент (вследствие образования двойного электрического слоя на межфазной границе), значительно отличающийся от нуля,  $\vec{P}_0$ . Тогда, не рассматривая колебания, связанные с перезарядкой выражения  $\text{sign}(\rho - \rho_0)$  и по-прежнему пренебрегая колебаниями плотности геля под воздействием химических реакций, оценим характер ориентации других диполей.

Для решения вопроса ориентации диполей рассмотрим следующее соотношение:

$$\begin{cases} \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \left( \vec{v}, \vec{\nabla} \right) \vec{v} = \frac{1}{m} \left( \vec{P}, \vec{\nabla} \right) \hat{\alpha} \vec{P} + \vec{v} \vec{\nabla} \Delta V + \vec{f} \\ \vec{v} |_{t=0} = \vec{v}_0 \end{cases} \quad (13)$$

В этом соотношении для большей простоты пренебрегаем брутто неоднородностью системы (нас пока не интересует развитие процесса во времени, а только конечный результат). Пренебрегаем также и кинематической вязкостью коллоидов, которая до некоторой степени обеспечивает "жесткость" межфазных "стенок", существующих в микрогетерогенных коллоидах и структурируемых макромолекулярными диполями.

Итак,

$$\left( \vec{v}, \vec{\nabla} \right) \vec{v} = \frac{1}{m} \left( \vec{P}, \vec{\nabla} \right) \hat{\alpha} \vec{P} + \vec{f} \quad (14)$$

Рассмотрим это уравнение подробнее.

$$\begin{cases} v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} = \frac{1}{m} P_x \frac{\partial}{\partial x} \left( \hat{\alpha} \vec{P} \right)_x + \frac{1}{m} P_y \frac{\partial}{\partial y} \left( \hat{\alpha} \vec{P} \right)_x + \frac{1}{m} P_z \frac{\partial}{\partial z} \left( \hat{\alpha} \vec{P} \right)_x + f_x \\ v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} = \frac{1}{m} P_x \frac{\partial}{\partial x} \left( \hat{\alpha} \vec{P} \right)_y + \frac{1}{m} P_y \frac{\partial}{\partial y} \left( \hat{\alpha} \vec{P} \right)_y + \frac{1}{m} P_z \frac{\partial}{\partial z} \left( \hat{\alpha} \vec{P} \right)_y + f_y \\ v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = \frac{1}{m} P_x \frac{\partial}{\partial x} \left( \hat{\alpha} \vec{P} \right)_z + \frac{1}{m} P_y \frac{\partial}{\partial y} \left( \hat{\alpha} \vec{P} \right)_z + \frac{1}{m} P_z \frac{\partial}{\partial z} \left( \hat{\alpha} \vec{P} \right)_z + f_z \end{cases} \quad (15)$$

Для простоты анализа опустим  $z$  - компоненту и перейдём к полярным координатам. Далее будем считать, что поляризация в системе не очень большая. Запишем тензор  $\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ . Так как уравнение, предложенное нами для описания колец Лизеганга [2,8], предполагает отличную от нуля радиальную скорость, можно записать следующее соотношение:

$$\begin{aligned} v_{\rho} \frac{\partial v_{\rho}}{\partial \rho} &= 0 \\ v_{\rho} \frac{\partial v_{\varphi}}{\partial \rho} &= \frac{1}{m} P_{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} (P_{\rho}) + f \end{aligned} \quad (16)$$

Считая функцию  $f$  постоянной, имеем:  $v_{\rho} = \text{const}$ , а  $v_{\varphi} = \frac{1}{m} P_{\rho}^2 + f\rho + \text{const}$ . Заметим, что  $v_{\rho} = \frac{d\rho}{d\tau}$ ,  $v_{\varphi} = \frac{d\varphi}{d\tau}$ , где  $\tau$  - лагранжево время. Поделив радиальную скорость на аксиальную, получим соотношение, связывающее полярный радиус и полярный угол:  $\frac{d\rho}{d\varphi} = \frac{v_{\rho 0}}{\frac{1}{m} P_{\rho}^2 + f\rho + v_{\varphi 0}}$ . Отсюда, считая поляризацию вдоль радиуса практически мало отличающейся от постоянной величины, запишем для полярного угла:  $\varphi = \xi\rho + \zeta\rho^2$ , где  $\xi, \zeta$  - некоторые постоянные. Таким образом, диполи будут располагаться вдоль линий, подобных спиралам Архимеда. Можно получить целый набор линий, которые являются своеобразными границами областей.

Чтобы не решать системы уравнений типа (3) для области, где требуется применение сложных методов и не гарантирован результат, если при этом нужен только анализ задачи, если на этапе предварительного исследования достаточен качественный результат, и пока нельзя обратиться к точному исследованию задачи, то не следует ли, исходя из неких физических соображений, комбинировав полученные границы областей как своеобразные рёбра жёсткости, между которыми все названные процессы и происходят, попытаться нарисовать картину взаимодействия пиков (максимумов) плотностей, описать физико-химические процессы, происходящие между границами областей? То есть нельзя ли записать, исходя из качественных соображений, своеобразные граничные условия "типа условий излучения", для анализа и описания процессов в геле вплоть до момента их количественного исследования?

Попробуем это сделать. Выберем наиболее прочные линии границы, с наибольшими значениями  $\vec{E}$ . Заметим, что на этих линиях может образовываться пик Лизеганга, то есть на этих линиях будет увеличиваться концентрация геля до наибольшего значения. В какой-то момент эта концентрация может превысить некое критическое значение и гель застывает.

Посмотрим, что будет происходить между этими линиями. Во-первых, эти линии играют роль фиктивных границ, принятых в условиях типа "условий излучения". Спиральные линии должны удлиняться со временем и спираль будет разрастаться. В промежуточной об-

ласти осуществляются химические реакции (можно выделить область между каждой парой спиральных линий, где именно химические реакции будут определяющими). Заметим, что в ходе этих реакций гель трансформируется в межмицеллярный коллоидный раствор и вытесняется (мигрирует) из межукавного пространства в сторону меньшего градиента концентрации. То есть по рукаву будет перемещаться своеобразная волна плотности межмицеллярной жидкости. Реакция пептизации геля в какой-то момент практически прекращается. Во фронте волны происходит следующее. Во-первых, из внешней среды во фронт поступает золевый раствор. Гидросококомплексные макромолекулы геля вступают в реакции полимеризации, формируя продолжающиеся далее стенки аттрактора и связывая свободную межмицеллярную жидкость (например, воду). Названные явления, наряду с химическими реакциями, так или иначе определяют миграцию или транспорт гидросококомплексных фрагментов геля или чисто золевых частиц во времени. Поэтому следует ожидать некий периодический характер (закон) изменения скорости транспорта гелевых фрагментов в самой полимерной матрице, например, при измерении эффективных коэффициентов диффузии.

Рост аттрактора в какой-то момент должен прекратиться, так как дипольный потенциал пика конечен. Во-вторых, во фронте волны аттрактора доля межмицеллярной несвязанной жидкости должна падать, что резко ограничит возможности роста аттрактора (прекращается реакция пептизации геля). В-третьих, растущий рукав аттрактора может столкнуться со стенкой другого аттрактора.

Представляется интересным рассмотреть механизм взаимодействия пары аттракторов. Что произойдёт, когда рукав аттрактора упрётся в стенку другого аттрактора и фронт волны начнёт взаимодействовать со стенкой? По-видимому, если стенка аттрактора достаточно прочная, то фронт волны может и остановиться. Если же во фронте волны накоплено слишком много межмицеллярной жидкости, то эта волна "проломится" сквозь стенку аттрактора, пептизовав или растворив его. То есть дальше рукав будет строиться уже за счёт гелевого материала другого аттрактора. Таким образом, аттракторы начнут поглощать друг друга, и останется тот из них, у кого стенки более прочные (толстые), то есть стенки имеют большую энергию связи.

Периодичность изменения эффективных коэффициентов диффузии в геле кремниевой кислоты с течением времени была обнаружена авторами в экспериментах, описанных в работе [9]. На рис. 1 и 2 мы приводим результаты измерения эффективных коэффициентов диффузии ионов иттрия и иттербия в формирующийся гель кремниевой кислоты с течением времени при pH 4.0.

Измеряемый методом "движущейся границы" коэффициент диффузии может определяться не только периодическим связыванием части ионов в адсорбционные и оксигидратные комплексы с поликремниевой кислотой. Авторами показано, что эффективные коэффициенты диффузии складываются из молекулярной и квазиконвективной компонент. Наложение влияний колебаний разных факторов создаёт очень сложную картину диффузии. Так как все эти колебания взаимозависимы, то эта картина может иметь фрактальный характер. То

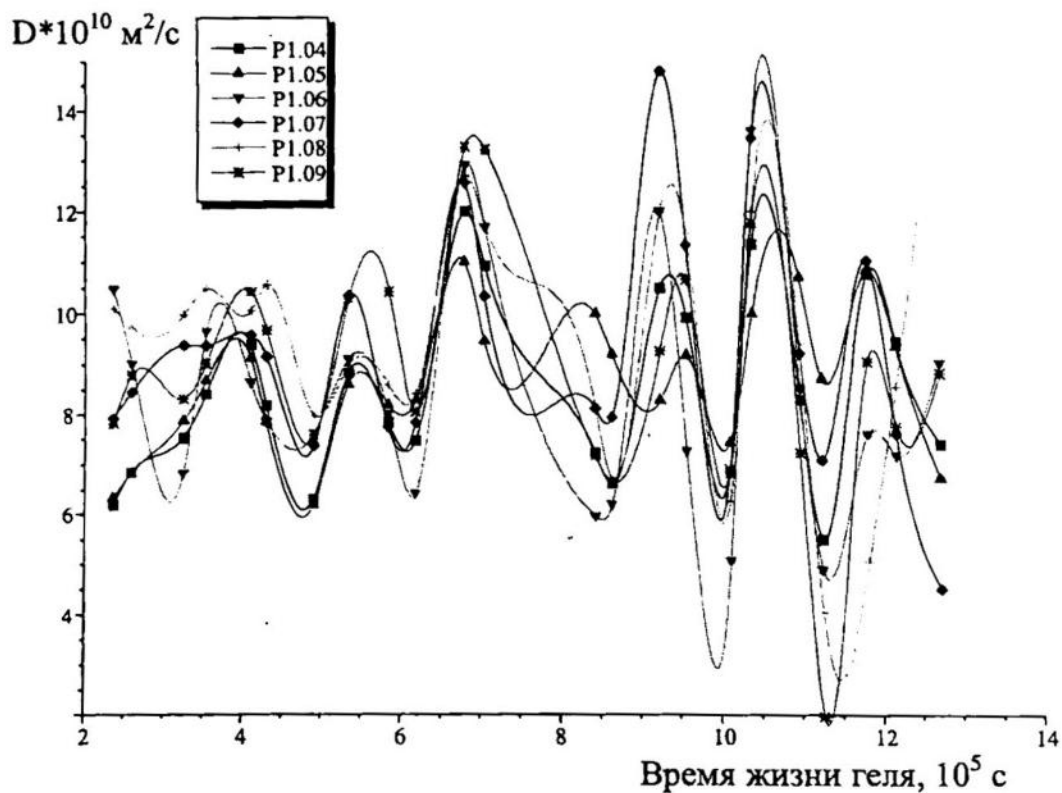


Рис.1. Диффузия ионов  $\text{Y}^{3+}$  в гель кремниевой кислоты при pH 4.0

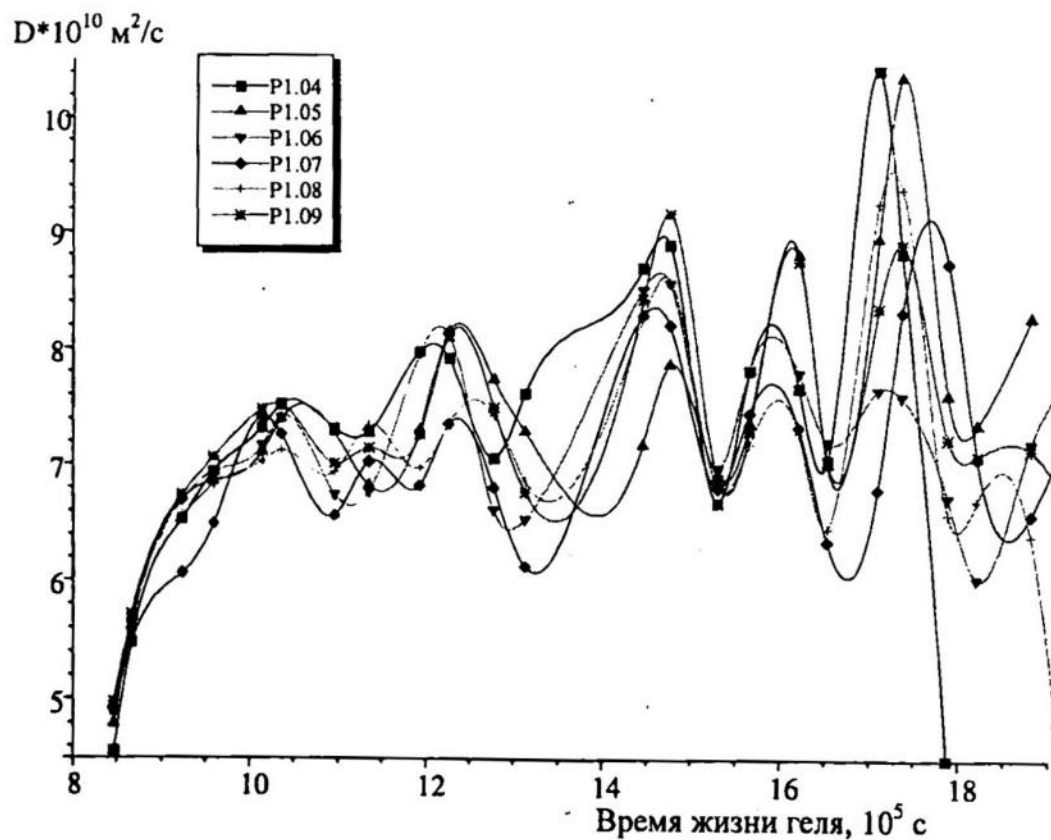


Рис.2. Диффузия ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в гель кремниевой кислоты при pH 4.0



есть, изменяя временные интервалы проведения эксперимента, мы можем обнаружить колебания с разными порядками периодов, что является следствием микроскопической анизотропии диффузионных явлений в гелевом пространстве.

Математическая обработка результатов диффузионных экспериментов подтверждает эти выводы. Авторы ограничились демонстрацией колебаний двух типов. Обобщённая функция, с помощью которой производилось приближение экспериментальных зависимостей, имеет вид:

$$D \cdot 4 \cdot 10^{10} = a + b \cdot \ln[b_1 \cdot \cos(b_2 \cdot (t/10000) + b_3) + b_4 \cdot \sin(b_5 \cdot (t/10000) + b_6)] + c_1 \cdot (t/10000) + c_2 \cdot \ln(t/10000). \quad (17)$$

Примеры зависимостей после расчетных процедур приводятся на рис. 3. Коэффициенты корреляции имели значения от 0.8 до 0.97.

Экспериментально авторами обнаружено также [10], что круговые радиусы аттракторов квантованы, то есть меняются дискретно. Попробуем объяснить это явление, исходя из системы (3). Для этого в двух первых уравнениях системы (3) уберём поляризацию, считая, что она ответственна за внутреннюю структуру аттрактора.

Тогда из (3) мы получаем следующие соотношения:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \left( \vec{v}, \vec{\nabla} \right) \vec{v} = \nu \vec{\nabla} \Delta V + \vec{f}, \quad (17) \cdot$$

$$\vec{v} = \text{grad} V$$

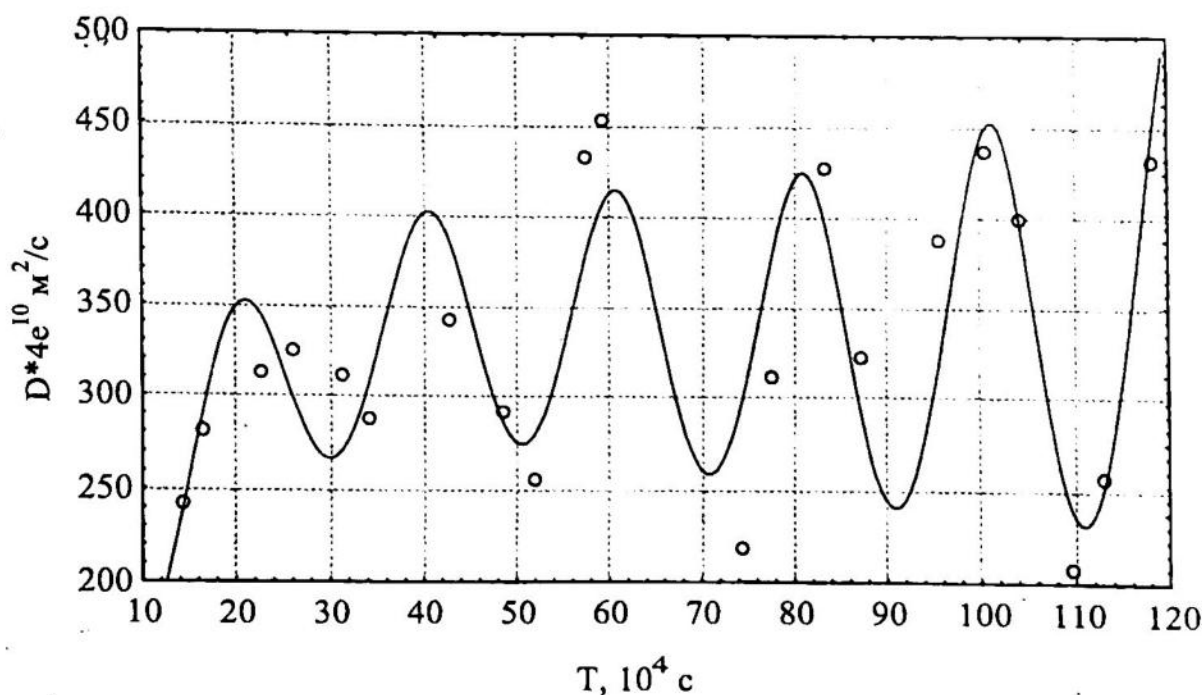


Рис.3. Рассчитанная зависимость диффузии ионов  $Y^{3+}$  от времени при pH 3,5

Убирая градиент и вводя выражение  $V = -v \ln \Psi$ , получим следующее соотношение для  $\Psi$ :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = v \Delta \Psi + f \Psi \quad (18)$$

Если мы разложим  $\Psi$  в ряд по собственным функциям шара, то для Фурье-компонент  $\Psi$  получим соотношение

$$\frac{\partial \Psi_{nm}}{\partial t} = \frac{v}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Psi_{nm}}{\partial r} \right) - \frac{n(n+1)}{r^2} \Psi_{nm} + \frac{A}{r} \Psi_{nm},$$

где  $\frac{A}{r}$  - потенциал, определяемый пучностью Лизеганга. Таким образом, разыскивая  $\Psi_{nm}$  в

виде  $\Psi_{nm} = \sum_{k=1}^{\infty} J_{n+1/2}(\alpha r) \Psi_{nmk}(t)$ , найдем, что  $\alpha$  - нули функций Бесселя, то есть получаем,

что радиусы аттракторов квантованы. То есть дальность продвижения жёстких стенок из гелевых диполей ограничивается нулями собственной функции – или, если говорить с физической точки зрения – ограничиваются видом начального условия, силой кинематической вязкости, которая заставляет аттрактор прекратить рост вне зависимости от взаимодействия с другими аттракторами.

Итак, мы получаем взаимодействие всех трёх факторов. Диффузия и реакции полимеризации позволяют запустить механизм формирования аттрактора и закладывают в него информацию о критическом радиусе роста. Диполи и их взаимодействие обеспечивают «жёсткие стенки», которые не дают аттрактору развалиться под растворяющим или пептизирующим воздействием внешней среды. Кинематическая вязкость, согласуясь с начальными условиями, ограничивает рост аттрактора, опираясь на стартовые условия появления аттрактора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В настоящей работе предложена модель описания гелевых систем, исходя из кинетического уравнения Власова. Первый из этих феноменологических результатов - на основе представлений Власова получено уравнение, описывающее появление колец Лизеганга. Кольца Лизеганга в гелевых оксигидратных системах наблюдаются экспериментально. Получено также в некотором приближении упрощённое уравнение, описывающее формирование спиралеобразных структур, наблюдающихся в эксперименте (разновидность колец Лизеганга).
2. Объяснено квантование круговых радиусов пейсмекеров в оксигидратном геле, наблюдаемых авторами в эксперименте.
3. Авторами показано, что эффективные коэффициенты диффузии в гелевых системах складываются из молекулярной и квазиконвективной компонент. Наложение влияния колебаний разных факторов создаёт сложную периодическую (колебательную) картину диффузии.

---

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Майков А.Р., Свешников А.Г., Якунин С.А. Математическое моделирование плазменного генератора сверхвысокочастотного излучения // ДАН, 1985 – Т. 25. – №6. – С. 883-895.
2. Сухарев Ю.И., Потемкин В.А., Курмаев Э.З., Марков Б.А., Апаликова И.Ю., Антоненко И.В. Автоволновые особенности полимеризации оксигидратных гелей тяжелых металлов // Журн. неорг. химии, 1998. – Т.61. – № 6. – С.855-863.
3. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. – М.: Наука, 1979. С. 21-32.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. – М.: Наука, 1992. С. 59-90.
5. Свешников А.Г., Боголюбов А.Н., Кравцов В.В. Лекции по уравнениям математической физики. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – С. 230-250.
6. Колмогоров А.Н., Фомин С.В. Введение в функциональный анализ. – М.: Наука, 1988. – С. 21.
7. Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В., Курчейко С.В. Эффект периодической диффузионной проводимости в геле кремниевой кислоты // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 1999. – Вып. 2. – С.70-75.
8. Шемякин Ф.М., Михалев П.Ф. Физико-химические периодические процессы.. – М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1938. – С.91-103.
9. Сухарев Ю.И., Антоненко И.В., Марков Б.А. Образование круговых автоволновых пейсмекеров в тонкослойных оксигидратных системах тяжелых металлов. // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 1999. № 3 С. 48-53.

---

**SUMMARY.** In this article we are using Vlasov-Maxwell equations system to describe processes in gels. On the base of Vlasov-Maxwell equation in different physical situations? Using different approximations we gained following physical processes in gels: quantum properties of gels attractors, Lizegang rings in gels, spirals.

---

## ОБРАЗОВАНИЕ КРУГОВЫХ АВТОВОЛНОВЫХ ПЕЙСМЕКЕРОВ В ТОНКОСЛОЙНЫХ ОКСИГИДРАТНЫХ СИСТЕМАХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Ю. И. СУХАРЕВ, Б. А. МАРКОВ, И. В. АНТОНЕНКО

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

---

**АННОТАЦИЯ.** В настоящей работе предлагается ряд экспериментальных данных, показывающих дискретный характер размеров аттракторов в геле. Приведён ряд измерений, фотографий и таблиц. Качественное теоретическое описание предполагает наличие некоторой вязкости, что позволяет записать параболическое уравнение, сходное с уравнением Шредингера для описания этих аттракторов.

---

Гелевые системы оксигидратов тяжелых металлов являются системами живущими, закономерно развивающимися во времени [1]. Периодический характер изменения реологических кривых определяется микрогетерогенным разнообразием геля, который также меняется во времени. Стал более понятным периодический характер изменения таких реологических параметров геля ( $\gamma$ ) как скорости сдвига от касательных напряжений ( $\tau$ ) [2].

Этот эффект нами интерпретируется как автоволновое проявление полимеризационно-пептизационных [3] процессов формирования гелевой матрицы, например, оксигидрата циркония.

В данной работе авторы рассматривают новые экспериментальные и теоретические факты формирования дискретных особенностей структуры гелевой системы оксигидрата циркония, которые подтверждают развивающиеся во времени процессы самоорганизации подобных соединений вообще.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали гели оксигидрата циркония (ГОГЦ), которые синтезировали методом аммиачного осаждения из растворов оксихлорида циркония. Осаждение проводили 10% раствором аммиака при pH 9.0. Данная методика рекомендована в работах [2,4]. Для исследования реологических свойств применяли свежеприготовленные ГОГЦ из растворов оксихлорида циркония переменной концентрации: 65.77(1), 71.25(2), 108.82(3), 119.7(4), 131.54(5), 142.5(6), 150.88(7) ммоль/л. В круглых скобках указаны номера серий образцов. После приготовления гели выдерживали в течение 1 ч., затем маточник декантировали. Конечный объем пробы составлял 10 мл. Содержание циркония в геле определяли весовым методом. Соотношение Т/Ж в гелевой системе выдерживали постоянным. Гели получали в термостате при температурах  $283 \pm 0.5$ ;  $293 \pm 0.5$ ;  $303 \pm 0.5$ ;  $323 \pm 0.5$  К., вискозиметрические характеристики снимали при тех же температурах.

## ОБРАЗОВАНИЕ КРУГОВЫХ АВТОВОЛНОВЫХ ПЕЙСМЕКЕРОВ В ТОНКОСЛОЙНЫХ ОКСИГИДРАТНЫХ СИСТЕМАХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Реологические исследования выполняли на ротационном вискозиметре марки "Reotest-2" в системе коаксиальных цилиндров. Эти исследования оксигидратных гелей  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  позволили получить их полные реологические кривые (ПРК) при различной температуре. В работе [5] представлены поверхности ПРК образцов гелей ГОГЦ серии 1 при 283 и 323К, серий 4 и 7. Показано, что поверхности ПРК воспроизводимы, имеют колебательный характер. В данной работе исследования проводили на образцах, которым соответствуют максимумы и минимумы на кривых ПРК. На этих участках отбирали пробы из измерительной головки вискозиметра для микроскопических исследований. Микроскопические исследования гелей выполняли на поляризационном микроскопе МИН-8 при увеличении  $\times 150$ . Для исследований отбиралась проба и наносилась на предметное стекло в виде капли. Каплю накрывали предметным стеклом без сдвига и изучали в проходящем свете. Характерные участки образцов снимали на фотопленку. Типичная микрофотография геля показана на рис. 2.

При изучении микроструктуры образцов обнаружено появление трех-, четырех-, пяти- и шестигранных зародышей с вогнутыми гранями. Данные зародыши окружены опалесцирующим ореолом гелевой фазы. Подобная форма зародышей наводит на мысль о том, что кристаллиты образуются в местах взаимодействия круговых концентрационных пейсмекеров, развивающихся по автоволновому механизму полимеризации [2]. Обнаруженные кристаллиты имеют оси пятого порядка, что роднит их с обнаруженными относительно недавно квазикристаллами.

В местах контакта пейсмекеров возникает значительный градиент концентрации, приводящий к формированию кристаллитов с вогнутыми гранями. Таким образом, представляется возможным экспериментально оценить диаметр (радиус) круговых двухмерных пейсмекеров в геле (ошибка измерения не превышала 20%, таблица 1).

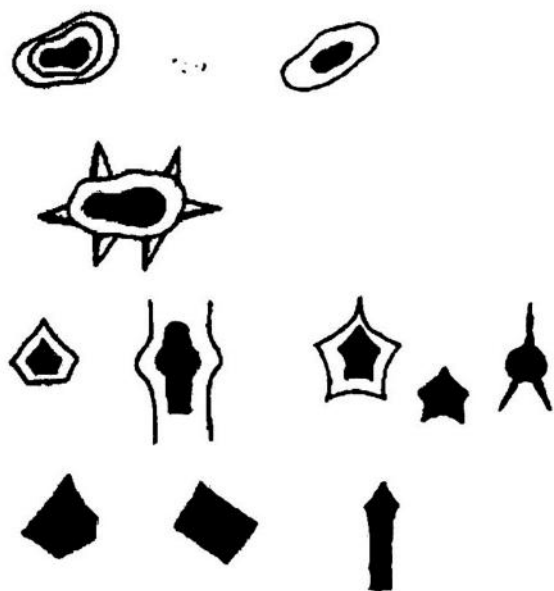


Рис. 1. Типичные формы зародышей кристаллитов, обнаруженные в геле оксигидрата циркония



Рис. 2. Реальная микрофотография геля оксигидрата циркония,  $\times 100$

**Таблица 1.** Размеры круговых пейсмейкеров для пробы № 1 (65,8 ммоль/л) при 30 и 50 °С, 1 час

№	max или min.	Lg g	$\tau$	Размеры пейсмейкеров, $\times 10^{-6}$ м (диаметр)																	
				сек <sup>-1</sup>	$\times 10^{-1}$ Па	3 - х гранные кристаллиты			4 -х гранные кристаллиты			5 -ти гранные кристаллиты			6 -ти гранные кристаллиты						
30 °С																					
1	1 max	1,91	6,7	12,3	12,3	12,3	8,2	8,2	8,2	8,2	16,4	8,2	8,2	12,3	8,2	12,3	12,3	8,2	12,3	12,3	8,2
				8,2	8,2	8,2	12,3	12,3	8,2	8,2	12,3	12,3	8,2	12,3	8,2	-	-	-	-	-	-
2	1 min	1,13	7,2	12,3	12,3	8,2	12,3	8,2	12,3	8,2	12,3	12,3	12,3	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
				12,3	12,3	12,3	12,3	12,3	8,2	12,3	8,2	12,3	8,2	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
3	2 max	1,43	7,5	12,3	12,3	12,3	12,3	12,3	8,2	8,2	12,3	12,3	12,3	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2
				-	-	-	12,3	12,3	12,3	12,3	12,3	8,2	8,2	12,3	8,2	-	-	-	-	-	-
4	2 min	0,43	8,2	12,3	12,3	12,3	12,3	12,3	8,2	8,2	12,3	12,3	8,2	12,3	8,2	-	-	-	-	-	-
				12,3	8,2	8,2	12,3	8,2	8,2	8,2	12,3	8,2	8,2	12,3	8,2	-	-	-	-	-	-
5	3 max	2,39	8,4	12,3	8,2	8,2	12,3	12,3	8,2	8,2	12,3	8,2	8,2	12,3	8,2	12,3	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2
				-	-	-	12,3	12,3	12,3	8,2	12,3	8,2	8,2	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
6	3 min	0,95	8,7	12,3	12,3	8,2	12,3	12,3	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
				-	-	-	12,3	8,2	8,2	8,2	12,3	8,2	8,2	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
				-	-	-	12,3	8,2	12,3	8,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	4 max	2,09	9,1	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	4,1	8,2	8,2	8,2	8,2	4,1	4,1
				-	-	-	8,2	8,2	8,2	4,1	8,2	8,2	8,2	4,1	4,1	-	-	-	-	-	-
8	4 min	0,18	10,5	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	4,1	-	-	-	-	-	-
				-	-	-	12,3	8,2	4,1	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	12,3	-	-	-	-	-	-
				-	-	-	-	-	-	-	8,2	8,2	8,2	4,1	4,1	-	-	-	-	-	-
9	5 max	2,64	11,5	8,2	8,2	4,1	8,2	8,2	4,1	4,1	8,2	8,2	8,2	8,2	4,1	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	4,1
				-	-	-	8,2	4,1	8,2	4,1	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
10	5 min	0,65	12,4	8,2	8,2	4,1	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
				8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	4,1	12,3	4,1	8,2	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
11	poli 1	2,82	14,4	8,2	8,2	4,1	8,2	8,2	8,2	8,2	12,3	8,2	8,2	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
				8,2	8,2	8,2	8,2	4,1	8,2	4,1	12,3	8,2	4,1	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
12	poli 2	3,12	19,9	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
				8,2	4,1	4,1	8,2	8,2	4,1	4,1	8,2	4,1	8,2	8,2	4,1	-	-	-	-	-	-

**ОБРАЗОВАНИЕ КРУГОВЫХ АВТОВОЛНОВЫХ ПЕЙСМЕКЕРОВ  
В ТОНКОСЛОЙНЫХ ОКСИГИДРАТНЫХ СИСТЕМАХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

50 °С																					
1	1 max	0,91	7,2	12,3	12,3	12,3	12,3	8,2	8,2	8,2	12,3	8,2	8,2	12,3	8,2	12,3	16,4	8,2	8,2	12,3	8,2
				-	-	-	12,3	12,3	8,2	8,2	12,3	8,2	8,2	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
				-	-	-	-	-	-	-	12,3	12,3	8,2	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
2	1 min	0,48	7,7	12,3	12,3	12,3	12,3	12,3	8,2	8,2	12,3	12,3	8,2	12,3	8,2	-	-	-	-	-	-
				-	-	-	12,3	8,2	8,2	8,2	12,3	12,3	8,2	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
				-	-	-	12,3	8,2	12,3	8,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	2 max	2,56	8	12,3	12,3	12,3	12,3	12,3	8,2	8,2	12,3	8,2	12,3	8,2	8,2	8,2	12,3	12,3	12,3	12,3	8,2
				-	-	-	12,3	12,3	12,3	8,2	8,2	12,3	12,3	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
				-	-	-	12,3	12,3	12,3	8,2	8,2	12,3	12,3	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
4	2 min	0,65	8,4	12,3	8,2	8,2	12,3	12,3	8,2	8,2	12,3	12,3	8,2	12,3	8,2	-	-	-	-	-	-
				12,3	12,3	8,2	12,3	8,2	12,3	8,2	12,3	8,2	8,2	12,3	8,2	-	-	-	-	-	-
				12,3	12,3	8,2	12,3	8,2	12,3	8,2	12,3	8,2	8,2	12,3	8,2	-	-	-	-	-	-
5	3 max	1,39	8,7	12,3	12,3	8,2	12,3	12,3	12,3	8,2	12,3	12,3	8,2	8,2	8,2	12,3	8,2	12,3	8,2	8,2	8,2
				-	-	-	12,3	12,3	8,2	8,2	12,3	8,2	8,2	12,3	8,2	-	-	-	-	-	-
				-	-	-	12,3	12,3	8,2	8,2	12,3	8,2	8,2	12,3	8,2	-	-	-	-	-	-
6	3 min	1,13	8,9	12,3	12,3	8,2	12,3	12,3	12,3	8,2	12,3	12,3	8,2	12,3	8,2	-	-	-	-	-	-
				12,3	8,2	8,2	12,3	12,3	8,2	8,2	12,3	12,3	8,2	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
				12,3	8,2	8,2	12,3	12,3	8,2	8,2	12,3	12,3	8,2	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
7	4 max	2,09	9,2	12,3	12,3	8,2	12,3	8,2	12,3	8,2	12,3	4,1	12,3	8,2	8,2	12,3	12,3	12,3	8,2	8,2	8,2
				-	-	-	12,3	12,3	12,3	8,2	12,3	8,2	4,1	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
				-	-	-	12,3	12,3	12,3	8,2	12,3	8,2	4,1	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
8	4 min	1,61	9,8	12,3	8,2	8,2	12,3	8,2	12,3	8,2	12,3	4,1	12,3	8,2	4,1	-	-	-	-	-	-
				-	-	-	12,3	8,2	8,2	8,2	12,3	8,2	8,2	4,1	8,2	-	-	-	-	-	-
				-	-	-	-	-	-	-	12,3	8,2	8,2	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
9	5 max	2,82	10,8	12,3	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	12,3	4,1	12,3	8,2	8,2	8,2
				-	-	-	12,3	8,2	8,2	8,2	12,3	8,2	8,2	4,1	8,2	-	-	-	-	-	-
				-	-	-	12,3	8,2	8,2	8,2	12,3	8,2	8,2	4,1	8,2	-	-	-	-	-	-
10	5 min	0,73	11	12,3	12,3	8,2	12,3	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	4,1	-	-	-	-	-	-
				12,3	8,2	8,2	12,3	12,3	8,2	8,2	12,3	4,1	8,2	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
				12,3	8,2	8,2	12,3	12,3	8,2	8,2	12,3	4,1	8,2	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
11	6 max	2,86	11,3	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	4,1	8,2	4,1	8,2	8,2	4,1	8,2	4,1	4,1	8,2	4,1	4,1
				8,2	8,2	4,1	8,2	8,2	8,2	8,2	12,3	4,1	8,2	8,2	4,1	-	-	-	-	-	-
				8,2	8,2	4,1	8,2	8,2	8,2	8,2	12,3	4,1	8,2	8,2	4,1	-	-	-	-	-	-
12	6 min	0,43	11,7	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	4,1	8,2	8,2	4,1	-	-	-	-	-	-
				-	-	-	8,2	8,2	4,1	4,1	8,2	8,2	8,2	8,2	4,1	-	-	-	-	-	-
				-	-	-	-	-	-	-	8,2	4,1	4,1	8,2	4,1	-	-	-	-	-	-
13	7 max	2,39	12,1	8,2	8,2	4,1	8,2	8,2	8,2	4,1	8,2	8,2	8,2	8,2	4,1	8,2	8,2	4,1	8,2	8,2	4,1
				0	0	0	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	4,1	4,1	4,1	-	-	-	-	-	-
				0	0	0	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	4,1	4,1	4,1	-	-	-	-	-	-
14	7 min	0,18	12,7	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
				8,2	8,2	4,1	8,2	8,2	4,1	4,1	8,2	8,2	4,1	8,2	4,1	-	-	-	-	-	-
				8,2	8,2	4,1	8,2	8,2	4,1	4,1	8,2	8,2	4,1	8,2	4,1	-	-	-	-	-	-
15	poli	3,12	17	8,2	8,2	4,1	8,2	4,1	4,1	4,1	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	-	-	-	-	-	-
				4,1	4,1	4,1	8,2	4,1	8,2	4,1	8,2	8,2	8,2	4,1	4,1	-	-	-	-	-	-
				4,1	4,1	4,1	8,2	4,1	8,2	4,1	8,2	8,2	8,2	4,1	4,1	-	-	-	-	-	-

Диаметр обнаруженных пейсмекеров практически не зависит от температуры изучаемой системы (в интервале 10-50<sup>0</sup>С), концентрации матрицеобразующего элемента в системе,

то есть ее вязкости. Обнаружено четыре типоразмера пейсмекеров, имеющих, с учетом ошибки измерения, следующие диаметры:  $\sim 4.0 \cdot 10^{-6}$ ,  $8.0 \cdot 10^{-6}$ ,  $12.0 \cdot 10^{-6}$ ,  $16.0 \cdot 10^{-6}$  м., то есть наблюдается строгая количественная дискретность образования сферических форм пейсмекеров в оксигидратном геле циркония.

Известно, что в одномерном и двумерном случаях автоколебательной среды [3] достаточно сколь угодно слабого локального возмущения частоты  $\omega(r)$  колебаний гелевой среды, чтобы родился пейскекер..

Предлагая гидродинамическую модель движения, например, одноименно заряженных гидратированных или гидролизированных ионов иттрия в гелевой межмицеллярной среде [6], можно аналитически строго получить колебательное уравнение Шредингера, которое справедливо для описания рассматриваемой макромолекулярной коллоидно-химической системы. Этот подход является фактически дополнительным к молекулярно-динамическому моделированию процессов Оствальдова созревания оксигидратных гелей тяжелых металлов, который разобран нами ранее [2]. Попробуем дать описание этого своеобразного квантования, исходя из кинетического уравнения типа Власова [6].

Возьмём два близких сорта частиц геля, которые взаимодействуют друг с другом. В результате получится следующее соотношение:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial f_1}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{x}} + \frac{e_1}{m_1} \vec{E} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{v}} = St[f_1, f_2] \\ \frac{\partial f_2}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f_2}{\partial \vec{x}} + \frac{e_2}{m_2} \vec{E} \frac{\partial f_2}{\partial \vec{v}} = -St[f_1, f_2] \\ n_1 = \int \int \int dv_x dv_y dv_z f_1, n_2 = \int \int \int dv_x dv_y dv_z f_2 \\ \text{div } \vec{E} = 4\pi(n_1 + n_2), \\ f_1|_{t=0} = B(x, y) \delta(v_x - v_{0x}) \delta(v_y - v_{0y}) \delta(v_z - v_{0z}) \\ f_2|_{t=0} = A(x, y) \delta(v_x - v_{0x}) \delta(v_y - v_{0y}) \delta(v_z - v_{0z}) \end{array} \right. \quad (1)$$

где  $q_1, q_2$  - заряды частиц геля  $f_1$  и  $f_2$ ,  $m_1$  и  $m_2$  их массы соответственно,  $\vec{E}$  - электрическое поле, создаваемое частицами; выражения вида

$$\vec{a} \frac{\partial}{\partial \vec{b}} = a_x \frac{\partial}{\partial b_x} + a_y \frac{\partial}{\partial b_y} + a_z \frac{\partial}{\partial b_z},$$

$St[f_1, f_2]$  - штосс - член, вид которого мы пока не будем конкретизировать;  $v_{0x}, v_{0y}, v_{0z}$  - некоторые начальные скорости частиц геля;  $v_{0x}, v_{0y}, v_{0z}$  - могут быть функциями координат.

Проводя преобразование Фурье по скорости и предполагая, что штосс - член уравнения, который позволяет использовать метод приведения системы уравнений к гидродинамической аналогии, получим:



$$\begin{cases}
 \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \left( \vec{v} \frac{\partial}{\partial x} \right) \vec{v} = \frac{q_1}{m_1} \vec{E} + \vec{\mathfrak{S}} \\
 \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \left( \vec{u} \frac{\partial}{\partial x} \right) \vec{u} = \frac{q_2}{m_2} \vec{E} + \vec{\mathfrak{R}} \\
 \frac{\partial n_1}{\partial t} + \operatorname{div} (n_1 \vec{v}) = J \\
 \frac{\partial n_2}{\partial t} + \operatorname{div} (n_2 \vec{u}) = R \\
 \operatorname{div} \vec{E} = 4\pi (n_1 + n_2) \\
 \vec{v} |_{t=0} = \{v_{0x}, v_{0y}, v_{0z}\} \quad \vec{u} |_{t=0} = \{u_{0x}, u_{0y}, u_{0z}\}
 \end{cases} \quad (2)$$

где  $\vec{v}, \vec{u}$  - гидродинамические скорости частиц первого и второго сорта в межмицеллярной жидкости,  $\vec{\mathfrak{S}}, \vec{\mathfrak{R}}$  - некоторые вклады, определяемые наличием штосс - члена,  $J, R$  - вклады в изменение плотностей  $n_1, n_2$ , также обусловленные наличием штосс - члена.

Вид штосс - члена неизвестен и должен быть определён из эксперимента. Мы воспользуемся модельной записью штосс - члена:

$$\begin{aligned}
 St[f_1, f_2] &= v \frac{\partial}{\partial \vec{v}} \left\{ f_1 \Delta \vec{v} \right\} + \alpha f_1 + \beta f_2 \\
 St[f_1, f_2] &= \mu \frac{\partial}{\partial \vec{u}} \left\{ f_2 \Delta \vec{u} \right\} + \gamma f_1 + \delta f_2
 \end{aligned} \quad (3)$$

Тогда выражения для  $\vec{v}$  и  $\vec{u}$  примут вид:

$$\begin{cases}
 \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \left( \vec{v} \frac{\partial}{\partial x} \right) \vec{v} = \frac{q_1}{m_1} \vec{E} + v \Delta \vec{v} \\
 \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \left( \vec{u} \frac{\partial}{\partial x} \right) \vec{u} = \frac{q_2}{m_2} \vec{E} + \mu \Delta \vec{u} \\
 \frac{\partial n_1}{\partial t} + \operatorname{div} (n_1 \vec{v}) = \kappa_1 n_1 + \kappa_2 n_2 \\
 \frac{\partial n_2}{\partial t} + \operatorname{div} (n_2 \vec{u}) = \kappa_3 n_1 + \kappa_4 n_2
 \end{cases} \quad (4)$$

Сюда следует добавить начальные и граничные условия, а также уравнения для электрического поля  $\vec{E}$ . В целом система получается очень сложной, нелинейной, поэтому вы-

берем модельный потенциал вида  $\varphi = \frac{A}{r^2}$ . Это позволяет отбросить уравнение для электрического поля. В результате задача становится существенно проще.

Решение системы (4) будем искать следующим образом: электрическое поле записываем как  $\vec{E} = -\text{grad}\varphi$  (пренебрегаем магнитным полем). Пусть теперь  $\vec{v} = \text{grad}I$ ,  $\vec{u} = \text{grad}L$ , где  $L, I$  - неизвестные нам скалярные функции. Подставим эти выражения в уравнения (4) для скоростей, получаем:

$$\begin{cases} \frac{\partial I}{\partial t} + \frac{1}{2} \left( \left( \frac{\partial I}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial I}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial I}{\partial z} \right)^2 \right) = -\frac{q_1}{m_1} \varphi + v\Delta I + C_1 \\ \frac{\partial L}{\partial t} + \frac{1}{2} \left( \left( \frac{\partial L}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial L}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial L}{\partial z} \right)^2 \right) = -\frac{q_2}{m_2} \varphi + \mu\Delta L + C_2 \end{cases} \quad (5)$$

Скалярные функции  $L, I$  будем искать как  $I = -v \ln \Psi$ ,  $L = -\mu \ln \Phi$ . Подставляя  $L, I$  в (5), получаем:

$$\begin{cases} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{q_1}{m_1 v} \varphi \Psi + \frac{C_1}{v} \Psi + v\Delta \Psi \\ \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{q_2}{m_2 \mu} \varphi \Phi + \frac{C_2}{\mu} \Phi + \mu\Delta \Phi \end{cases} \quad (6)$$

Из (6) следует, что уравнения для каждой из неизвестных функций  $\Phi, \Psi$  можно решать отдельно.

Попытаемся написать уравнение для  $\Psi$ . Для того, чтобы получить полную краевую задачу для  $\Psi$ , необходимы начальные и краевые условия. Начальные условия известны, необходимы краевые условия.

## ПОСТАНОВКА КРАЕВОГО УСЛОВИЯ

Задача состоит в том, чтобы построить решение в некоторой ограниченной или неограниченной областях. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что решение этой задачи отлично от нуля в некоторой ограниченной области, за пределами которой решение нулевое. Таким образом, исходя из некоторых физических или математических соображений, необходимо отсечь остальную область, ограничив решение уравнения некоторой конечной областью. Такой подход, позволяющий отбросить неограниченную область, перенося краевое условие из бесконечности, называется постановкой краевых условий как "условий типа излучения". Впервые этот подход, основанный на точных математических рассуждениях, был применён в работе [7].

Применим этот подход, используя некоторые физико-химические соображения для отбрасывания неограниченной области. Доказательства подобной применимости следует строить на физико-химических, а не на математических рассуждениях.

**ОБРАЗОВАНИЕ КРУГОВЫХ АВТОВОЛНОВЫХ ПЕЙСМЕКЕРОВ  
В ТОНКОСЛОЙНЫХ ОКСИГИДРАТНЫХ СИСТЕМАХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

Для постановки начальных условий как "условий типа излучения" из физических соображений следует полагать, что за пейсмейкером радиуса  $r = R$  процессы автоволновой закрутки гелевых фрагментов прекращаются, так как при этом достигается некоторый критический размер зародыша на границе с соседним пейсмейкером, где развивается другой процесс - кристаллизация. Следовательно, мы вправе поставить на границе этого пейсмейкера простейшее краевое условие:  $(\text{grad}\Psi)|_{r=R} = 0$ ,  $(\text{grad}L)|_{r=R} = 0$ .

Учитывая требование ограниченности пейсмейкера при  $r = 0$  и оставляя только  $X$  и  $Y$  координаты, получим следующее соотношение:

$$\begin{cases} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = v\Delta\Psi + \Psi\left(\frac{q_1 A}{m_1 v r^2} + E_0\right) \\ \Psi|_{t=0} = \Psi_0(x, y) \\ |\Psi|_{r=0} < C \\ \left(\frac{\partial \Psi}{\partial r}\right)_{r=R} = 0 \end{cases} \quad (7)$$

Найдём собственные функции области. Будем искать решение уравнения в виде ряда:

$$\tilde{\Psi} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp(in\varphi) R_n(r). \text{ Тогда для каждой из гармоник } R_n \text{ получаем соотношение}$$

$$\begin{cases} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{dR_n}{dr} \right) - \frac{n^2}{r^2} R_n = \left( \lambda - \frac{q_1 A}{m_1 v r^2} \right) R_n \\ R_n'|_{r=R} = 0, |R_n|_{r=0} < C \end{cases} \quad (8)$$

Введём  $\zeta_n^2 = n^2 - \frac{q_1 A}{m_1 v}$ . Тогда  $R_n = C_1 J_{\zeta_n}(\sqrt{\lambda}r) + C_2 J_{-\zeta_n}(\sqrt{\lambda}r)$ , если  $\zeta_n \in N$ , где  $N$  - множество целых чисел.

Следовательно,  $C_2 = 0$ , так как  $J_{-\zeta_n}(\sqrt{\lambda}r)$  неограничено в нуле; для  $\lambda$ :  $R_n'|_{r=R} = 0$ , то есть  $J_{\zeta_n}'(\sqrt{\lambda}R) = 0$ . Следовательно,  $\lambda = \left(\frac{\mu_{\zeta_n}}{R}\right)^2$ , где  $\mu_{\zeta_n}$  - нуль производной функции Бесселя

$J_{\zeta_n}'(x)$ . Отсюда получается и всё остальное выражение:

$$\Psi = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n(t) \exp(in\varphi) J_{\zeta_n} \left( \mu_{\zeta_n} \frac{r}{R} \right), \text{ величина же } A_n(t) \text{ определяется так:}$$

$$A_n(t) = \frac{1}{\left\| \exp(in\varphi) J_{\zeta_n} \left( \mu_{\zeta_n} \frac{r}{R} \right) \right\|_2} \int_0^R r dr \int_0^{2\pi} d\varphi \exp(in\varphi) J_{\zeta_n} \left( \mu_{\zeta_n} \frac{r}{R} \right) \quad (9)$$

Рассмотрим частный случай:  $\Psi_0(x, y) = 1$ . Тогда решение может быть записано в виде собст-

венной функции лишь тогда, если  $\varphi = -\frac{A}{r^2}$ ,  $\zeta_0 = \sqrt{\frac{Aq_1}{vm_1}}$ , и всё решение имеет вид:

$$\Psi = a_0 \exp\left(-\left(\frac{\zeta_0}{R}\right)^2 t\right) J_{\zeta_0}\left(\mu_0 \frac{r}{R}\right), \text{ где } a_0 - \text{ константа, полученная по приведённой выше формуле.}$$

ле.

Отсюда  $\vec{v} = \{v_r, 0\}$ ;

$$v_r = v \frac{\mu_{\zeta_0}}{R} \frac{J'_{\zeta_0}\left(\mu_{\zeta_0} \frac{r}{R}\right)}{J_{\zeta_0}\left(\mu_{\zeta_0} \frac{r}{R}\right)} \quad (10)$$

Заметим, что при этом количество гармоник определяется начальным молекулярным распределением фрагментов геля. При этом старшие гармоники (т.е. с большим  $\zeta$ ) геля вытесняются гармониками с меньшим  $\zeta$ .

Как получаются гармоники с меньшим радиусом? Это явление интерпретируется так: в начальный момент времени могут отсутствовать гармоники низших порядков; тогда граничные условия как "условия типа излучения" необходимо переместить с  $r = R$  глубже в область пейсмекера, при этом потенциал будет полностью экранирован тогда, когда функция Бесселя в числителе (10) достигнет нуля.

Решим теперь для нашего простейшего случая уравнения для  $n_1, n_2$ . Пусть существует такая переменная  $\xi$ , что оператор  $\frac{\partial f}{\partial t} + v_r \frac{\partial f}{\partial r}$  может быть представлен в виде  $\frac{\partial f}{\partial \xi}$ . Тогда уравнения для плотностей геля из (2) примут вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial n_1}{\partial \xi} = \kappa_1 n_1 + \kappa_2 n_2 \\ \frac{\partial n_2}{\partial \xi} = \kappa_3 n_1 + \kappa_4 n_2 \end{cases} \quad (11)$$

Решение этого уравнения имеет вид:  $n_1 = \frac{\partial}{\partial r} (A_1 \exp(\lambda_1 \xi) + B_1 \exp(\lambda_2 \xi))$ ,  $n_2 = \frac{\partial}{\partial r} (A_2 \exp(\lambda_1 \xi) + B_2 \exp(\lambda_2 \xi))$ , где  $A_1, A_2, B_1, B_2$  - постоянные, определяемые из начальных условий. Отметим, что величина  $\xi$  определяется соотношением

$$t = \xi + \frac{v \mu_{\zeta_0}}{R} \int_0^r \frac{J_{\zeta_0}\left(\mu_{\zeta_0} \frac{r}{R}\right)}{J'_{\zeta_0}\left(\mu_{\zeta_0} \frac{r}{R}\right)} dr \quad (12)$$

## ОБРАЗОВАНИЕ КРУГОВЫХ АВТОВОЛНОВЫХ ПЕЙСМЕКЕРОВ В ТОНКОСЛОЙНЫХ ОКСИГИДРАТНЫХ СИСТЕМАХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

В системе возникают колебания, если коэффициенты правой части (6) удовлетворяют следующему условию:  $(\kappa_1 - \kappa_4)^2 + 4\kappa_3\kappa_2 < 0$ . Эти колебания будут затухающими, если  $\kappa_1 + \kappa_4 < 0$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Экспериментально обнаружен эффект квантования диаметров круговых пейсмейкеров при формировании оксигидратных гелей тяжелых металлов во времени, далеких от состояния равновесия.

2. Математически строго, используя кинетические уравнения типа Власова, показан колебательный характер образования дискретного набора плоских круговых пейсмейкеров в самоорганизующейся двухмерной гелевой системе полимерных оксигидратов тяжелых металлов.

3. Установлена тенденция к формированию в данной системе пейсмейкеров меньшего радиуса (превалирование высокочастотных колебаний), что подтверждается экспериментально.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сухарев Ю.И., Миняева О.А. Исследование полимеризации оксигидратных гелей гадолиния // Коллоидный журнал, 1999. – Т.61. №2. С. 247-250.
2. Сухарев Ю.И., Потемкин В.А., Курмаев Э.З., Марков Б.А., Апаликова И.Ю., Антоненко И.В. Автоволновые особенности полимеризации оксигидратных гелей тяжелых металлов // Журн неорг. химии, 1999. – Т.44. – №6. – С.855-863.
3. Лоскутов А.Ю., Михайлов А.С. Введение в синергетику. – М.: Наука, 1990. – С.76-77.
4. Антоненко И.В. Периодические свойства гелей оксигидрата циркония / Дисс. ... канд. хим. наук. Челябинск: ЮУрГУ, 1999. – 170с.
5. Сухарев Ю.И. Антоненко И.В. Водородная связь как причина надмолекулярных особенностей формирования оксигидрата циркония / Сб. науч. трудов "Химия, технология и промышленная экология неорганических соединений". – Пермь: Изд. Перм. ун-та, 1999. Вып.2. С.60-66
6. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. – М.: Наука, 1979. С. 60-95.
7. Майков А.Р., Свешников А.Г., Якунин С.А. Математическое моделирование плазменного генератора сверхвысокочастотного излучения // ДАН, 1985 – Т.25. №6. С. 883-895.

**SUMMARY.** In this article we are describing series of experimentsl data, which make vivid the diskrete character of gels attractors. There are measures and tables to illustrtate this. Theoretical description propose that some voscosity be in gel. This allows us to write parabolic equaton, like the Schrodinger one to describe properties of these attractors.

## XPS-STUDIES OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF METALL-METALLOID SYSTEMS

I.N.SHABANOVA, V.I.KORMILETS, N.S.TEREBOVA

Physical-Technical Institute, Ural Division of RAS, Izhevsk, Russia

E-mail: :xps@fti.udmurtia.su

---

**ABSTRACT.** For the stoichiometric compounds FeSi, FeGe, FeSn, FeAl, and FeP the X-ray photoelectron spectra of valence bands are obtained and the calculations of their electronic structure are carried out by the full-potential linear muffin-tin-orbital method (FP-LMTO) and by the tight-binding linear muffin-tin-orbital atomic sphere-approximation method (TB-LMTO-ASA). A satisfactory agreement of the X-ray photoelectron spectra and the calculated density of states curves is obtained. The comparison of the experimental spectra with the calculated curves shows that if the second component (X) of an alloy belongs to the same (IVth) group of periodic table, the p-d hybridization is maximum in the alloy FeSi and decreased with the increase in the atomic radius (atomic number) of X. If X belongs to the same (IIIth) row of periodic table, then the p-d hybridization is maximum in FeAl and decreased with the increase in the number of p-electrons of X.

Keywords: X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Electronic Structure, valence band, calculated curve, atomic radius, p-d hybridization.

---

### 1. INTRODUCTION

One of the actual problems of solid state physics at present is the study of the relation of physical properties of binary systems "transition metal-metalloid" to the changes in their electronic structure. The aim of the given work is to study the formation of valence band structure of the system Fe-X (X is a sp-element) in depend on the atomic radius of X, when X belongs to the same group of periodic table (X=Si, Ge, Sn), and on the p-shell occupation of X, when X belongs to the same row of periodic table (X=Al, Si, P), both experimentally by the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) method and theoretically by the density of states (DOS) calculations.

The X-ray photoelectron spectra were obtained with an electron magnetic spectrometer [1]. The excitation energy was  $h\nu = 1486.6$  eV overall. In order to disturb the surface composition of binary alloys minimally, we used mechanical cleaning *in situ* (by a tungsten brush). Vacuum in the main chamber was  $10^{-9} - 10^{-10}$  Torr. The quality of surface cleanness was controlled by Fe2p, O1s, and C1s -core-level XPS-spectra.

The theoretical calculations of DOSs and partial DOSs for the paramagnetic materials were carried out by the first-principles full-potential LMTO method [2]. For the ferromagnetic and antiferromagnetic materials the tight-binding LMTO-ASA method was used [3]. Both methods were scalar-relativistic and based on the local-density approximation (LDA).

To interpret the experimental results a model was adopted by us, which describes the formation of valence band structure in the systems, where the spatial overlap of Fe3d and Xp-wave functions, and therefore the p-d hybridization, occurs. According to this model in the case of strong hybridization the distribution of p-DOS of the second component of alloy X manifests itself in the total valence band structure, which should reflect mainly the d-DOS of iron (because of the greater photoelectron cross-section of d-electrons compared to that of p-electrons) [4].

## 2. RESULTS AND DISCUSSION

Let us first study the formation of valence band structure of the systems FeX (X=Si, Ge, Sn) in depend on the atomic radii of X from the same group of elements, i.e. when the number of p-electrons of X is the same.

In Fig.1 the experimental XPS spectra and the calculated partial DOS and total DOS curves are presented for the compound FeSi. One can see that the distribution of partial p-DOS is changed slightly, when one passes from pure silicon to the alloy FeSi. On the contrary, in the distribution of d-DOS of Fe in FeSi the features manifest themselves which are peculiar to the distribution of p-DOS of Si. This indicates the strong hybridization of Fe3d and Si3p states. A much greater intensity of partial d-DOS of Fe near  $E_f$  in comparison with that of p-DOS of Si given an evidence that this energy range is contributed beside the hybridized d-states also by the Fe3d states, which do not take part in the bond Fe-Si. The calculations also show that Si3d states also contribute the hybridization in the valence band primarily with Si3p states. As in our previous work [ ] there is good agreement between the calculated total DOS of FeSi and the shape of XPS valence band spectrum both in the positions of features and in their relative intensities.

The comparison of X-ray valence band photoelectron spectra and the calculated total DOS curves of the isoelectronic compounds of the same metalloid content FeSi, FeGe, and FeSn (Figures 1, 2, 3) shows their good agreement in the overall form. One can note that the main maximum  $c$  in both partial d and p DOS curves and the XPS spectra of FeGe and FeSn splits into two peaks ( $c$  and  $c'$ ) (Figures 2,3) in opposite to FeSi. This is because in the case of FeSi the maxima of partial distributions of Fe3d and Si3p electrons coincide (Fig.1), while in the case of FeGe and FeSn such a coincidence is not observed. Furthermore, the splitting size  $\Delta E$  (separation between the maxima  $c$  and  $c'$  in XPS spectra) is increased in the sequence FeSi ( $\Delta E=0$  eV), FeGe ( $\Delta E=0.5$  eV), FeSn ( $\Delta E=0.8$ eV) so that in FeSn the effect is most prominent. Therefore we may conclude that in the sequence of compounds FeSi, FeGe, and FeSn the hybridization of Fe3d and X p-electrons is regularly decreased.

The rise of intensity of DOS near  $E_f$  indicates the increase in the number of localized Fe3d electrons not involved in the hybridized d-p bonding. In particular in FeSi the energy gap  $\sim 0.1$ eV occurs, in FeGe the DOS at  $E_f$  is equal to 8 states /(eV/cell) and in FeSn the DOS at  $E_f$  is equal to 12 states /(eV/cell).

Thus the study of systems Fe-X, where x are is the same group of elements and therefore have the same number of valence p electrons, have shown that the hybridization of Fe3d and Xp

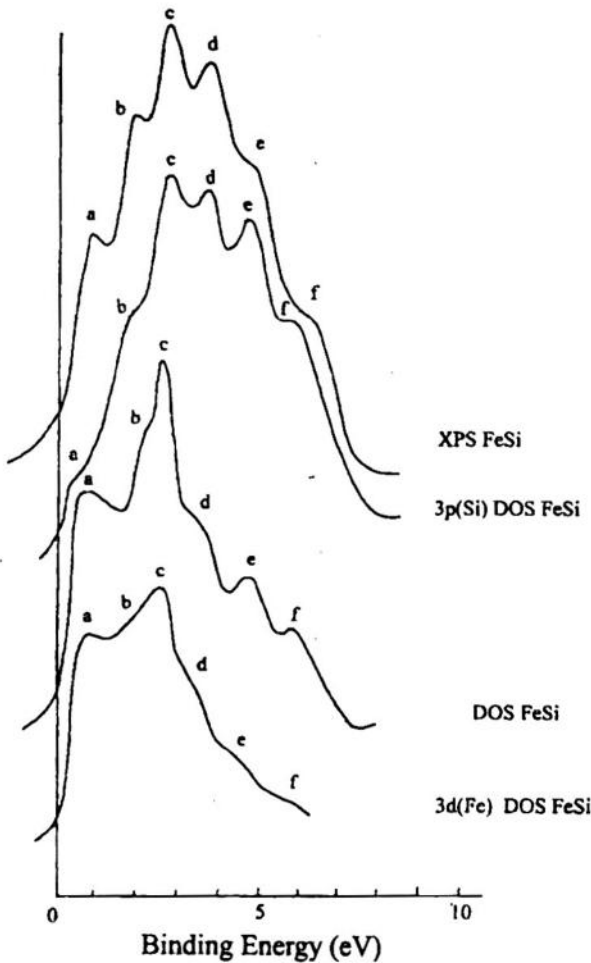


Fig.1. XPS valence band spectrum and the calculated total and partial DOS curves for FeSi

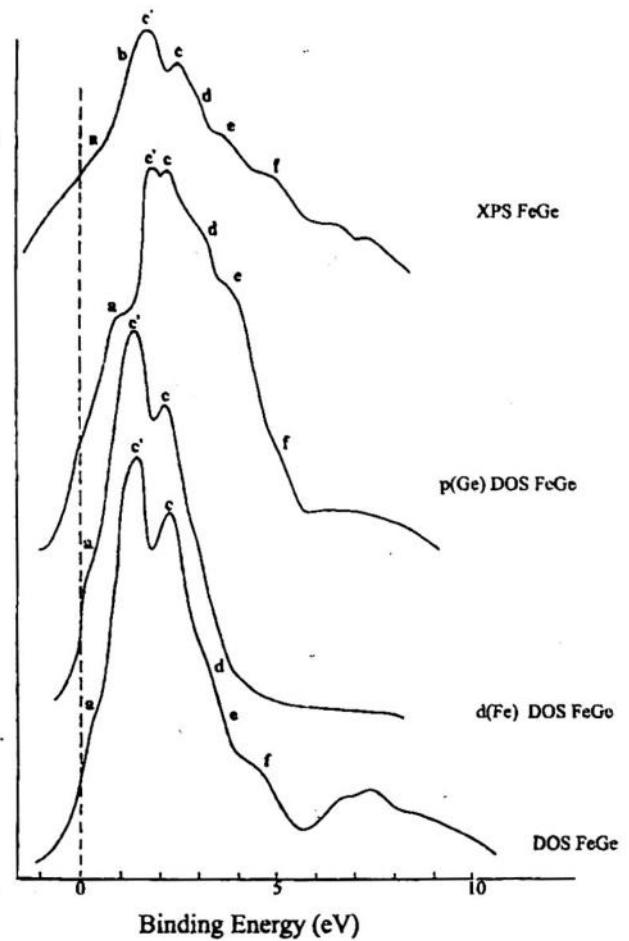


Fig.2. XPS valence band spectrum and the calculated total and partial DOS curves for FeGe

electrons is the strongest for FeSi and falls the more the greater atomic radius has the second component X.

Now let us pass to the study of the formation of valence band structure of the compounds FeX, where X are in the same period of elements ( $X=Al, Si, P$ ). In Fig.4 the XPS valence band spectrum as well as the calculated partial and total DOS curves are shown for FeAl. The strong hybridization of Fe3d and Al3p electrons manifests itself in the similarity of structure features of partial DOSs of Fe3d and Al3p states. In contrast with FeSi the contribution of Al3p states in the system FeAl is remarkable near  $E_f$  and a peak of these states coincides in energy with the main peak due to Fe3d states. A perceptible contribution to the hybridization can be also seen from the d-states of Al.

It should be noted that in both compounds FeAl and FeSi, where the strong d-p hybridization occurs, the shape of XPS spectrum is very similar to that of the corresponding X(p) -DOS curve. This is in agreement with the model of formation of valence band structure proposed in [4] for transition metal - metalloid systems.



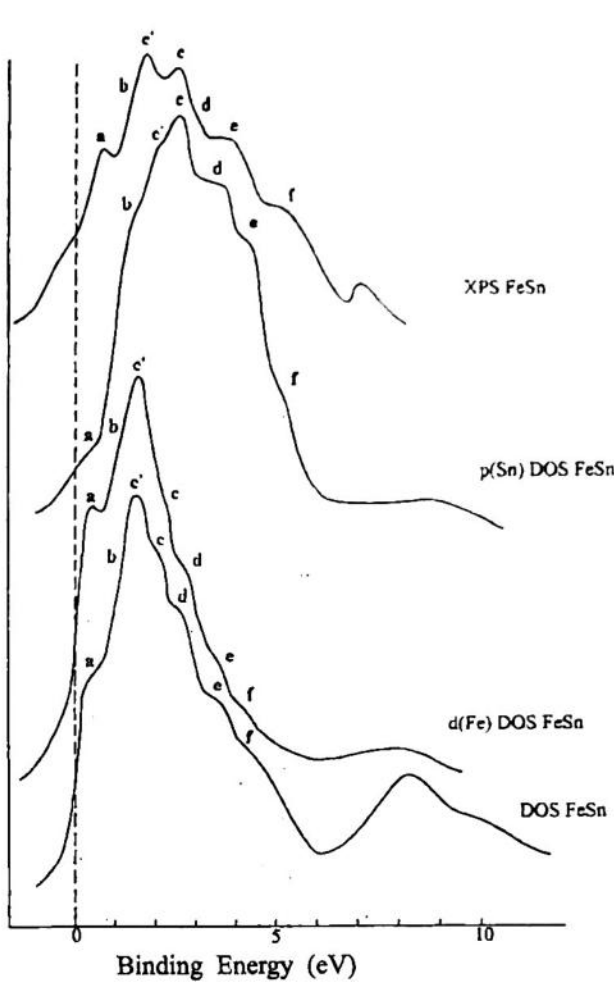


Fig.3. XPS valence band spectrum and the calculated total and partial DOS curves for FeSn

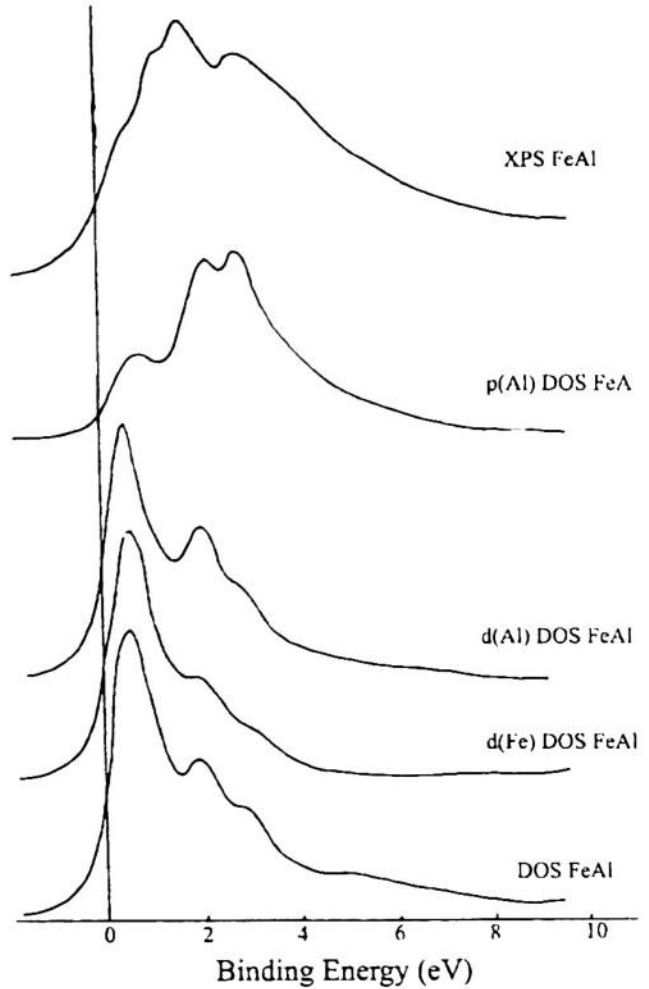


Fig.4. XPS valence band spectrum and the calculated total and partial DOS curves for FeAl

In Fig.5 the XPS valence band spectrum and the partial and total DOS curves are presented for the compound FeP. The comparison of the experimental curve and the calculated total DOS curve shows quite a good agreement in the shape of both curves. One can see that in the region 1.0 – 2.0 eV, where Fe3d states dominate, p-states of phosphorus have a low density. In the XPS spectrum of FeP in the energy range 3-8 eV the structure features of d-DOS of Fe correspond to the structure features of p-DOS of P, which is the sign of the hybridization of d and p electrons at these energies.

Unlike in FeSi and FeAl the valence band structure of FeP at the energies near  $E_f$  resembles the valence band structure of pure Fe-bcc, i.e. in this compound the localized d-states are dominant. Nevertheless in the region near 3.5 eV the hybridization between Fe3d and P3p states clearly occurs, which can be concluded from the fact that the structure features of partial d-DOS of Fe are similar to those of partial p-DOS of P at these energies.

As it was shown in [5] an important role in the formation of the electronic structure of transition metal-metalloid systems plays the symmetry of d-state wave functions. In the crystal field of octahedral symmetry d-states are splitted into  $d_{eg}$  (two-fold degeneracy) and  $t_{2g}$  (three-fold

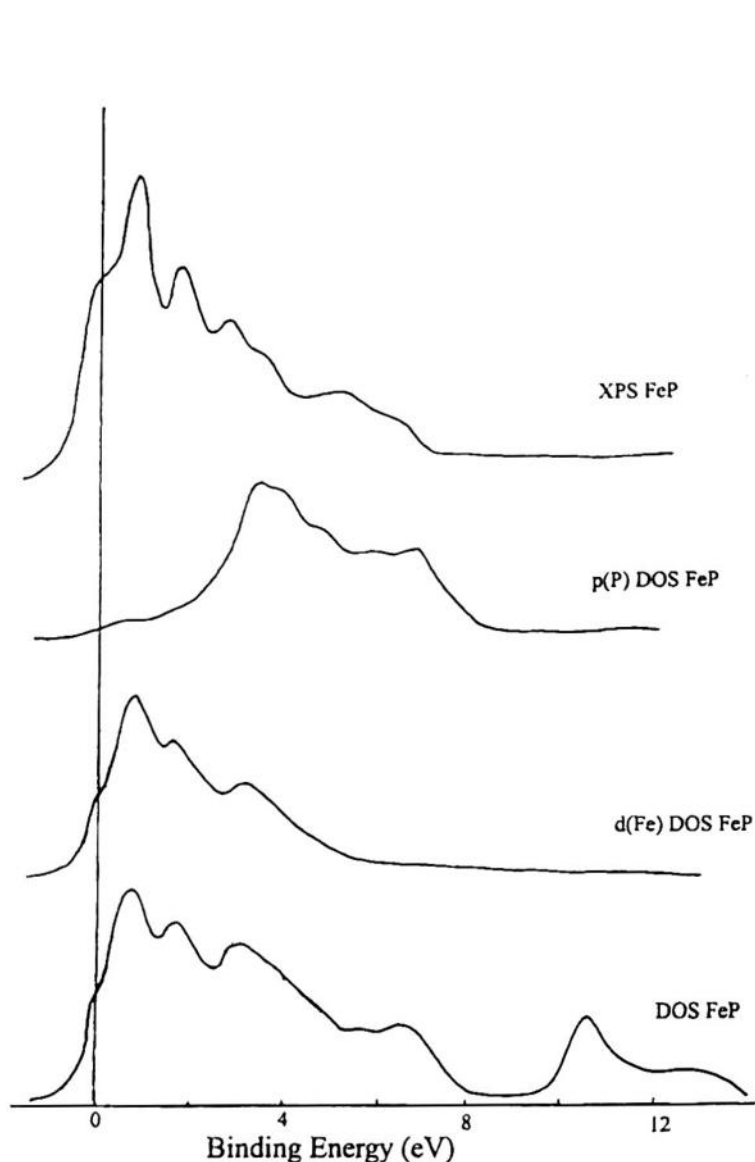


Fig.5. XPS valence band spectrum and the calculated total and partial DOS curves for FeP

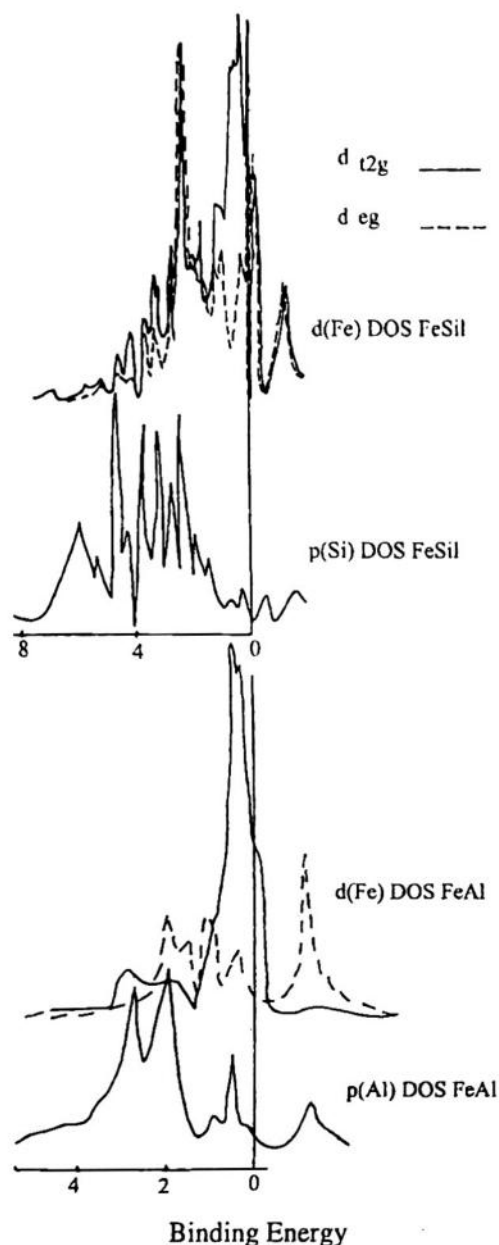


Fig.6. Calculated partial  $d_{eg}$  and  $d_{t_{2g}}$  DOS of Fe and p-DOS of Si and Al in the compounds FeSi and FeAl, respectively.

degeneracy) states which have chemically different properties. Both band [6] and cluster [7] calculations of transition metal – metalloid systems showed that d-electrons of  $e_g$ -symmetry are inclined to form the directional covalent bonds  $\sigma$  with p-electrons of metalloid. d-electrons of  $t_{2g}$ -symmetry form easier the bonds of metallic type in case they do not overlap with  $p_\sigma$ -orbitals.

In Fig.6 we present the calculated partial DOS of  $d_{eg}$  and  $d_{t_{2g}}$  states of Fe and that of p-states of the second alloy component for each the compounds FeSi and FeAl. The comparison of these results shows that in FeSi mainly the hybridization of Fe( $d_{eg}$ ) and Si(p) states occurs as has already been concluded above. Reversely in FeAl the hybridization of Fe( $d_{t_{2g}}$ ) and Al(p) states occurs. It is early seen in the figure that in these compounds  $d_{t_{2g}}$ -states dominate near  $E_f$ , while  $d_{eg}$ -states are

somewhat distant from  $E_f$ . In addition the  $d_{12g}$  states have greater density of states because they are greater in number. All these differences in the electronic structure naturally lead to the differences in physical properties of the alloys FeSi and FeAl.

Thus the comparison of valence band structures of the ordered alloys FeAl, FeSi, FeP and their partial DOSs suggests the maximum hybridization of Fe(d) and X(p) electrons in the alloy FeAl and the decrease of hybridization with the increase of the number of p-electrons of X in the same period of elements. The type of the symmetry of Fe3d electrons participating the d-p hybridization affects significantly the properties of the alloys studied.

### 3. CONCLUSION

The XPS studies of binary systems transition metal – metalloid (metalloid is sp-element) and their comparison with the calculated total and partial densities of states showed that:

1. In the case of strong hybridized d-p bonding the shape of the XPS valence band spectrum is similar to the distribution of p-density of states of the metalloid component (FeSi, FeGe, FeSn, FeAl). In the case of weak hybridization of d and p-electrons the shape of a XPS valence band spectrum reproduces the main features of partial d-DOS of Fe (e.g. in FeP).

2. In the compounds, where X belong to the same group of elements (here IV th group), and therefore have the same number of valence p-electrons, the hybridization of Fe3d and X(p) –electrons is maximum in the compound FeSi and is decreased with the increase in the atomic radius of X.

3. In the compounds, where X belong to the same period of elements (here III rd period) and therefore have different number of valence p-electrons, the hybridization of Fe3d and X(p) electrons is maximum in the compound FeAl and is decreased with the increase in the number of p-electrons of X.

4. Physical properties of transition metal –metalloid compounds are greatly affected by the symmetry of electrons participating the d-p hybridization.

In summary the previously proposed model [4] satisfactorily describes the structure of XPS valence band spectra of a number of transition metal – metalloid systems with strong hybridization.

### REFERENCES

1. I.N. Shabanova, L.V. Dobysheva, D.V. Varganov, V.G. Karpov, L.G. Kovner, O.I. Kljushnikov, Yu. G. Manakov, E.A. Makhonin, A.V. Khajdarov, V.A. Trapeznikov, *Izvest. AN SSSR: Ser. Fizicheskaya* 50 (1986) 1677.
2. K.H. Weyrich. *Phys. Rev. B* 37 (1988) 10269.
3. O.K.Andersen, Z. Pawlowska, O. Jepsen, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 5253.
4. N. Shabanova, *Fizika metallov i metallovedenie* 79 (1995) 79.
5. I.N. Shabanova, V.I. Kormilets, L.D. Zagrebin, N.S. Terebova, *Surface Sci.* 447 (2000) 112.
6. E.A. Zhurakovskii, *Electronnaja structura tugoplavkikh soedinenij*, Naukova Dumka, Kiev, 1976. (in Russian)

7. P. Costa, R.R. Conte, Compounds of Interest Reactor Technology. Ed. I.T. Waber, P. Chiotti, 1964, 250p.
8. V.A. Gubanov, E.Z. Kurmaev, A.L. Ivanovskii, Kvantovaja khimija tverdogo tela, Nauka, Moscow, 1984. (in Russian)

---

**SUMMARY.** For the stoichiometric compounds FeSi, FeGe, FeSn, FeAl, and FeP the X-ray photoelectron spectra of valence bands are obtained and the calculations of their electronic structure are carried out by the full-potential linear muffin-tin-orbital method (FP-LMTO) and by the tight-binding linear muffin-tin-orbital atomic sphere-approximation method (TB-LMTO-ASA). A satisfactory agreement of the X-ray photoelectron spectra and the calculated density of states curves is obtained. The comparison of the experimental spectra with the calculated curves shows that if the second component (X) of an alloy belongs to the same (IVth) group of the periodic table, the p-d hybridization is maximum in the alloy FeSi and decreased with the increase in the atomic radius (atomic number) of X(Ge, Sn). If X belongs to the same (IIIrd) row of the periodic table, then the p-d hybridization is maximum in FeAl and decreased with the increase in the number of p-electrons of X(Si, P).

---

## ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРА $[ZrO(OH)_2]_n$ МЕТОДАМИ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Ю.И. СУХАРЕВ, А.А. ЛЫМАРЬ, В.А. ПОТЁМКИН\*

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

\*Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

e-mail: sucharev@water.tu-chel.ac.ru

---

**АННОТАЦИЯ.** Автоволновый механизм формирования надмолекулярных образований в гелевых системах далеких от состояния равновесия определяется структурными особенностями изучаемых систем на молекулярном уровне. В данной работе произведен расчет молекулярных форм полимера  $[ZrO(OH)_2]_n$  вплоть до десятимерных частиц, показана тенденция роста данного полимера.

---

### ВВЕДЕНИЕ

Оксигидратные гели тяжелых металлов относятся к классу открытых термодинамических систем, далеких от состояния равновесия. В результате чего в них реализуется автоволновый механизм формирования надмолекулярных образований [1,2,3]. Очевидно, что данный механизм во многом определяется структурными особенностями изучаемых систем на молекулярном уровне. В данной работе произведен расчет молекулярных форм полимера  $[ZrO(OH)_2]_n$  вплоть до десятимерных частиц.

При квантовохимических расчетах структур полимерных оксигидратных комплексов тяжелых металлов следует иметь в виду, что гели являются метастабильными системами, в которых может наблюдаться несколько видов упорядоченности. Поэтому для эффективного моделирования возможных структур логично использовать комбинированную методологию, включающую вероятностное моделирование структуры с последующей оптимизацией геометрии комплекса в рамках квантово-химических методов, аналогично тому, как это описано в [4]. Для этого предполагается мономерное звено оксигидрата металла в соотношении 1:1 таким же мономерным звеном в рамках модели DENSON/MERA (модификация для растворов) [5]. При этом без явного рассмотрения структуры возможного ассоциата может быть установлены атомы двух мономерных звеньев, участвующие в наиболее вероятном контакте. После этого в явном виде предполагается структура ассоциата и его геометрия оптимизируется в рамках полуэмпирического квантово-химического приближения ZINDO/1. Для устранения возможности попадания в локальный энергетический минимум по окончании оптимизации система выводится из минимума методом Монте-Карло в силовом поле MM+, после чего структура вновь оптимизируется в рамках полуэмпирического квантово-химического приближения ZINDO/1. Такие операции производятся до достижения устойчивого постоянного значения полной энергии системы.

---

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Моделирование структур полимерных соединений, вплоть до десяти мономерных единиц, показало возможность наличия в гелевой фазе нескольких близких по энергии структур. Энтальпии образования наиболее стабильных из них представлены в таблице 1. Зависимость выигрыша энергии при присоединении мономера  $\Delta E$  приведена на рис. 1.

Уже при моделировании димеров появляется возможность образования семи структур представленных на рис. 2. Более стабильной является структура "А" (энтальпия образования -1100,1 кДж/моль). Остальные структуры, в этом случае, являются метастабильными. Однако разница в энергиях структур невелика и под действием незначительного возмущения (изме-

Таблица 1. Энтальпии образования наиболее стабильных состояний

n	H, кДж/моль
1	-239,0
2	-1100,1
3	-1928,4
4	-2991,1
5	-3984,7
6	-4998,1
7	-6063,2
8	-7036,6
9	-8035,1
10	-8919,7

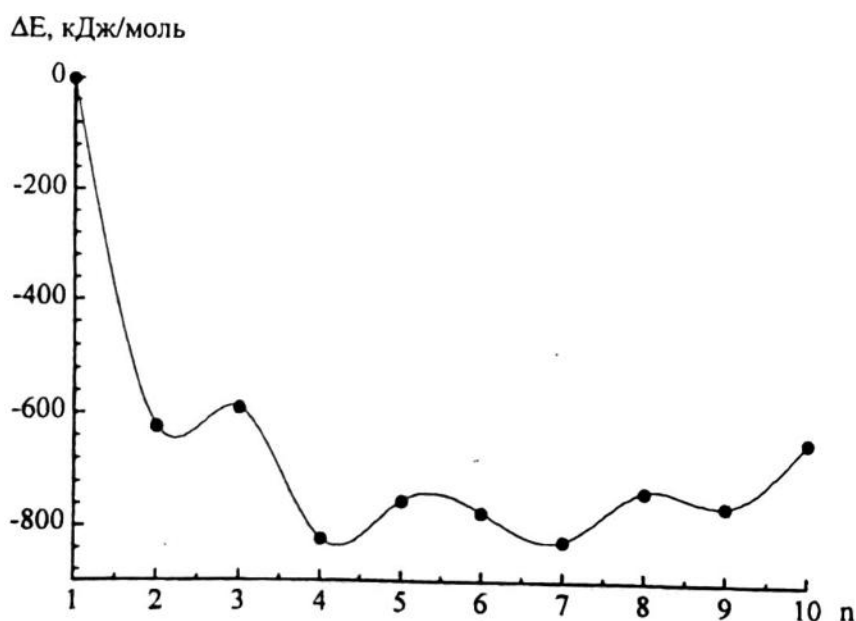
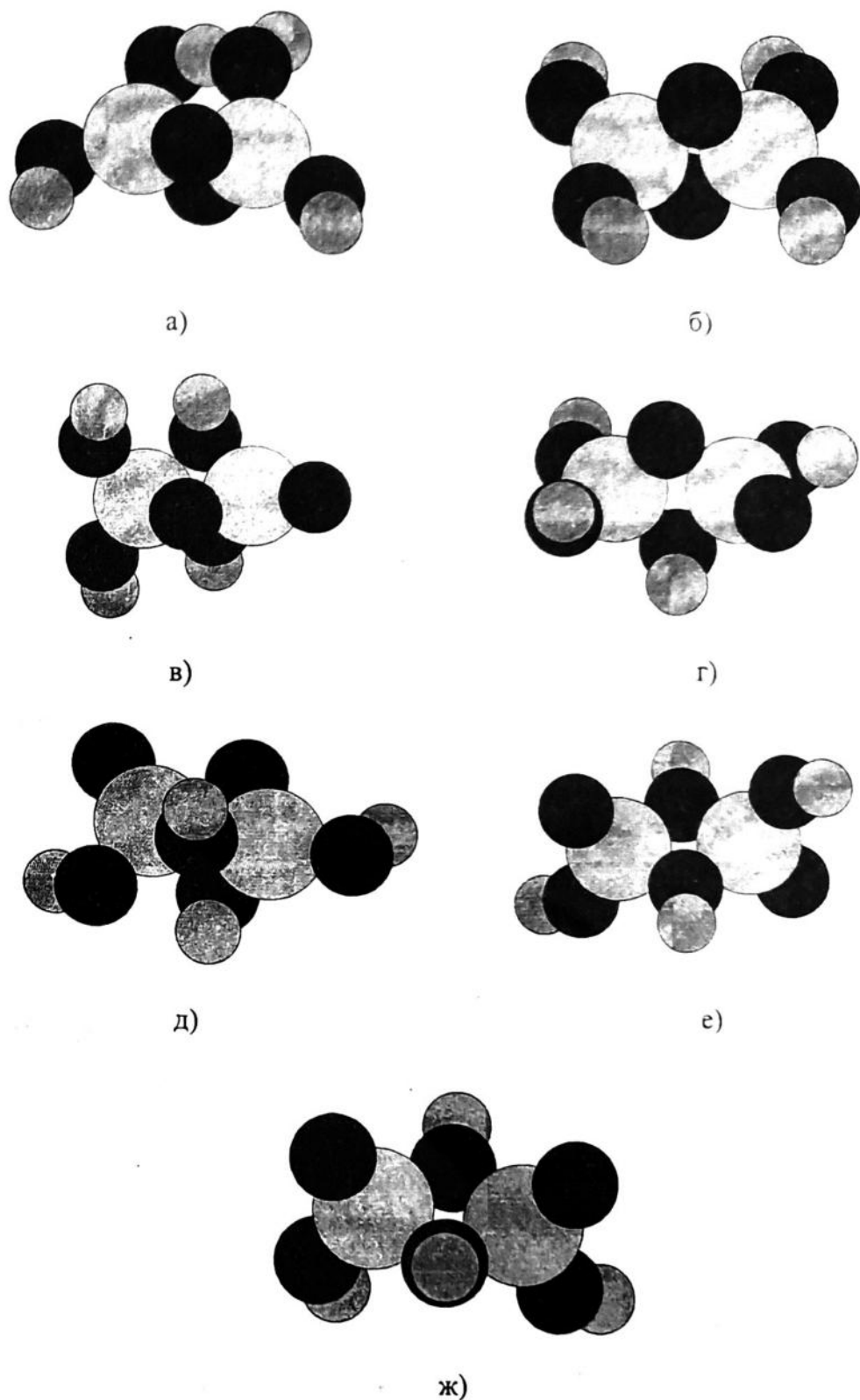


Рис. 1. Зависимость прибыли энергии от степени полимеризации



**Рис. 2.** Структуры димеров, отвечающих минимумам полной энергии:

а) ... е) соответственно структуры "А"..."Е"; энтальпии образования соответственно: -1100,1; -1060,4; -1027,8; -1008,5; -1003,9; -989,0; -983,1 кДж/моль;

● -Zr;      ● -O;      ● -H

нение рН, ионной силы, солевого состава и т.д.) могут создаваться условия для преимущественного образования структур “Б–Ж”. Особенно вероятно образование таких структур в метастабильных фазах, к которым и относятся гели.

При образовании более крупных частиц их структурное разнообразие возрастает, причем разница в их энтальпиях образования также увеличивается. Так одной из наиболее выгодных (рис. 1.) является тетрамерная частица. Один из вариантов её структуры описан в [6] (рис 3а). Энтальпия образования такой частицы  $-2773,2$  кДж/моль. Более выгодной является структура приведенная на рисунке 3б (энтальпия образования  $-2991,1$  кДж/моль). Однако это не говорит о невозможности образования частицы (рис. 3а), поскольку в системе, изучаемой в [7], присутствуют ионы  $Cl^-$ .

Самое крупное из рассчитанных соединений приведено на рис. 4. Отчетливо видны образование “головы” и тенденция роста “хвоста”, то есть образуются палочкообразные час-

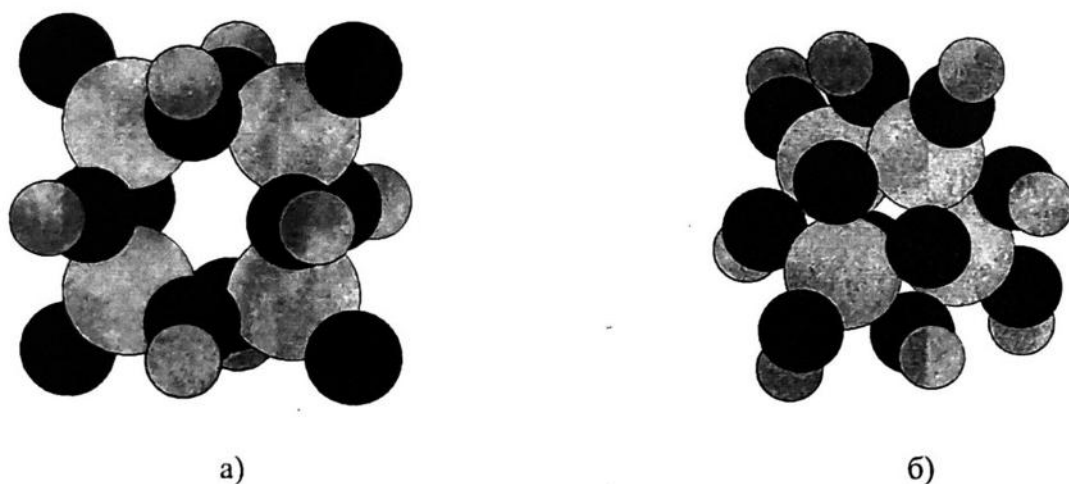


Рис. 3. Варианты структур тетрамеров:

- а) метастабильная структура (энтальпия образования  $-2773,2$  кДж/моль);
- б) стабильная структура (энтальпия образования  $-2991,1$  кДж/моль)

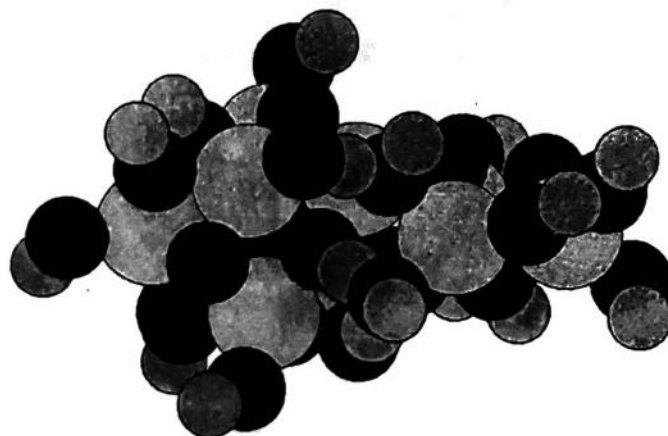


Рис. 4. Один из вариантов десятимера



тицы, из которых в дальнейшем, как показано в [8], может формироваться спиралевидное надмолекулярное образование геля оксигидрата циркония, характерное для автоволновых процессов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами квантово-химических расчетов были получены геометрии структур полимера  $[ZrO(OH)_2]_n$  ( $n=1...10$ ). Установлено, что данные системы обладают большим структурным разнообразием. Причем преобладающая структура должна определяться внешними условиями. Показано, что в результате полимеризации могут образовываться палочкообразные частицы, из которых в дальнейшем может формироваться спиралевидное надмолекулярное образование геля оксигидрата циркония, характерное для автоволновых процессов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романовский Ю.М., Степанова Н.В., Чернавский Д.С. Математическая биофизика. М.: Наука, 1984. 216 с.
2. Лепп Я.Н., Сухарев Ю.И. Новые сорбционные материалы с воспроизводимыми свойствами на основе редкоземельных элементов // Перспект. хим. технологии и материалы.: Сб. статей Междунар. науч.-техн. конф. Пермь.: Изд-во ПермГТУ, 1998. С. 75-77.
3. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Методы синтеза сорбционно-селективных гелей оксигидрата лантана как полупродуктов производства для очистки РЗЭ-содержащих технологических растворов // Перспективные химические технологии и материалы: Междунар. науч.-техн. конф. 25-30 мая, 1997: Тез. докл. Пермь, 1997. С. 153.
4. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Сорбционно-морфологические свойства оксигидрата лантана как перспективного неорганического сорбента // Перспект. хим. технологии и материалы.: Сб. статей Междунар. науч.-техн. конф. Пермь.: Изд-во ПермГТУ, 1998. С. 82-85.
5. Берг Д.Б., Потёмкин В.А., Белик А.В. Метастабильные жидкокристаллические биологические структуры: методология исследования и управления. Препринт. Челябинск: Изд-во Челяб. ун-та, 1999. 99 с.
6. Потемкин В.А., Белик А.В., Красильников В.Б. Модель расчета плотности растворов по структурным данным их компонентов // Журн. структ. химии, 1995. Т. 36. № 3. С.564-567.
7. Лессинг Б.Г. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973. 654с.
8. Сухарев Ю.И. и др. Автоволновые процессы формообразования оксигидратных гелей тяжёлых металлов // Математическое моделирование, 1999. Т. 11. № 12. С. 77-86.

**SUMMARY.** The autowave mechanism of shaping of supramolecular formations in systems of gels far from a condition of an equilibrium depends on structural singularities of investigated systems at a molecular level. In this work the calculation of the molecular forms of a polymeric compound  $[ZrO(OH)_2]_n$  ( $n=1...10$ ) is produced, the tendency of growth of an explored polymeric compound is shown.

## ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ ОКСИГИДРАТАХ ЛАНТАНА

Ю.И. СУХАРЕВ, В.В. АВДИН

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

---

**АННОТАЦИЯ.** Исследована эволюция оксигидратов лантана, кинетика процессов взаимодействия данных гелей с растворами собственной соли в различных сорбционных режимах. Установлен неравновесный характер исследуемых систем. Показано, что в гелях оксигидрата лантана протекают процессы самоорганизации, направленные в сторону увеличения степени полимеризации. Обнаружено периодическое изменение структурно-морфологических характеристик оксигидратных образцов.

---

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] нами показан волнообразный характер изотерм сорбции в координатах “сорбция – концентрация” для оксигидратов лантана. Такой вид изотерм обусловлен периодической сорбцией моно- и полигидроксиокомплексных ионов лантана в сорбате и пептизацией фрагментов оксигидратной матрицы в раствор. В статьях [2,3] показано, что подобные процессы подчиняются автоволновому механизму. Для более полного представления о процессах и экспериментального подтверждения данных взглядов нами исследована кинетика взаимодействия оксигидратов лантана с сорбатом и эволюция гелей в воде, сорбате и на воздухе. Результаты исследования представлены в данной работе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы получали медленным введением водного аммиака ( $\rho=987\text{кг/м}^3$ ) в раствор нитрата лантана по методике, изложенной в [1] рН синтеза 9,15, концентрация нитрата лантана в реакторе 0,016 моль/л.

Кинетику сорбции исследовали в статических и динамических условиях. В первом случае навески контактировали с раствором нитрата лантана (0,074 моль/л) на встряхивателе в течение 0,0, 1800, 3600, 7200, 10800, 18000, 28800, 43200, 64800, 86400, 180000, 360000, 1800000 с (в тексте приведены десятичные логарифмы этих значений), затем сорбат отфильтровывали и анализировали на содержание ионов  $\text{La}^{3+}$ . Соотношение Т/Ж выдерживали равным 0,008 кг/л. С промытого и высушенного осадка снимали дериватограммы. Измерения проводили 3-4 раза.

Согласно результатам предварительных экспериментов в течение первых 340...350 с контакта образцов с сорбатом никаких изменений ни в гелевой матрице, ни в сорбате примененными методами не регистрируется. Это время, вероятно, необходимо для активации

сорбционно-пептизационных процессов. Поэтому вместо 0 с использовали 315 с, так как  $\lg 0$  - неопределённая величина, а  $\lg 315 = 2,50$ .

Динамику сорбции исследовали, пропуская с постоянной скоростью сорбат через колонку круглого сечения площадью  $10 \text{ мм}^2$ , заполненную оксигидратом лантана. На выходе колонки измеряли концентрацию ионов  $\text{La}^{3+}$  через 120 с. Исходные концентрации сорбата:  $0,366 \cdot 10^{-2}$ ,  $4,135 \cdot 10^{-2}$ ,  $7,430 \cdot 10^{-2}$ ,  $9,200 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Скорость фильтрации, массу сорбента и интервал времени измерения выбрали на основании результатов предварительных экспериментов.

Для минимизации влияния на форму концентрационной кривой таких факторов как площадь контакта гранул с сорбатом, насыпная плотность, температура проведения эксперимента и т. п. использовали мелкую фракцию сорбента (0,3...0,5 мм) в количестве 2 г. При этом число частиц составляло 100 000...150 000.

Концентрации ионов  $\text{La}^{3+}$  определяли титрованием комплексоном - III с индикатором ксиленоловым оранжевым. Для получения достоверных результатов титрования максимально повысили точность измерений и уменьшили доверительный интервал, используя стандартные аналитические приёмы [4]. Во всех расчётах доверительный интервал вычисляли для доверительной вероятности 95%. рН измеряли с помощью цифрового универсального иономера И-120.2. Исходные образцы и аддукты их взаимодействия с сорбатом изучали на дериватографе Paulik-Paulik-Erdey 3434-C при скорости нагрева печи  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии оксигидрата лантана с растворами собственной соли наблюдаются колебания концентрации последних. Кинетические сорбционные кривые представлены на рис. 1 и 2 для статического и динамического режимов соответственно.  $C$  – текущая концентрация сорбата, моль/л· $10^{-2}$ ;  $\Gamma$  – значение сорбции, моль/кг· $10^{-2}$  (разница между исходным и текущим количеством ионов лантана, отнесённая к массе геля),  $t$  – время, с,  $k_{бр}$  – количество брутто-воды в аддуктах, моль  $\text{H}_2\text{O}$  / моль  $\text{La}_2\text{O}_3$ , вычисленное из термогравиметрических данных.

Из рис. 1 видно, что колебания наблюдались на протяжении 500 ч, уменьшаясь со временем по амплитуде и частоте, что свидетельствует о неравновесности данных систем. Интересным фактом, обнаруженным в статическом режиме, является воспроизводимый большой амплитудный скачок концентрации при контакте около часа. Этот скачок для разных образцов может соответствовать как резкому возрастанию сорбции, так и её значительному снижению в результате пептизации, в зависимости от макросвойств геля и концентрации сорбата. В рамки классических представлений о взаимодействии оксигидратов с растворами собственной соли [5,6] наблюдаемое явление не укладывается.

Такое поведение системы “гель-сорбат” легко объяснить, рассматривая оксигидратную матрицу как неравновесную возбудимую среду. С этих позиций воздушно-сухой гель представляет собой как бы “замороженную” автоколебательную систему, в которой процессы структурирования идут, но с небольшой амплитудой и частотой. Если оксигидрат поместить в дистиллированную воду, эти процессы ускоряются, но также незначительно, так как

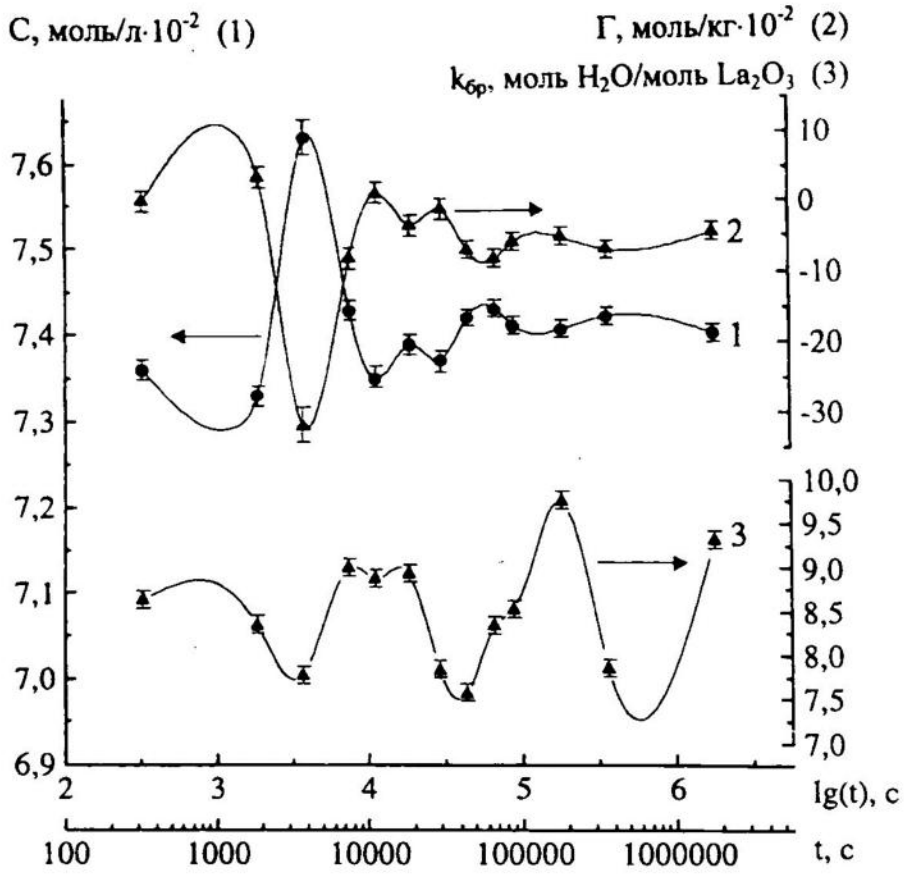


Рис. 1. Кинетика взаимодействия оксигидрата лантана с сорбатом в статическом режиме

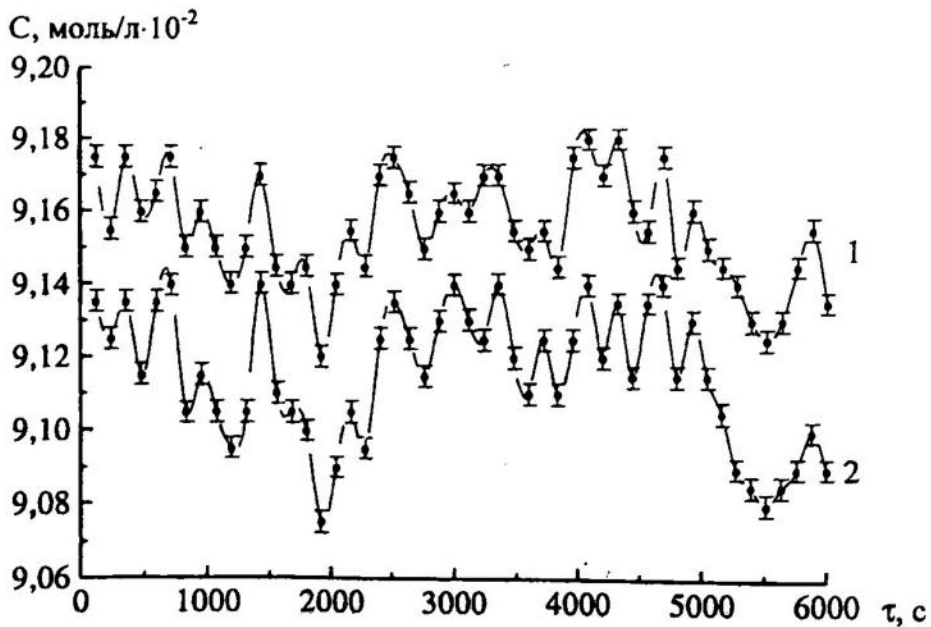


Рис. 2. Кинетика взаимодействия оксигидрата лантана с сорбатом в динамическом режиме (колоночном)

концентрации частиц, участвующих в актах сорбции и пептизации, находятся на уровне ПР. В растворах собственной соли концентрацией 0,01...0,1 моль/л свойства возбудимой среды резко меняются и начинается интенсивный процесс обмена (сорбции-пептизации) моно-и/или полигидроксиокомплексных ионов металла между гелем и сорбатом, что приводит к значительной вторичной структурно-морфологической перестройке оксигидратной матрицы. На рис. 3, в подтверждение сказанного, приведены кривые дифференциального термического анализа (DTA) исходных образцов оксигидрата лантана и аддуктов, выдержанных в течение полугода на воздухе (рис. 3а), в дистиллированной воде (рис. 3б) и в растворе собственной соли (0,04 моль/л; рис. 3в). Нетрудно заметить, что на воздухе гели не претерпевают столь существенных изменений, как в воде и особенно в сорбате.

На меньших интервалах времени также присутствуют колебания концентрации сорбата, что наблюдается в динамическом режиме, представленном на рис. 2 для динамического режима. Колебания незначительны ( $1 \cdot 10^{-4}$ ... $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л), но воспроизводимы: кривые 1 и 2

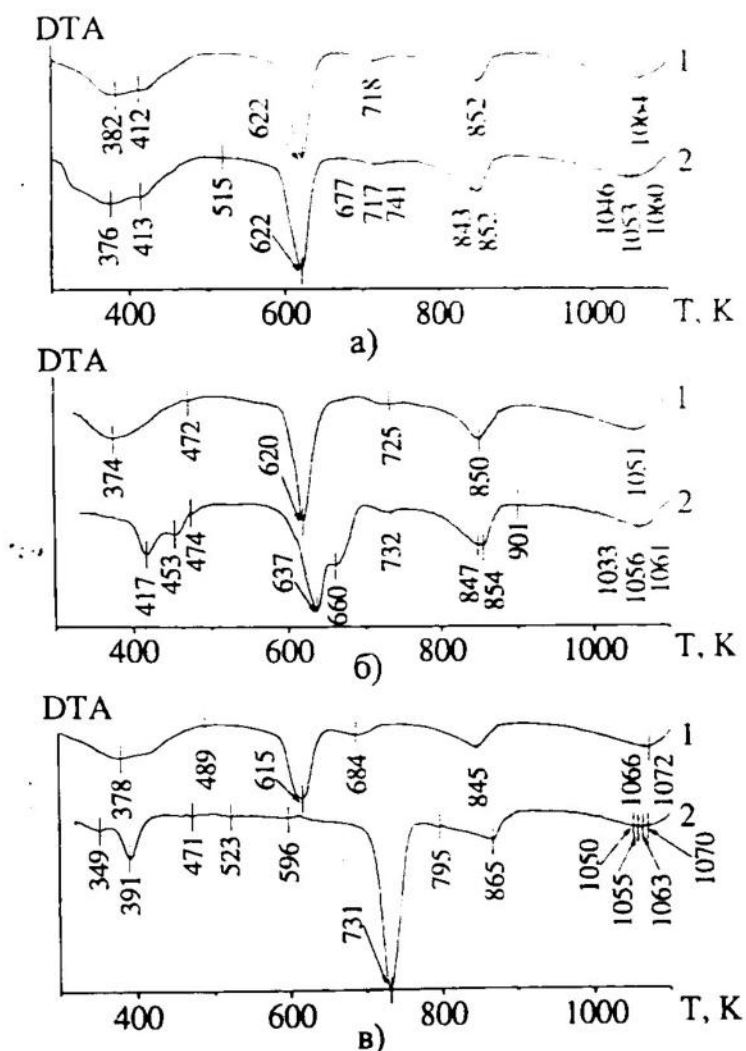
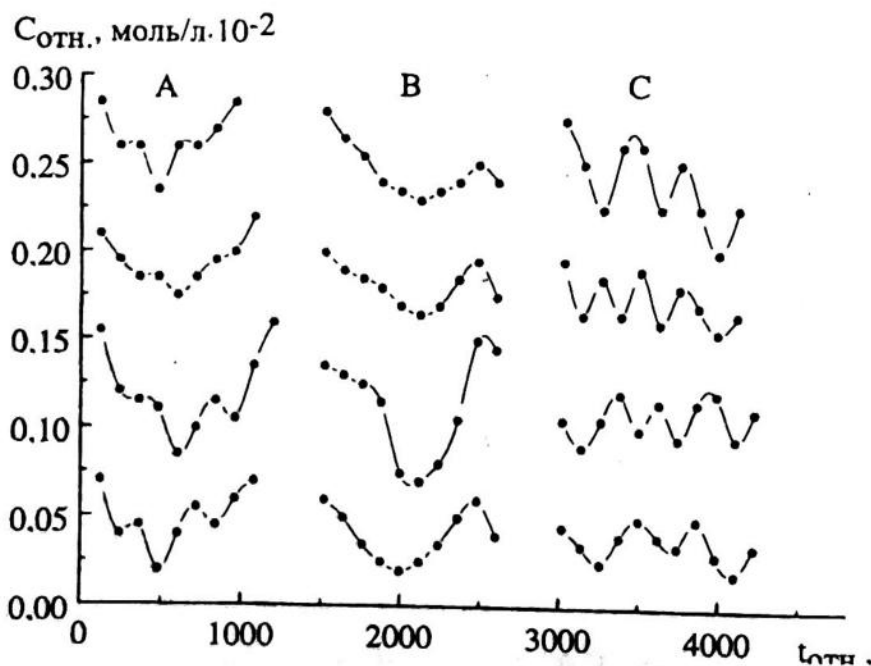


Рис. 3. Изменение кривых DTA гелей оксигидратов лантана, выдержанных в течение полугода: а) на воздухе, б) под водой, в) в сорбате (0,04 моль/л). Кривые 1 – исходные образцы, кривые 2 – после выдержки

на рис. 2 соответствуют двум разным экспериментам (начало измерения – через 30 минут после контакта геля с сорбатом). Воспроизводимость оценивали с помощью критерия Фишера. Коэффициент корреляции результатов двух экспериментов равен  $\rho = 0,904$ .

Концентрационная изотерма, полученная на выходе из колонки, является волнообразной кривой сложной формы, состоящей из ряда чередующихся колебательных мотивов. Нами обнаружено три типа таких мотивов, которые воспроизводятся в экспериментах, проведённых с различными исходными концентрациями сорбата. Данные колебательные мотивы представлены на рис. 4. Мотивы одного типа расположены друг под другом.  $C_{отн}$  – относительная концентрация сорбата (амплитуда колебаний), моль/л· $10^{-2}$ ,  $t_{отн}$  – относительное время контакта геля с сорбатом, с. Типы А и В чередуются на изотерме с типом С. Воспроизводимое появление разных колебательных мотивов на кинетических кривых, вероятно, свидетельствует о протекании в матрице оксигидрата лантана нескольких параллельных колебательных сорбционно-пептизационных процессов, которые суммируясь, обуславливают сложную форму результирующей кривой. Следовательно, такое поведение есть отражение индивидуальных сорбционно-пептизационных свойств различных типов полимерных фрагментов геля. Различие подобных свойств полимерных фрагментов обусловлено разнообразием их структурно-морфологических характеристик. Если число типов полимерных фрагментов велико, то суммарная изотерма будет представлять собой плавную линию; при незначительном числе типов результирующая кривая будет иметь сложную форму. В работе [7] нами показано, что оксигидрат лантана может состоять из трёх-четырёх типов макромолекулярных образований, что хорошо коррелирует с обнаруженными тремя типами колебательных мотивов.

Колебания концентрации сорбата сопровождаются колебаниями структурно-морфологических характеристик. На рис. 1 кривая 3 иллюстрирует колебания брутто – состава,

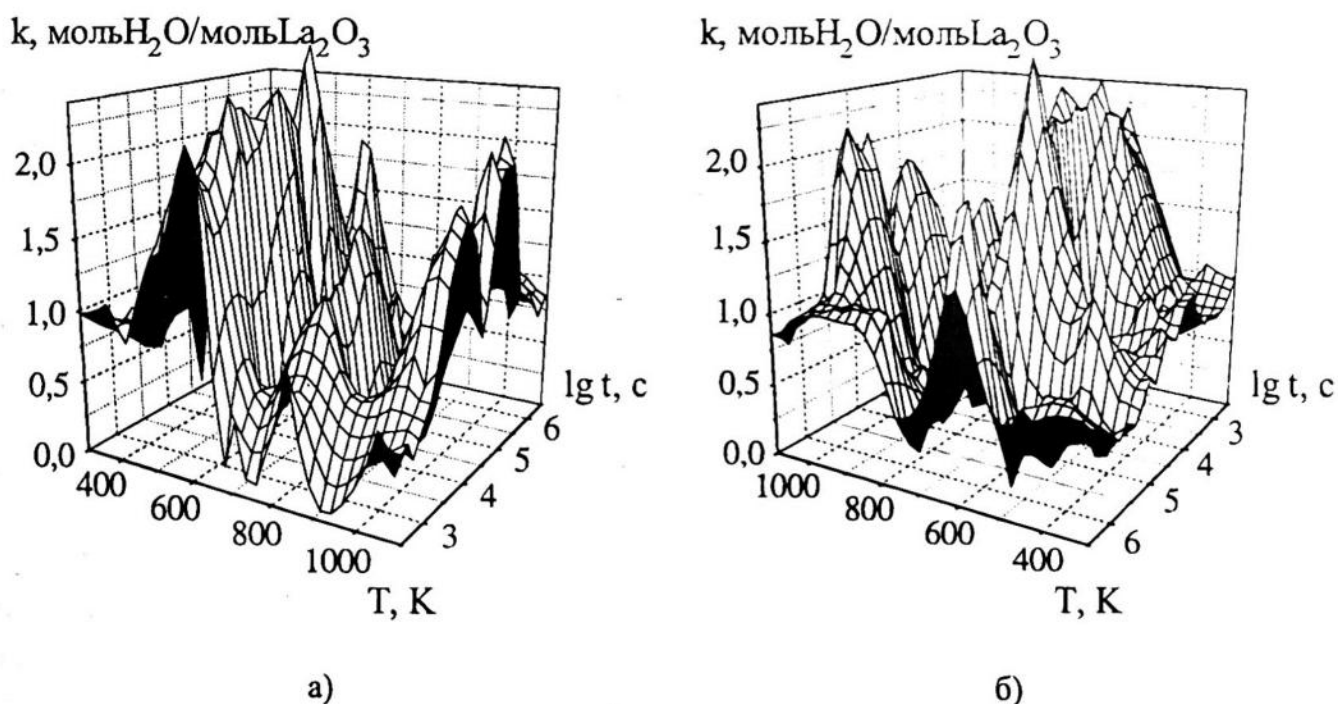


**Рис. 4.** Типы колебательных мотивов на изотермах сорбции, полученных в динамическом режиме

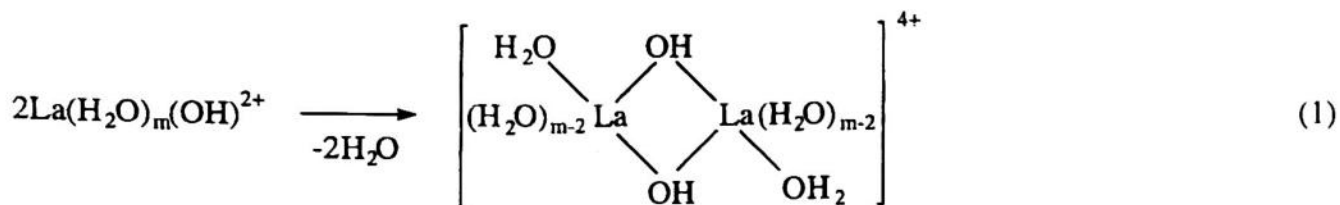
которые, в отличие от концентрационных, в течение 500 ч отнюдь не “затишают”. Зависимости для количеств воды, отщепляемой при разных температурах представлены на рис. 5 в виде трёхмерной поверхности, которая для более удобного наблюдения показана с двух точек зрения: со стороны минимального (5а) и максимального (5б) времени контакта геля с сорбентом. Как видно из рисунка, в течение всего времени контакта происходят значительные периодические изменения количеств воды, отщепляемых при разных температурах, обусловленных колебанием структурно-морфологических характеристик.

Среди максимумов количеств дегидратируемой влаги на рис. 5 можно выделить два, соответствующих отщеплению 2 и 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$ /моль  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Если предположить, что влияние различных структурно-морфологических единиц геля на дегидратацию друг друга незначительно (что возможно, так как оксигидратные материалы имеют большое количество пор [5,8] и скорость нагрева невелика), то данные пики соответствуют разрушению тригидроксидной составляющей геля по схеме  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$ . В этом случае с течением времени взаимодействия оксигидрата лантана с раствором собственной соли происходит растворение тригидроксидной части образца с переходом материала в нестехиометрические полимерные фракции. На рис. 5б) видно, что при большом времени контакта максимумы 2 и 1 моль  $\text{H}_2\text{O}$ /моль  $\text{La}_2\text{O}_3$  отсутствуют.

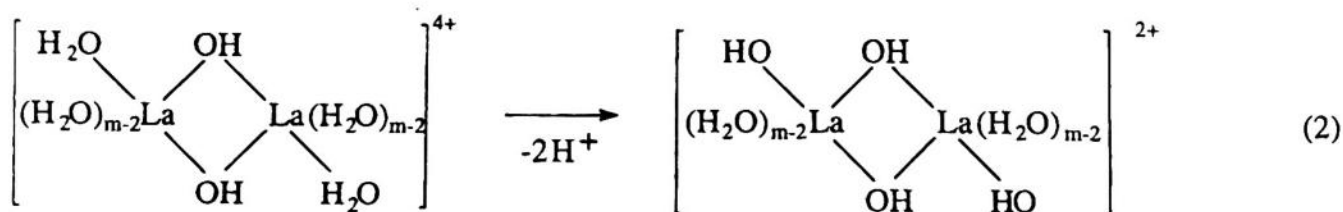
Полимерные цепи в оксигидратных материалах образуются в результате взаимодействия гидратированных аквакомплексов ионов лантана [5,6]:



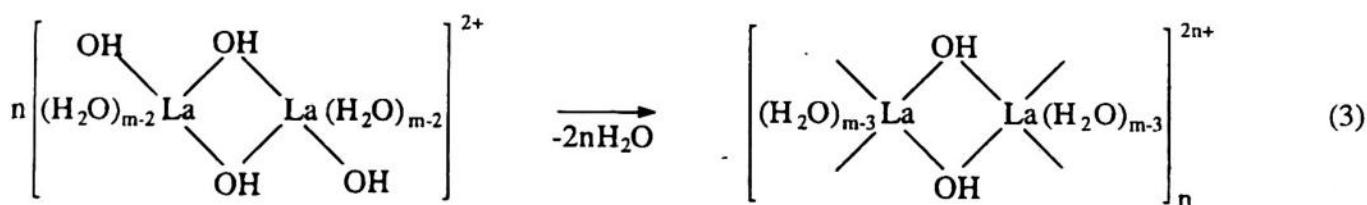
**Рис. 5.** Зависимость количества воды ( $k$ ), отщепляющейся при дегидратации, от времени контакта оксигидрата лантана с сорбентом ( $\lg t$ ) для статического режима сорбции



где  $m$  - число молекул в гидратной оболочке иона лантана. Заряд образующихся димерных частиц может частично или полностью снижаться вследствие отщепления протонов от молекул воды, входящих в гидратную оболочку лантана:



что даёт возможность димерным частицам взаимодействовать и далее с образованием полимерной цепи:



где  $n$  - количество звеньев. Число  $n$  может быть достаточно велико. Для аналогичной системы, в которой матрицеобразующим элементом является Pd, авторами работы [9] обнаружены полимерные цепи с  $n \approx 100$ .

Положительный заряд полимерной цепи частично компенсируется противоионами, частично - концевыми OH-группами. Если среда достаточно щелочная, то основная соль полностью переходит в оксигидрат; заряд матрицы снимается образованием концевых OH-групп. Этот процесс либо протекает согласно уравнению (2), либо как замещение координированной молекулы воды на ион OH<sup>-</sup> [5,8]. В результате таких превращений оксигидратная матрица имеет концевые OH- и аква-группы. В силу способности кислорода образовывать четыре связи - две валентные и две координационные - ионы лантана в полимерной цепи могут быть соединены как ол-, так и аква-группами. Цис- или трансположение OH-групп первичных гидроксоаквакомплексных частиц определяет геометрию димерных единиц, образующихся в реакции (1), которые далее могут переходить в тетрамеры [6]. Так как координационное число лантана в полимерных оксигидратах может достигать 15 [10], положение OH-групп, образующихся в результате реакции (2) может быть различным, что обуславливает многообразие возможных направлений дальнейшего хода реакций полимеризации.

Изложенные обстоятельства являются причиной возможного большого конформационного разнообразия образующихся полимерных фрагментов и, следовательно, структурно-морфологического разнообразия исследуемых гелей. Однако экспериментально обнару-



жено 3-4 типа полимерных фрагментов. Это говорит о том, что механизм образования оксигидратов лантана таков, что-либо из всех возможных вариантов реализуются только 3-4 типа полимерного связывания, либо первоначально образовавшиеся "неправильные" фрагменты имеют возможность изменить свою структуру. Данный вывод подтверждает теоретические представления, изложенные в [2,3] об автоволновом механизме эволюционных процессов в оксигидратных гелях.

Мерой степени полимерной связанности оксигидратных материалов может служить энергия, требуемая для их разрушения: количество оксо-оловых связей и их прочность, обусловливаемая конформацией макромолекул, увеличивается с ростом полимеризации [11,12]. Из рис. 5 видно, что при взаимодействии оксигидрата лантана с сорбатом происходит увеличение доли воды, отщепляющейся при высоких температурах. То есть, при взаимодействии оксигидрата лантана с сорбатом происходит укрупнение макромолекулярных образований и рост степени полимеризации.

Таким образом, сорбционно-пептизационные процессы являются процессами самоорганизации, приводящими к образованию новых полимерных фрагментов, имеющих более высокую степень полимеризации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гели оксигидрата лантана представляют собой неравновесные системы, в которых непрерывно протекают процессы самоорганизации, сопровождающиеся изменением структурно-морфологических характеристик. При взаимодействии с раствором собственной соли наблюдаются колебания концентрации сорбата, обусловленные протеканием процессов сорбции и пептизации. Эти процессы ускоряют структурно-морфологические изменения оксигидратной матрицы. Эволюция в системах "оксигидрат лантана - раствор собственной соли" происходит в направлении увеличения устойчивости к термическому разложению, а, следовательно, к возрастанию степени полимеризации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Синтез и периодичность свойств аморфного оксигидрата лантана // Журн. неог. хим., 1999. – Т.44. – № 7. – С. 1071-1077.
2. Сухарев Ю.И., Потемкин В.А., Курмаев Э.З., Марков Б.А., Апаликова И.Ю., Антоненко И.В. – Автоволновые особенности полимеризации оксигидратных гелей тяжелых металлов // Журн. неорг. химии, 1998. – Т.61. – № 6. – С.855-863.
3. Сухарев Ю.И., Потёмкин В.А., Марков Б.А., Бедов К.С., Короткова Е.А. Автоволновые процессы формообразования оксигидратных гелей тяжёлых металлов // Математическое моделирование, 1999. – Т. 11. – № 12. – С. 77-86.
4. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. - М.: Химия, 1974. - 336с.
5. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. - М.: Атомиздат, 1975. - 217с.
6. Миронов Н.Н. Об образовании основных солей и гидроокиси лантана // Журн. неорган.

- химии, 1966. - Т.ХІ. - Вып.3. - С.458.
7. Сухарев Ю.И., Авдин В.В. Морфологические особенности гелей оксигидрата лантана // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 1998. – Вып. 1. – С.47-52 (электронная версия – <http://www.sci.urf.ac.ru/news/>).
  8. Сухарев Ю.И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. - М.: Энергоатомиздат, 1987. - 120с.
  9. Троицкий С.Ю., Чувилин А.Л., Кочубей Д.И. и др. Структура полиядерных гидроксокомплексов солей палладия (II), образующихся при щелочном гидролизе его хлоридных комплексов // Изв. АН. Сер. хим, 1995. - №10. - С. 1901 - 1905.
  10. Сухарев Ю.И., Авдин В.В., Лымарь А.А. Координационные числа и расстояния La–O гелей оксигидрата лантана // Известия Челябинского научного центра УрО РАН, 1999. – Вып. 1. – С. 67-72 (электронная версия – <http://www.sci.urf.ac.ru/news/>).
  11. Лепп Я.Н. Периодический характер и воспроизводимость морфологических и сорбционных характеристик оксигидратов иттрия и гадолиния / Дисс. ... канд. хим. наук. Челябинск: ЮУрГУ, 1998. - 230с.
  12. Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. - М.-Л.: Наука, 1965. - 189с.

---

**SUMMARY.** The evolution of oxides hydroxides of a lanthanum, kinetics of processes of interaction of these gels with solutions of natural salt in various getter conditions is investigated. The non-equilibrium character of explored systems is established. It is shown, that in gels of oxides hydroxides of a lanthanum the processes of self-organizing, directional in a leg of magnification of a degree of polymerization flow past. The alternation structural-morphological of performances is revealed is exemplar. The alternation structural - morphological of performances is revealed is exemplar of oxides hydroxides of a lanthanum

---

## ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКСИГИДРАТА НИОБИЯ МЕТОДАМИ ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Ю.И. СУХАРЕВ, П.В. ВВЕДЕНСКИЙ, В.М. ЧЕРНОВ\*

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

\*Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

e-mail: sucharev@water.tu-chel.ac.ru

---

**АННОТАЦИЯ.** Приведены результаты экспериментальных исследований ядерной магнитной релаксации гелей оксигидрата ниобия. Периодический колебательный характер изменений энергий активации протонов и распределения типов связанной воды в геле в зависимости от скорости сдвиговых деформаций, которым подвергался гель, связывается с возникновением молекулярно-массовой неоднородности гелей, вызванной периодическим, дискретным характером образования *n*-мерных полимерных фрагментов. Предполагается существование четырёх типов первичных частиц, определяющих свойства геля. Всё это позволяет более полно представить процессы формирования геля и соответственно модифицировать его структуру, в частности, изменяя сорбционные характеристики геля.

---

### ВВЕДЕНИЕ

Осадки оксигидрата ниобия в процессе синтеза и формообразования проходят целый ряд устойчивых мезофазоподобных состояний. Так, при исследовании зависимостей вязкости и сорбционной активности гелей от скорости сдвиговых деформаций установлено, что данные зависимости имеют чётко выраженный колебательный характер. Понимание подобного поведения гелей невозможно без привлечения некоторых модельных представлений. Авторы использовали квантовохимические расчеты возможных молекулярных форм, их оптимизацию в сочетании с анализом свойств вещества по молекулярным данным [1]. Все это позволило прогнозировать не только наиболее вероятную структуру и ряд важных термодинамических характеристик кластеров, составляющих надмолекулярные образования, но и сделать некоторые предположения о макроскопической структуре геля. Изучение методами ядерной магнитной релаксации спадов намагниченности образцов оксигидрата ниобия позволяет получить дополнительную экспериментальную информацию по структуре связанной воды, энергии активации движения протонов и т.д.

Сопоставление строения и термодинамических характеристик первичных частиц, полученных расчётными методами, с данными ядерной магнитной релаксации, позволяющими извлечь целый ряд экспериментально полученных параметров, даёт новую информацию по особенностям макромолекулярного структурирования гелей.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали образцы оксигидрата ниобия, полученные из солянокислых растворов ниобия заданной концентрации добавлением аммиака до определённого значения pH при перемешивании. Полученный осадок выдерживали в маточнике в течение суток с последующей модификацией его структуры при фиксированных напряжениях сдвига на приборе «Ретест-2». Далее образцы высушивались в вакуумной сушилке. У приготовленных таким образом образцов измерялось время спин-спиновой релаксации протонов ( $T_2$ ) на импульсном спектрометре ЯМР (резонансная частота 25 МГц). Начальный участок кривой спада намагниченности оценивался с помощью спада свободной индукции (область до 50-100 мкс) остальная часть кривой оценивалась с помощью метода Карра-Парселла-Мейбума-Гилла (КПМГ) при двух фиксированных температурах 25° и 50°C.

Как показали исследования, кривая спада состоит из трёх участков. Первый участок описывается гауссоидой с постоянной времени  $T_{2a}=20 - 35$  мкс (температура 25°C). Он относится к наиболее прочносвязанной структурной воде. Вследствие большой погрешности численного определения данной компоненты далее её не рассматриваем.

Второй участок описывается экспоненциальным спадом с постоянными времени  $T_{2b}=3 - 8$  мс, его можно отнести к межслоевой влаге. График зависимости  $T_{2b}$  от скорости сдвиговых деформаций для температур 25° и 50°C приведён на рис. 1. По температурной зависимости  $T_{2b}$  по формуле

$$E_{акт} = \frac{R(\ln(T_{2b}^{50}) - \ln(T_{2b}^{25}))}{\Delta \frac{1}{T}}$$

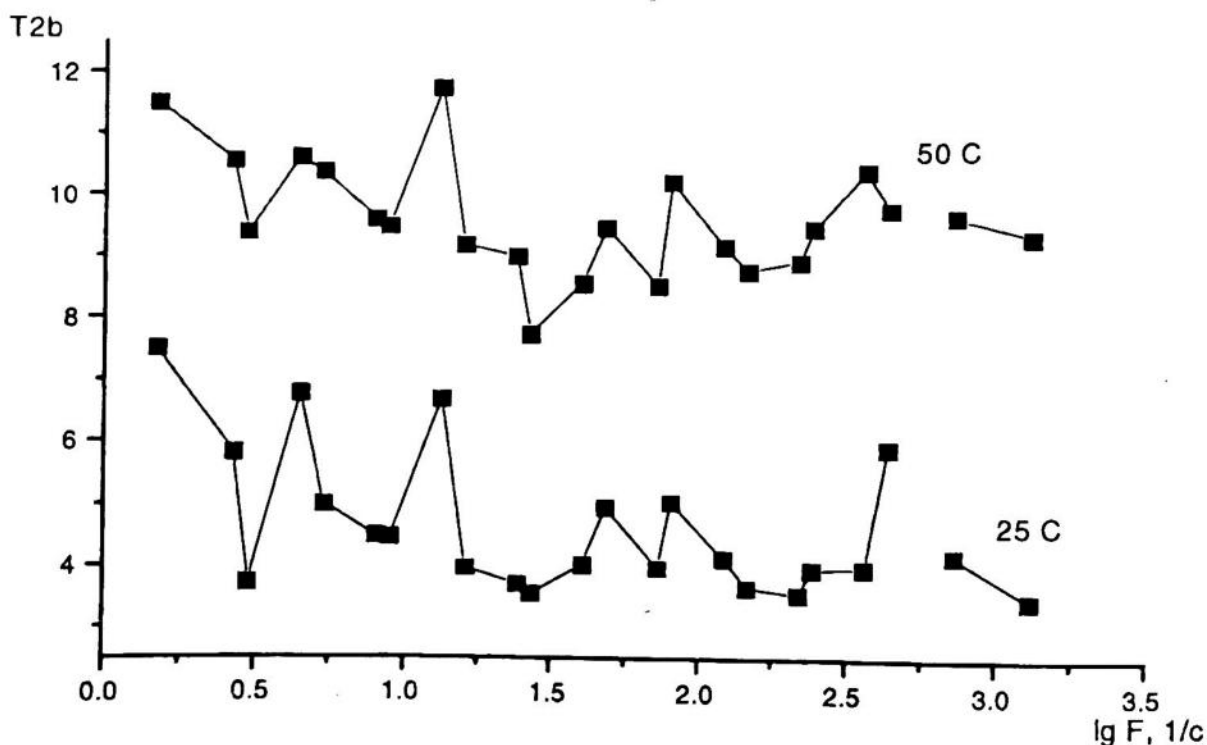
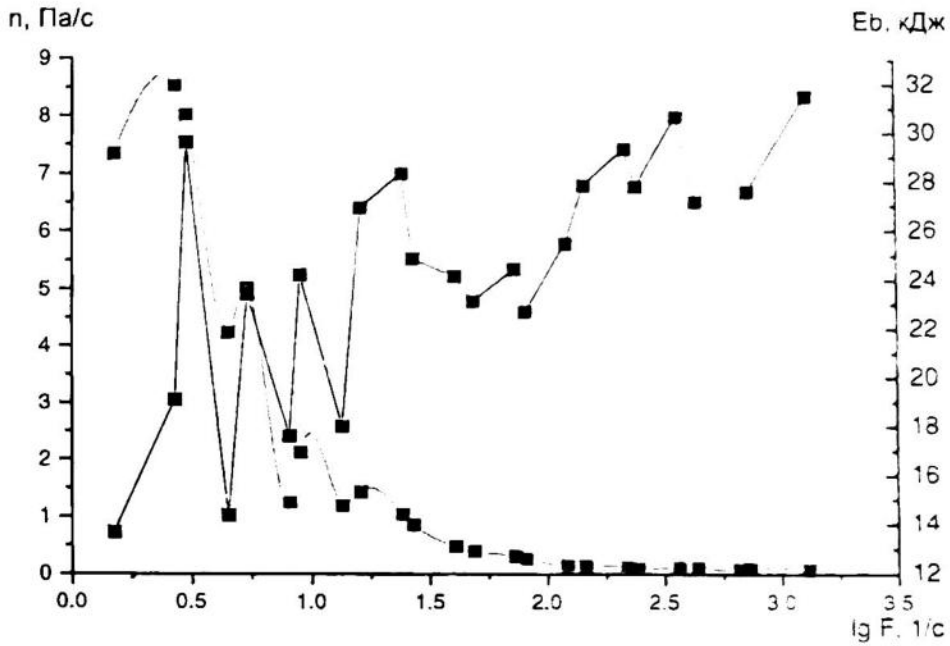


Рис. 1. Зависимости времени спин-спиновой релаксации от скорости сдвига

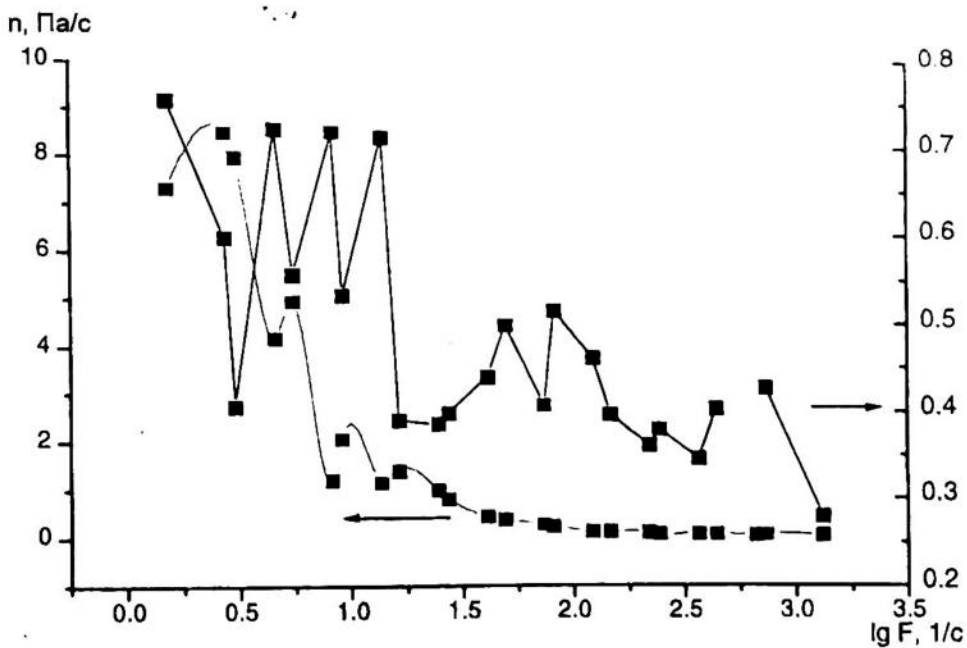
## ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКСИГИДРАТА НИОБИЯ МЕТОДАМИ ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

где  $R$  - газовая постоянная,  $T_{2b}^{50}$  и  $T_{2b}^{25}$  - времена спин-спиновой релаксации при  $50^\circ$  и  $25^\circ$  C соответственно, рассчитывалась энергия активации движения протонов, приведённая на рис.2 (на данном рисунке сопоставлены энергия активации и вязкость гелей измеренная при их модификации в ячейке «Реотеста»).

Третий участок характеризуется экспоненциальным спадом с постоянными времени  $T_{2c}=14 - 27$  мс, который предположительно относится к физически адсорбированной влаге и, поэтому, значительного интереса не представляет. Также анализировались данные по процентному соотношению  $T_{2b}$  и  $T_{2c}$ , приведённые на рис. 3.



**Рис. 2.** Зависимости вязкости и энергии активации движения протонов от скорости сдвига



**Рис. 3.** Зависимости вязкости и долевого соотношения межслоевой и физически адсорбированной влаги в матрице оксигидрата в зависимости от скорости сдвига

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первопричина формирования гелей заключается в гидролизе катионов металла с последующей полимеризацией полученных мономерных звеньев, которая приводит к созданию некоторых ассоциатов.

Для описания процесса полимеризации из выбранных, наиболее термодинамически выгодных мономерных фрагментов ( $\text{HNbO}_3$  и  $\text{H}_3\text{NbO}_4$ ) строились возможные димерные ассоциаты (рассматривалось три случая: полимеризация двух фрагментов  $\text{HNbO}_3$ ; полимеризация мономеров  $\text{HNbO}_3$  и  $\text{H}_3\text{NbO}_4$  и случай полимеризации двух фрагментов  $\text{H}_3\text{NbO}_4$ ). Из полученных димерных частиц выбирался ассоциат с наименьшей теплотой образования. Далее к полученному ассоциату вновь добавлялось мономерный фрагмент и процедура повторялась. Таким образом были сформированы возможные варианты тримеров, тетрамеров и т.д. (так, согласно проведённым расчётам, получены два возможных тримера путём полимеризации  $\text{HNbO}_3$  и димера с наименьшей теплотой образования (первый вариант) и  $\text{H}_3\text{NbO}_4$  и данного димера (второй вариант)). Для каждого из получаемых ассоциатов квантовохимическими методами рассчитывались значения энтальпий образования данных частиц, а также энтальпий реакций  $M_n + M \rightarrow M_{n+1}$  как разность энтальпий образования конечного ассоциата со степенью полимеризации  $n+1$  ( $M_{n+1}$ ) и суммы энтальпий образования исходного, со степенью полимеризации  $n$  ( $M_n$ ), и мономерного фрагмента  $M$ . С позиций энтальпии образования рост полимерной цепи является выгодным до тех пор пока теплота реакции образования  $M_{n+1}$  ниже, чем  $M_n$ . В ином случае мономерные фрагменты будут присоединяться к имеющимся в растворе частицам  $M_{n-1}$  с образованием  $M_n$ . По полученным результатам можно сделать вывод о том, что процесс полимеризации оксигидратных соединений ниобия имеет периодический дискретный характер. Так выгодным является образование тетрамера. Энтальпия образования пентамеров выше, нежели тетрамеров и по изложенным причинам их образование является невыгодным. Поэтому весьма вероятен обрыв полимерной цепи при образовании тетрамеров. Однако в неравновесных условиях в случае преодоления энергетического барьера образования пентамера процесс дальнейшей полимеризации (образование частиц  $M_6$ ) вновь является выгодным.

Расчёты, подробно описанные в [1], показывают, что в гелях оксигидрата ниобия могут присутствовать четыре наиболее термодинамически выгодных типа первичных частиц с  $N=1,3,5,8$  ( $N$  - число атомов ниобия в полимерной цепочке). Они являются структурообразующими и в условиях, далёких от состояния равновесия.

В полученных экспериментальных зависимостях наибольший интерес представляет начальный участок кривых, соответствующий малым скоростям сдвига. На этом участке незначительное изменение скорости деформации приводит к существенным изменениям в энергии активации движений протонов и значительным изменениям в соотношении межслоевой влаги и физически адсорбированной водой. Так, на зависимости энергии активации наблюдается четыре максимума с энергиями соответственно 29.6, 23.4, 24.2 и 28.3 кДж (рис. 2). Изменения энергии активации носят ярко выраженный колебательный характер. Данным максимумам энергии соответствуют структуры с минимальным количеством межслоевой влаги (рис. 3). Можно предположить, что при этом образуются наиболее энергетически вы-

годные плотноупакованные структуры. Они чередуются с областями с меньшей энергией активации, но с большим количеством связанной воды. По нашему мнению, на данных участках происходит разрушение полученных структур и раствор гомогенизируется. Особый интерес представляет тот факт, что разрушению структур соответствуют участки с примерно одинаковой, порядка 0.70 - 0.75, долей связанной воды.

Интересным представляется факт отсутствия корреляции между энергией активации движения протонов и касательным напряжением, соответствующим данной структуре. По нашему мнению, это свидетельствует о том, что сдвиговые деформации затрагивают не только структурно связанную воду, но и каркас оксигидратной матрицы.

Таким образом, можно представить следующую картину самоорганизации гелей оксигидрата ниобия в условиях сдвиговых деформаций. Первоначально, в условиях малых скоростей сдвига, формируется структура геля преимущественно на основе мономерных фрагментах, затем при возрастающих сдвиговых деформациях упорядоченная система существовать не может и она разрушается, тем самым понижается энергетический барьер формирования следующей, термодинамически выгодной, структуре на основе тримеров. Для формирования очередной структуры необходима дополнительная энергия, которая расходуется, с одной стороны, для разрушения предыдущей структуры и появления в растворе мономерных фрагментов, а, с другой, для преодоления энергетического барьера образования пентамеров. Это обеспечивается увеличением прилагаемых сдвиговых деформаций и т.д.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Экспериментально показано, что колебательный характер изменения реологических свойств гелей оксигидрата ниобия сопровождается изменением в энергии активации движения протонов. Локальные максимумы на реологической кривой соответствуют максимальным энергиям активации и минимальному количеству структурно связанной воды. Процесс самоорганизации геля носит периодический дискретный характер. Предположительно, это обусловлено формированием структур с преобладанием одного из четырёх типов первичных частиц, полученных на основе квантовохимических расчётов.

## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Сухарев Ю.И., Потёмкин В.А., Введенский П.В. Строение полимерных цепей оксигидрата ниобия // Изв. Челяб. науч. центра УрО РАН, 2000. - Вып. 1. С. 54.

---

**SUMMARY.** The outcomes of experimental researches of a nuclear magnetic relaxation of gels niobium oxyhydrate are submitted. The periodic oscillatory character of modifications of activation energies of protons and distribution of types of bound water in a gel depending on a velocity of shift strains, to which the gel was exposed, is connected to origin of a molecule-mass heterogeneity of gels caused by a periodic, discrete character of formation of polymeric fragments. The existence of four types of primary particles is supposed, on which the properties of a gel depend. All this allows more full to present processes of shaping of a gel and accordingly to modify its structure, in particular, changing better performances of a gel.

## ДЕТЕРМИНИРОВАННОЕ И ХАОТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В.А.ЖУРАВЛЕВ, С.С.САВИНСКИЙ, Д.С.ПЕШКОВ, Е.Н.КАСАТКИНА

Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

---

**АННОТАЦИЯ.** В статье анализируются механизмы перехода “порядок—хаос” на примере логистического отображения, которое демонстрирует два механизма перехода к хаосу: через бифуркации удвоения периода и перемежаемость — спонтанное появление в регулярных колебаниях всплесков шума. В сложных системах на примере конечного клеточного автомата Бака, Танга, Визенфельда, изучается состояние самоорганизованной критичности, в котором даже малое событие, связанное с действием случайного возмущения, может привести к катастрофической перестройке системы.

---

### ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе развития науки особую роль играют представления о порядке, хаосе и структурах в нелинейных системах. Достаточно указать на проблемы изучения термоконвекции, турбулентности, возникновения волн в биологических и химически активных средах, явлений синхронизации в электрических и магнитных системах и т.д. Как представляется сегодня, все это — явления самоорганизации пространственных и временных структур в изначально однородной среде. Простейшими примерами самоорганизации могут служить рост кристаллов, в частности образование снежинок, спонтанное расслоение на конвективные ячейки в подогреваемой снизу жидкости.

Немецкий физик-теоретик Герман Хакен в 70-х годах ввел новый термин “синергетика” для обозначения междисциплинарной науки, которая объединила физиков, химиков и биологов, а также представителей других наук, в смысле использования общих подходов к изучению явлений самоорганизации. Синергетика — это скорее термин, чем отдельная наука, говорящий об общности математических методов исследования нелинейных явлений в различных областях наук.

Интересно заметить, что история развития физики началась фактически с исследования нелинейного уравнения — знаменитой задачи Кеплера, которая с точки зрения современной науки содержит типичные атрибуты нелинейной колебательной системы: зависимостью периодов обращения планет вокруг Солнца от параметров орбит, большое количество гармонических составляющих во временных характеристиках текущих координат планет. Как известно, исследование задачи Кеплера привело к открытию закона Всемирного тяготения. Последующее развитие физики пошло по пути построения линейных физических теорий: теория упругости, электромагнетизм, квантовая механика и квантовая теория поля и др. Кроме того, идеи линеаризации и различные варианты теории возмущений позволяли решать

---



и нелинейные задачи, в которых удавалось найти малый возмущающий параметр. Понадобилось достаточно много времени (с 17 века по 20 век), чтобы стало понятным: идеи линеаризации абсолютно не применимы для решения многих проблем, с которыми физики постоянно сталкивались. И в этом смысле сегодня наблюдается возврат к логике рассуждений классиков И.Кеплеру, И.Ньютону, Р.Гуку.

Развитию новых идей и пониманию физики нелинейных явлений способствовало появление компьютеров, их использование для анализа нелинейных физических систем началось в 50-е годы в численных экспериментах Э.Ферми и С.Улама. В это же время были проведены численные эксперименты по изучению временной эволюции конечной цепочки нелинейных связанных осцилляторов. Оказалось, что энергия изначально сосредоточенная в некоторых гармонических модах практически не передавалась в соседние гармоники и далекие моды: вместо термализации имело место квазипериодическое движение цепочки. Возникшее противоречие между исходными предпосылками о необходимости перемешивания энергии между гармониками и результатами численного эксперимента получило название проблемы Ферми - Пасты - Улама. После работы Крускала и Забуского проблема Ферми - Паста - Улама дала толчок к развитию методов точного интегрирования нелинейных задач. Сегодня использование компьютерной техники – составная часть любого не только численного, но и аналитического анализа нелинейных систем.

Развитие строгих методов в исследовании нелинейных систем основано на универсальной технике приближенного усреднения (метод Крылова - Боголюбова - Митропольского), теореме Колмогорова - Мозера - Арнольда (КАМ-теореме) и методе обратной задачи рассеяния, впервые примененном Гарднером, Грином, Крускалом, Миурой для точного интегрирования нелинейного уравнения Кортевега - де - Вриза.

Система Белоусова-Жаботинского – пример из химической синергетики [1]. При смешивании четырех или пяти химических соединений в надлежащем диапазоне концентраций и температур система Белоусова – Жаботинского спонтанно самоорганизуется во временные и пространственно-временные диссипативные структуры макроскопических размеров. В этой химической реакции образуются десятки промежуточных продуктов, ее механизм столь сложен, что почти все теоретические работы проводятся на моделях. К числу таких моделей относится модель, предложенная Жаботинским, в которой сделана попытка воспроизвести форму и периоды колебаний концентраций химических веществ, сюда же относятся и многочисленные варианты моделей Oregonator. Другие модели – это модель Пригожина – Лефевра, или Брюсселятор и аналитическая система Баутина. Заметим, что химическая система не может оставаться долго в заданном динамическом режиме, если ее не удерживать от перехода в равновесное состояние, к которому она самопроизвольно эволюционирует. Химические системы диссипативны.

На различных путях, ведущих от детерминированного поведения нелинейных систем к хаосу [2], в настоящее время различают три возможных сценария: каскад бифуркаций удвоения периода (каскад Фейгенбаума), квазипериодический режим с несколькими независимыми частотами, которые с течением времени “смешиваются”, приводя к хаотическому движению, и явление перемежаемости - появление время от времени в регулярных колеба-

ниях всплесков шума. В 1973г. Рюэль отметил, что вследствие нелинейности закона действующих масс хаос может наблюдаться и в химических реакциях.

Считается, что поведение сложных систем, состоящих из большого числа взаимодействующих элементов, можно прогнозировать, изучая по отдельности составные элементы и действующие между ними связи. При этом полагается, что отклик системы пропорционален действующему на нее возмущению и динамика сложных систем может быть описана в терминах характеристик равновесного состояния, которое возмущается внешними воздействиями. Однако в последние десять лет выяснилось, что многие сложные системы не поддаются традиционному анализу. В 1987 году Баком, Тангом, Визенфельдом [3] была предложена теория самоорганизованной критичности для объяснения поведения составных систем, содержащих большое число взаимодействующих компонентов и находящихся под действием случайного возмущения. Согласно теории самоорганизованной критичности, сложные взаимодействующие системы эволюционируют к критическому состоянию, в котором даже малое событие, связанное с действием случайного возмущения, может вызвать в системе цепную реакцию, влияющую на любой элемент системы, в этом смысле составные системы нельзя понять, анализируя по отдельности их части.

## ЛОГИСТИЧЕСКОЕ ОТОБРАЖЕНИЕ

Одной из самых простых систем, демонстрирующих сложную динамику, является логистическое отображение

$$x_{n+1} = f_r(x_n) \equiv 4 \cdot r \cdot x_n(1 - x_n). \quad (1)$$

Оно было введено еще в 1845 г. П. Ф. Ферхюльстом для описания динамики в замкнутой популяции. Относительная (нормированная) численность особей  $x_{n+1}$  в  $n+1$  дискретный момент времени пропорциональна численности в предыдущий момент времени, а также свободной части жизненного пространства, которая пропорциональна  $(1 - x_n)$ , т.е.  $x_{n+1} = 4 \cdot r \cdot x_n(1 - x_n)$ , где параметр  $r$  зависит от плодовитости, реальной площади для жизни и т. д.

При заданном значении параметра  $r$  и начальном значении  $x_0$  отображение (1) позволяет получить бесконечную последовательность значений  $x_0, x_1, x_2, x_3, \dots$ , которая может быть сходящейся либо расходящейся, либо периодичной в асимптотике. Не зависимо от начального значения  $x_0$ , в асимптотике логистического отображения (1) наблюдается фиксированная последовательность чисел, зависящая только от параметра  $r$ . Эти асимптотические последовательности чисел в зависимости от параметра  $r$  представлены на рис.1, на котором по вертикальной оси отложены значения членов ряда, по горизонтальной оси значения параметра  $r$ .

Поскольку отображение (1) не сразу выходит на асимптотические значения членов ряда, при построении данных на рис.1 последовательности чисел откладывались, начиная с  $n=1000$ . Для каждого значения  $r$  на рис.1 отображалось  $10^6$  точек. Из рис. 1 видно, что у отображения наблюдаются циклы периода  $2^0, 2^1, 2^2, \dots, 2^k$ , таким образом можно говорить об уд-

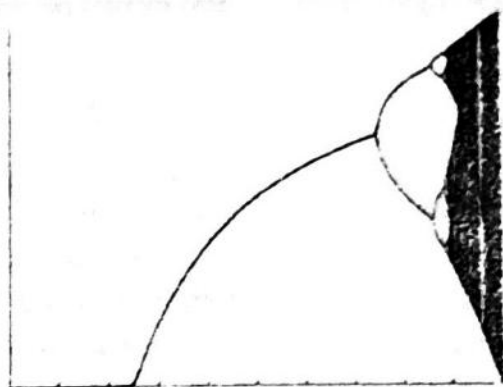


Рис. 1. Бифуркационная диаграмма для логистического отображения

воени периода при увеличении параметра  $r$ . Наблюдение за удвоением периода при  $k \rightarrow \infty$  становится затруднительным, поскольку требует увеличения разрешения изображения (рис.1). Касад удвоений периода неизбежно приводит к тому, что при критическом значении параметра  $r$  последовательность чисел, генерируемая отображением (1) становится квазипериодической и при дальнейшем увеличении параметра обладает свойствами хаотического сигнала, неустойчивого к любым малым возмущениям.

В связи с этим возникает необходимость ввести в рассмотрение величину, характеризующую устойчивость системы – показатель Ляпунова, для логистического отображения, оп-

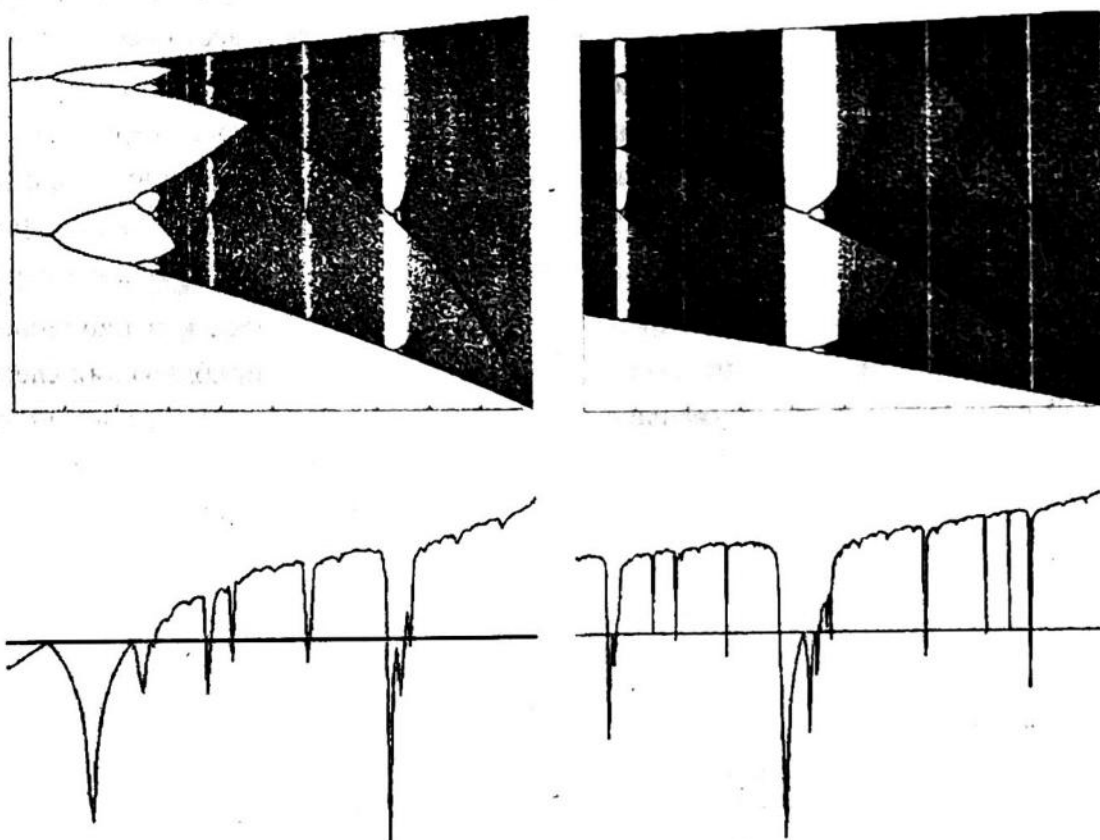


Рис. 2. Бифуркационные диаграммы и показатели Ляпунова при значениях параметра  $r \in [0.85, 1]$  и  $r \in [0.93, 1]$

ределяемый по формуле  $\lambda = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^N \ln |4 * r * (1 - 2 * x_n)|$ . На рис.2 представлены соответствующие бифуркационные диаграммы и показатели Ляпунова  $\lambda$  для различных интервалов изменения параметра  $r$ . На бифуркационных диаграммах можно наблюдать окна прозрачности, в которых возникают циклы с периодами  $j=7,5,3$ , для которых показатель Ляпунова меньше нуля. В областях затемнения  $\lambda$  может принимать как положительные, так и отрицательные значения, которые указывают на наличие конечных циклов в соответствующих окнах прозрачности, размер которых по параметру  $r$  может быть малым и для идентификации окон прозрачности требуется строить бифуркационную диаграмму с малым разрешением по параметру  $r$ .

Одной из характеристик отображения (1), наряду с показателем Ляпунова, может служить корреляционная функция, определяемая из последовательности (1) по формуле:

$$K(m) = \frac{\sum_{n=0}^{N/2} (x_n - \bar{x}) * (x_{n+m} - \bar{x})}{\sum_{n=0}^{N/2} (x_n - \bar{x}) * (x_n - \bar{x})} \quad (2)$$

Нетрудно заметить, когда последовательность итераций логистического отображения периодична, то корреляционная функция также периодична (периоды последовательности итераций и корреляционной функции совпадают). Иное поведение корреляционная функция демонстрирует в областях, где  $j = \infty$ , здесь функция  $K(m)$  может вести себя как экспонента с отрицательным показателем (см. рис.3).

На рис.3 построены корреляционные функции логистического отображения при приближении слева по параметру к окну прозрачности, в котором существует цикл периода 5. Малое изменение параметра  $r$  (рис.3) приводит к заметному изменению вида корреляционной функции. Это связано с тем, что значению  $r_5=0.91975$  соответствует цикл периода 5. Таким образом отображение как бы предчувствует переход от хаоса к периодичности. Данное поведение было отмечено вблизи всех окон прозрачности при приближении слева по параметру  $r$ . В случае постепенного уменьшения значения  $r$  отображение демонстрировало обратную динамику в поведении. Обсуждаемый способ исследования дает возможность получить лишь качественную картину происходящего. В частности, с помощью корреляцион-

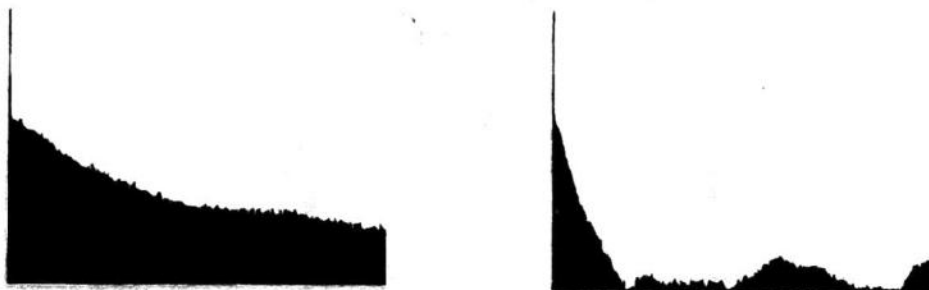


Рис.3. Корреляционная функция логистического отображения при  $r = 0.91965$  и  $0.91970$

ной функции можно выделить области периодичности и области, в которых последовательность итераций имеет хаотический характер.

Возникает вопрос: каким образом происходит переход от хаотичности к периодичности? В частности, как из стохастического слоя, изображенного на бифуркационной диаграмме рис.2 рождается цикл периода 3. На рис.4 представлены временные развертки  $x_n$  от  $n$  при приближении к значению параметра  $r_3$  с шагом  $10^{-4}$ . Из рис. 4 следует, что данный переход осуществляется посредством перемежаемости, то есть в последовательности  $x_n$  появляются участки периодичности, которые сменяются участками стохастичности. При приближении по параметру  $r$  к значению  $r_3$ , соответствующему циклу периода 3, продолжительность периодичных участков увеличивается.

На рис. 5 представлены графики корреляционных функций для значений параметра  $r$  приближающегося к критическому значению  $r_3$ , как следует из рисунка, по мере приближения слева по параметру к значению  $r_3$  корреляционная функция меняет свой вид, при значении параметра  $r = r_3$  она становится периодической.

Аналогичное поведение логистического отображения наблюдается и при приближении слева по параметру  $r$  к критическим значениям, соответствующим циклам со значениями  $j=5,7,9,..$  Таким образом, переход от периодичности к хаосу идет посредством бифуркаций удвоения периода, а переход от хаоса к периодичности путем перемежаемости.

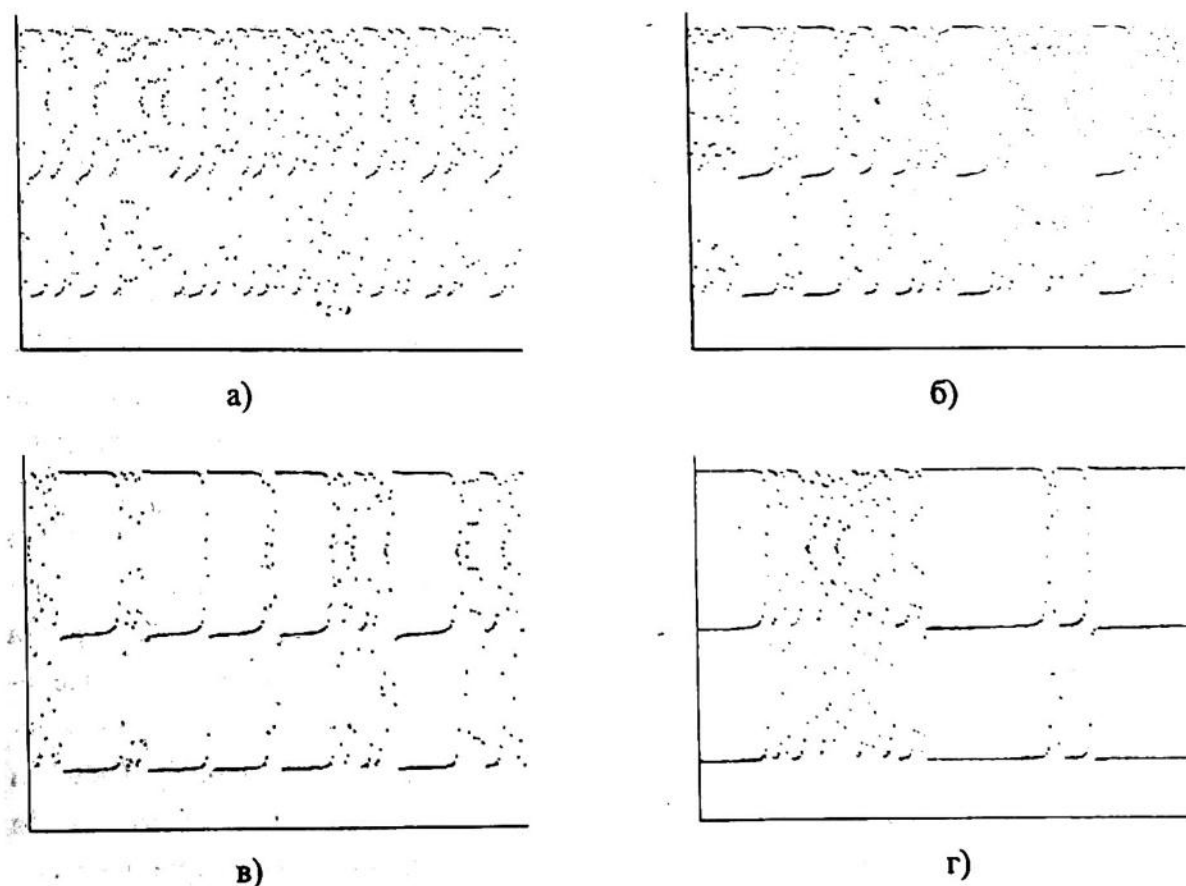


Рис.4. Перемежаемость при приближении к значению  $r_3 = (1 + \sqrt{8})/4$ ;

а)  $r = r_3 - 4 \cdot 10^{-4}$ ; б)  $r = r_3 - 3 \cdot 10^{-4}$ ; в)  $r = r_3 - 2 \cdot 10^{-4}$ ; г)  $r = r_3 - 1 \cdot 10^{-4}$

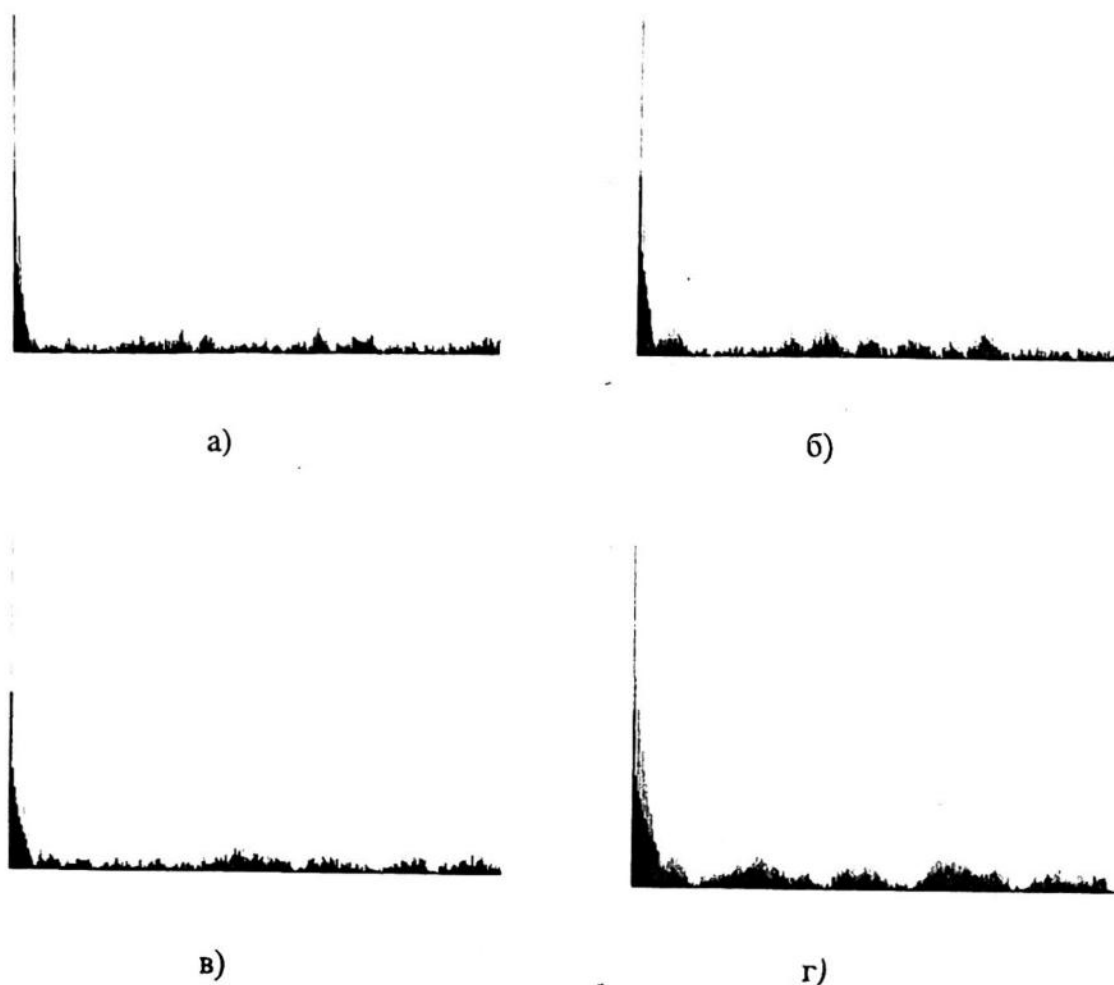


Рис.5. Корреляционные функции при приближении к  $r_3 = (1 + \sqrt{8})/4$ ;  
 а)  $\Gamma = \Gamma_3 - 4 \cdot 10^{-4}$ ; б)  $\Gamma = \Gamma_3 - 3 \cdot 10^{-4}$ ; в)  $\Gamma = \Gamma_3 - 2 \cdot 10^{-4}$ ; г)  $\Gamma = \Gamma_3 - 1 \cdot 10^{-4}$ .

## САМООРГАНИЗОВАННАЯ КРИТИЧНОСТЬ

Впервые понятие самоорганизованной критичности было введено в 1987г. авторами работы [3] как гипотеза, которая в настоящее время находится в стадии проверки. Самоорганизованная критичность характерна для систем, имеющих бесконечно много степеней свободы и в процессе эволюции достигающих особого критического состояния.

Одной из простейших физических систем, демонстрирующих самоорганизованную критичность, является сход лавин песка с конечной площадки. На площадку равномерно сверху сыплется песок, который, накапливаясь на площадке, образует горку, по мере роста горки происходит ее осыпание как на самой площадке, так и за пределы площадки. Эксперимент с песочной кучей был проведен в работе [4], было создано устройство, которое медленно и равномерно – по одной песчинке – насыпает песок на круглую подложку. Сначала песчинки остаются близко к тому месту, куда они упали. Вскоре они начинают громоздиться друг на друга, образуя кучу с пологим склоном. Время от времени, когда склон кучи в каком-то месте становится слишком крутым, песчинки соскальзывают вниз, вызывая небольшую лавину. По мере добавления песка и увеличения крутизны склона средний размер лавин увеличивается. Некоторые песчинки начинают сваливаться за края круга. Куча перестает расти,

когда количество добавляемого песка в среднем компенсируется количеством песка, сваливающегося с края. В этот момент система достигает своего критического состояния.

Когда на кучу, находящуюся в критическом состоянии, падает песчинка, она может вызвать лавину любого размера, включая «катастрофическое» событие. Однако большую часть времени песчинки падают так, что лавин не возникает. Обнаружено, что даже самые большие лавины захватывают лишь небольшую долю песчинок в куче, поэтому даже катастрофические лавины не могут привести к значительному отклонению крутизны склона от критического значения.

Лавина является разновидностью цепной реакции, или ветвящегося процесса. В начале схода лавины одна песчинка соскальзывает вниз по склону в результате некоторой неустойчивости на поверхности кучи. Эта песчинка останавливается только тогда, когда оказывается в устойчивом положении; в противном случае она продолжит движение. Если она столкнется с песчинками, которые почти не устойчивы, она заставит их также катиться вниз. В ходе этого процесса каждая движущаяся песчинка может остановиться или продолжить падать, а также может вызвать падение других песчинок. Процесс прекратится, когда все «активные» песчинки остановятся или скатятся с кучи.

Песочная куча обладает двумя, на первый взгляд исключаящими друг друга свойствами: эта система неустойчива и вместе с тем ее критическое состояние абсолютно устойчиво. С одной стороны, конкретные свойства, такие, как локальный рельеф кучи, постоянно меняются из-за лавин; с другой стороны, статистические свойства системы, такие, как распределение размеров лавин, остаются неизменными.

Наблюдатель, изучающий какую-то область кучи, может легко выявить механизмы, вызывающие падение песка, и даже предсказать, возникнут ли лавины в ближайшем будущем. Для локального наблюдателя большие лавины останутся, однако, непредсказуемыми, потому что они являются следствием эволюции кучи в целом. Независимо от локальной динамики лавины будут неумолимо возникать с относительной частотой, которую нельзя изменить. Критичность является глобальным свойством песочной кучи.

Несмотря на то, что песок добавляют к куче с постоянной скоростью, количество песка, ссыпавшегося с кучи, меняется во времени. Если нарисовать график этой величины в зависимости от времени, то мы увидим хаотический сигнал со следами всех длительностей. Такие сигналы известны как «шум мерцания», или «фликкер-шум», или шум  $1/f$  [2]. Как известно, шум мерцания указывает на то, что на динамику системы влияют прошлые события. И наоборот: «белый», или случайный, шум означает отсутствие корреляций между текущей динамикой и прошлыми событиями.

Рассматриваются двумерная квадратная и трехмерная кубическая решетки. В каждом узле решетки задается целая переменная  $x$ , равная числу частиц, находящихся в узле. В начальный момент времени в каждом узле задается случайное число частиц в интервале от 0 до  $K$  ( $K$  - число ближайших соседей; для двумерного случая  $K=4$ , для трехмерного равно 6). Затем, в случайно выбранном узле решетки с номером  $(i,j)$  добавляется одна частица, при этом значение переменной  $x$  меняется по следующему закону:

$$x(i,j) \rightarrow x(i,j) + 1,$$

то есть значение переменной  $x(i,j)$  увеличивается на единицу. Если значение переменной  $x(i,j)$  в узле равно критическому значению  $K$ , то происходит перераспределение частиц между ближайшими соседями по следующему правилу (для двумерной решетки):

$$\begin{aligned}x(i,j) &\rightarrow x(i,j)-4, \\x(i\pm 1,j) &\rightarrow x(i\pm 1,j)+1, \\x(i,j\pm 1) &\rightarrow x(i,j\pm 1)+1.\end{aligned}$$

Рассматриваемая система имеет открытую границу, что позволяет частицам выходить за её пределы.

Перераспределение частиц из узла  $(i,j)$  может вызвать превышение порогового значения числа частиц в соседних узлах, которые могут стать нестабильными, и в результате может зародиться лавина. Распространение лавины останавливается, когда число частиц во всех узлах решетки будет меньше критического значения или при достижении лавиной границ системы. При этом какая-то часть частиц покидает систему. Очевидно, что узлы решетки условно можно разделить на три класса:

1. стабильные узлы – количество частиц в них далеко от порогового значения; добавление в них одной частицы не вызывает лавинных процессов.
2. критические узлы – они критические в том смысле, что добавление одной частицы вызовет процесс распада.
3. нестабильные узлы – это те узлы, частицы которых в следующий момент времени перераспределяются между ближайшими соседями.

Правило перераспределения частиц в рассматриваемом нами случае является изотропным, так как поток частиц из узла одинаков по всем направлениям.

Отличие трехмерной модели от двумерной состоит в том, что критический порог  $K$  равен шести, перераспределение частиц происходит по шести направлениям.

В начальный момент времени значение переменной  $x(i,j)$  задавалось случайно, с равной вероятностью в интервале от 0 до  $K$ . В ходе численного моделирования было установлено, что существует время, необходимое для достижения системой особого состояния, которое в дальнейшем мы будем называть критическим. Если система находится в докритическом состоянии, которое мы будем называть субкритическим, размер лавин будет значительно меньше размера лавин, которые наблюдаются в критическом состоянии. И наоборот, если система находится в надкритическом состоянии, которое мы будем называть суперкритическим, размеры лавин по числу задействованных узлов будут значительно больше размеров лавин для критического состояния.

На рис. 6 представлена зависимость между числом узлов, участвующих в лавине от времени, полученная численным расчетом для двумерной решетки размером  $50 \times 50$ . В начальный момент времени в узлах решетки случайным образом задавалось число частиц от 0 до 3. Для малых времен, как следует из рис.6, лавины охватывают небольшое число узлов.

Система как бы накапливает частицы для достижения критического режима, находясь в субкритическом состоянии. Начиная приблизительно с момента времени  $t=2000$ , система уже находится в критическом состоянии, и в системе возникают лавины различной интенсивнос-



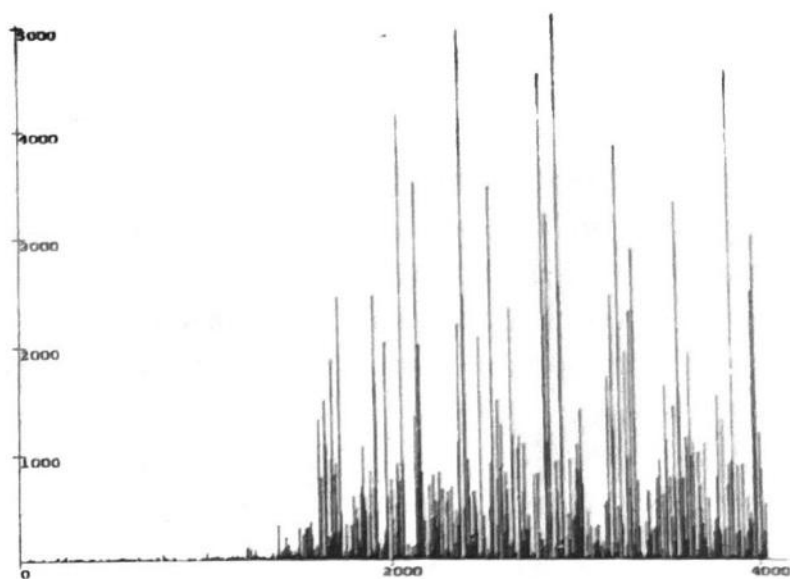


Рис. 6. Число узлов, участвующих в лавине в зависимости от времени для решетки  $50 \times 50$

ти.

Если в узлах двумерной решетки в исходный момент времени задать такие числа частиц, чтобы система находилась в суперкритическом состоянии, то система будет стремиться к критическому состоянию сверху, сбрасывая лишние частицы за границы. Критическое состояние достигается системой в данном случае всего через несколько временных шагов. Таким образом, время выхода системы в критическое состояние имеет смысл выбирать, исходя из числа временных шагов порядка  $\sim 2000$  (см. рис. 6), критическое состояние достигается как из субкритического, так и из суперкритического состояний.

Аналогичным образом можно определить количество временных шагов для выхода системы в критическое состояние, отслеживая число частиц, уходящих за границы. На рис. 7

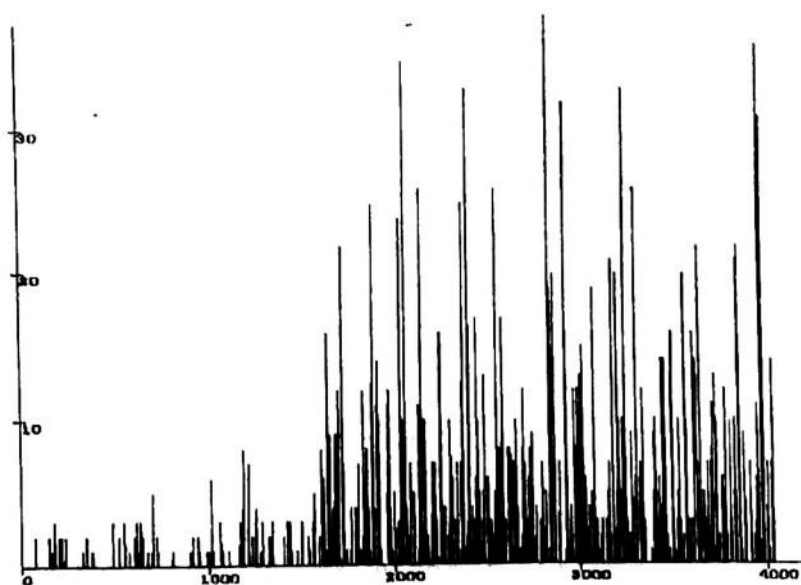
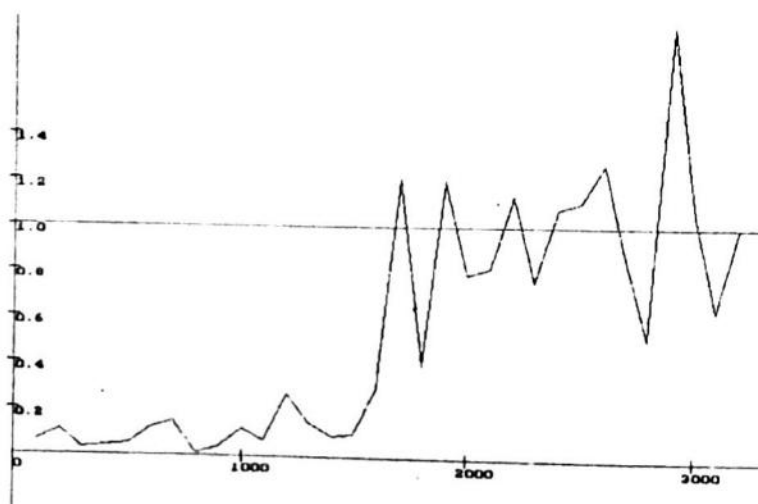


Рис. 7. Число частиц, покинувших систему от времени для решетки  $50 \times 50$

представлен результат численного расчета числа частиц, покидающих систему в различные моменты времени, и, как следует из рис.7, время выхода системы на критический режим близко к 2000.

Как отмечалось выше, система находится на критическом уровне, если поток входящих частиц равен потоку частиц, покинувших систему через её границы. Сравнивая эти два потока, снова можно определить необходимое время для установления критического режима. Отношение выходящего к падающему потокам в зависимости от времени для двумерной решетки представлено на рис.8. Как следует из рис.8, система накапливает частицы до определенного времени, а затем отношение потока частиц вышедшего за пределы системы к потоку частиц, падающему на систему, колеблется около единицы. Критический уровень достигается из субкритического состояния при  $t=2000$ . В дальнейшем, время выхода системы в критическое состояние было взято значительно больше 2000, порядка 5000 шагов по времени, чтобы не было зависимости от конкретной реализации.

Для трехмерной системы размером  $20 \times 20 \times 20$  также проведены исследования времени выхода системы на критический режим. На рис.9 показано число узлов, участвующих в лавине от времени. Как и в двумерном случае, при стремлении к критическому состоянию из субкритического, вначале организуются малые лавины. На рисунке видно, что критическое состояние достигается при  $t=8000$ . Аналогичный результат наблюдается для числа частиц, вышедших за пределы системы от времени (рис.10). В отличие от двумерного случая здесь необходимое время выхода системы на критический режим значительно больше, что связано с большим количеством узлов в системе: если в двумерной решетке число узлов равно 2500, то в трехмерной – 8000. Отношение потока частиц, уходящих за пределы системы к падающему потоку тоже говорит об увеличении времени выхода системы на критический режим (см. рис.8 и рис.11). Для надежности время выхода трехмерной системы в критическое состояние было выбрано равным 20000.



**Рис.8.** Отношение потока частиц, покинувших систему, к потоку падающих частиц от времени для решетки  $50 \times 50$

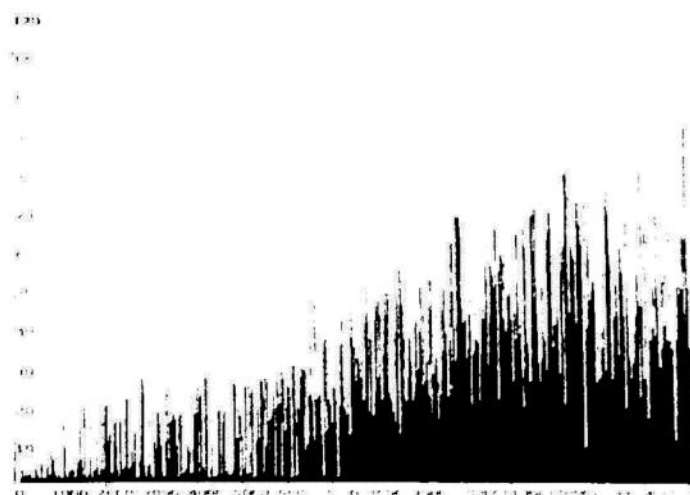


Рис.9. Число узлов, участвующих в лавине от времени для решетки  $20 \times 20 \times 20$

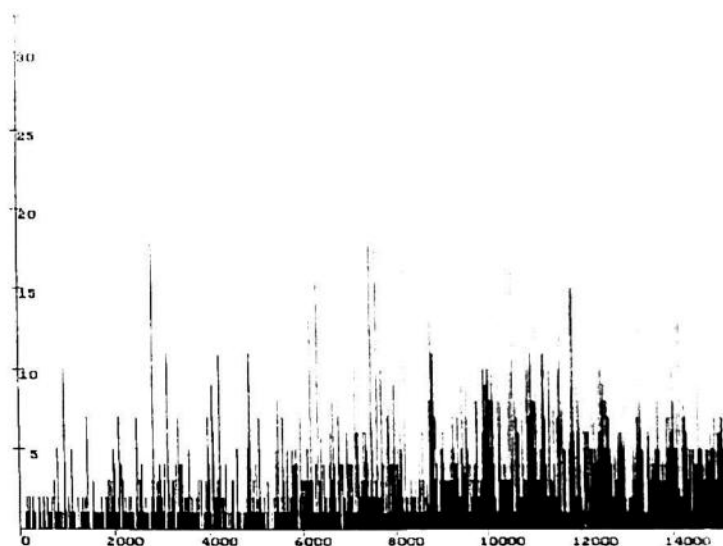


Рис.10. Количество частиц, покинувших систему от времени для решетки  $20 \times 20 \times 20$

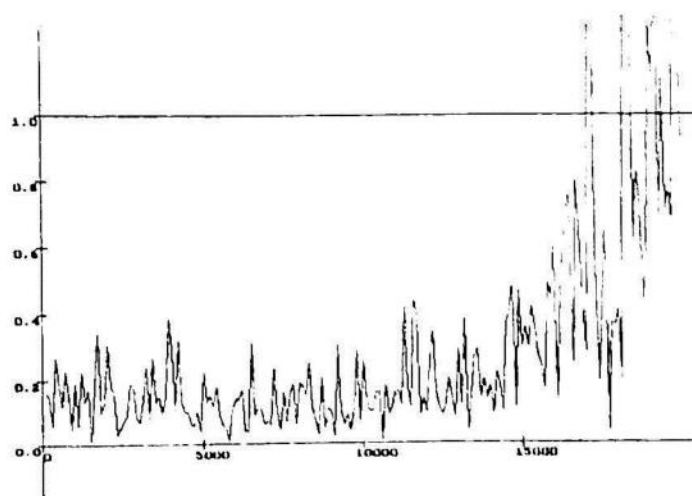


Рис.11. Отношение потока частиц, выходящих из системы, к потоку падающих частиц для решетки  $20 \times 20 \times 20$

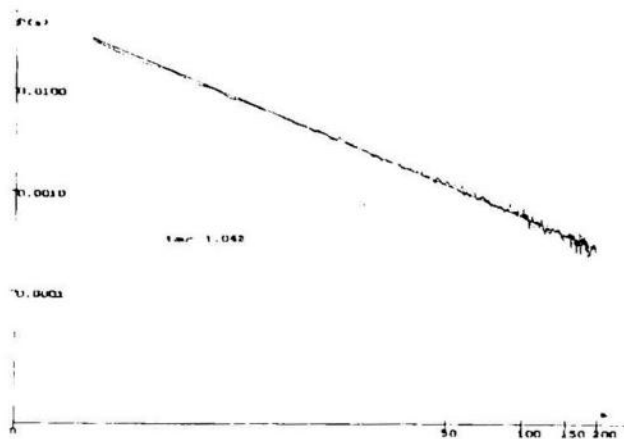


Рис.12. Вероятность появления лавины, охватывающей  $s$  узлов, от числа узлов для решетки  $50 \times 50$

Процессы, подчиняющиеся теории самоорганизованной критичности, имеют степенной закон распределения вероятности:  $P(s) \sim s^{-\tau}$ , где  $s$  – число узлов, охваченных лавиной,  $P(s)$  – вероятность появления лавины, охватывающей эти узлы.

При компьютерном моделировании фиксировалось число узлов, охватываемых лавинами в дискретные моменты времени для системы, находящейся в критическом состоянии. Вероятность появления лавины определялась как отношение числа лавин с заданным числом узлов к общему числу лавин, появляющихся в процессе наблюдения за системой. Степенное поведение вероятности легко увидеть, если строить график зависимости вероятности от числа узлов в двойном логарифмическом масштабе. На рис.12 изображена зависимость вероятности появления лавины, охватывающей  $s$  узлов, от числа узлов в двойном логарифмическом масштабе.

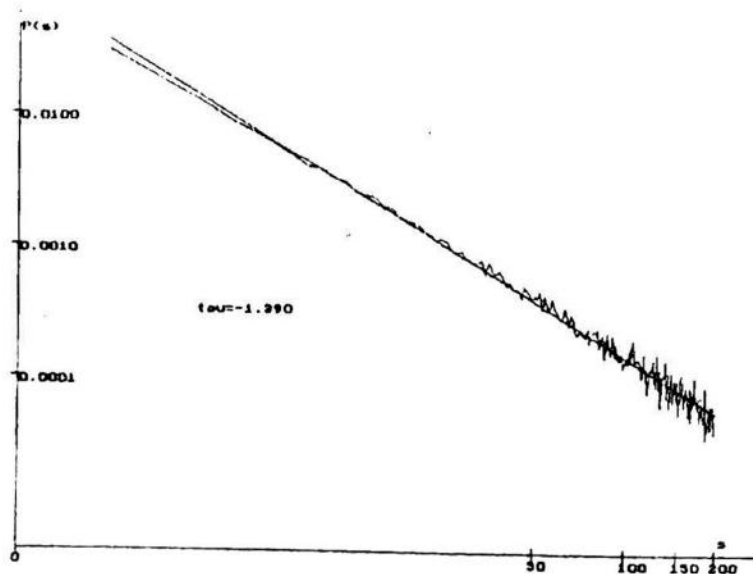


Рис.13. Вероятность появления лавины, охватывающей  $s$  узлов, от числа узлов для решетки  $20 \times 20 \times 20$

ком масштабе для двумерной решетки  $50 \times 50$ . Методом наименьших квадратов была рассчитана оптимальная кривая, коэффициент наклона которой является критическим показателем степени. В двумерном случае он получается равным 1.04, что согласуется с результатами других работ [3].

Для трехмерной решетки  $20 \times 20 \times 20$  аналогичная зависимость показана на рис.13. Снова видно линейное поведение кривой зависимости вероятности появления лавины, охватывающей определенное число узлов, от числа узлов в двойном логарифмическом масштабе. Критический показатель степени  $\tau$  равен 1.39.

Таким образом, проведенное нами численное моделирование двумерной и трехмерной решеток подтверждает степенную зависимость  $P(s) \sim s^{-\tau}$ .

Кроме того, для каждой лавины было установлено соотношение между временной длительностью лавины и ее размерами в пространстве. Эти два параметра связаны следующим соотношением:  $t \sim r^{\alpha}$ , где  $t$  - время развития лавины,  $r$  - характерный размер лавины. Характерный размер лавины определялся через круг (или сферу в трехмерном случае) наименьшего радиуса, полностью покрывающего область, охваченную лавиной. Численные расчеты дают значение коэффициента  $\alpha$  для двумерной решетки 2.23, для трехмерной - 2.69.

Анализ корреляционной функции дает временную оценку поведения случайной системы. Корреляционная функция в фиксированном узле рассчитана для двумерной модели Бака-Танга-Визенфильда на решетке  $50 \times 50$  и представлена на рис.14. Значения корреляционной функции на рис.14 показаны на временном интервале от 0 до 5000 для системы, находящейся в критическом состоянии. Расчет производился по временному промежутку равному  $10^6$  шагов. Интегрирование по меньшим временным промежуткам не приводило к существенному изменению результата, если временной интервал был не меньше  $10^4$ . Для меньших временных интервалов (меньше  $10^4$ ) наблюдались осцилляции автокорреляционной функции, что указывало на недостаточность длины временного интервала. При выборе другого узла решетки корреляционная функция не изменяется.

Характерное время корреляции, т.е. время, когда система еще помнит значение величины  $x(t_i)$  в некотором узле  $(k,l)$ , с точностью до 10% может быть положено равным  $\sim 700$  (см.

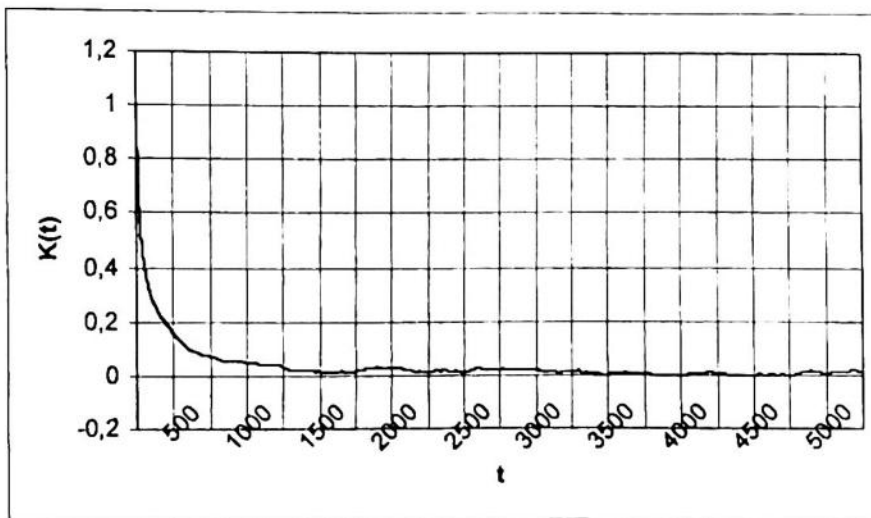


Рис.14. Корреляционная функция

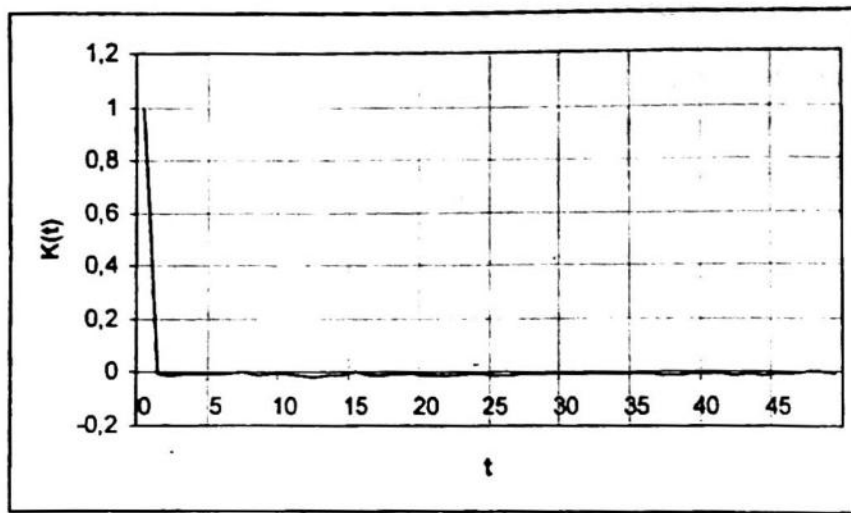


Рис.15. Корреляционная функция для числа частиц, покинувших систему

рис.14). В системе находится 2500 узлов (двумерная решетка размером  $50 \times 50$ ), таким образом, следующая частица попадет в данный узел в среднем через 2500 шагов по времени, а характерное время корреляции значительно меньше. Это ведет к тому, что к моменту добавления второй частицы переменная  $x(t_i)$  в данном узле полностью забывает свое значение при предыдущем попадании сюда частицы.

Несмотря на то, что поток входящих частиц равномерен по времени, число частиц покидающих систему сильно меняется во времени. В отличие от переменной  $x_i$ , количество частиц, покидающих систему, никак не связано со своими предыдущими значениями. Корреляционная функция для числа частиц, покидающих систему, равна нулю практически во все моменты времени, численный расчет этой функции представлен на рис.15. Таким образом, как следует из рис.15, число частиц, покидающих систему, имеет свойства "белого шума", число частиц покидающих систему в дискретные моменты времени никак не связаны между собой.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоусов Б.П. Периодически действующая реакция и ее механизм (из архива Б.П.Белоусова, датированного 1951г.) в сб. Автоволновые процессы в системах с диффузией. Горький: ИПФ АН СССР, 1981. С.176.
2. Шустер Г. Детерминированный хаос, М.: Мир 1988, 240с.
3. Bak P., Tang Ch., Wiesenfeld K. Self-Organized Criticality// Phys. Rev. Lett. 1987. Vol.59, №.4. P.381.
4. Glenn A. Held et al. Experimental Study of Critical-Mass Fluctuation in an Evolving Sandpile // Phys. Rev. Lett. 1990. Vol. 65, №.9. P.1120-1123.

**SUMMARY.** The bifurcations of logistic function are studied. Correlation function of logistic iteration are periodic like logistic function. System are demonstrated period doubling cascade leading to chaos and self-organized criticality.

## СПОСОБ ГЕРМЕТИЗАЦИИ СТЫКОВ ВАКУУМНОЙ ЦЕЛЬНОМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ АРМАТУРЫ

Л.Г.КОВНЕР, С.В.ШИРОБОКОВ

Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

E-mail: nis@matsim.udmurtia.su

**АННОТАЦИЯ.** В данной статье описывается новый способ герметизации вакуумного стыка. Он основан на свойстве металлов расширяться при нагреве.

При всем многообразии конструктивных решений, вакуумная цельнометаллическая арматура, имеет общий по назначению функциональный элемент - подвижный, либо неподвижный стык. Последний содержит две поверхности той или иной формы, между которыми помещается, как правило, металлическая прокладка (рис.1) [1]. Эффект уплотнения возникает при ее обжатии между поверхностями с некоторым распределенным усилием, которое в отдельных случаях достигает величины 40 кгс и более на погонный мм периметра стыка [1]. Нетрудно оценить, сколь велики значения интегральной нагрузки на корпусные элементы узла уплотнения даже при сравнительно небольшом проходном диаметре арматуры, например  $d_y = 80$  мм, если сжатие прокладки между поверхностями стыка достигается за счет применения силовых механизмов.

В работе [2] рассматривается новый способ получения надежного вакуумноплотного соединения стыка, свободного от вышеуказанного недостатка.

Рассмотрим особенности применения способа на двух примерах:

Предположим, необходимо получить вакуумноплотное соединение двух трубопроводов (рис.2).

В исходном состоянии трубопроводы 1 и 2, выполненные из материала с одинаковым коэффициентом линейного расширения, разъединены на трубопровод 2 надета оправка -

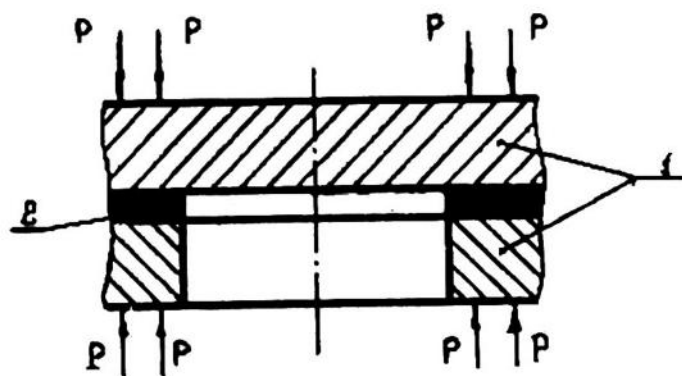
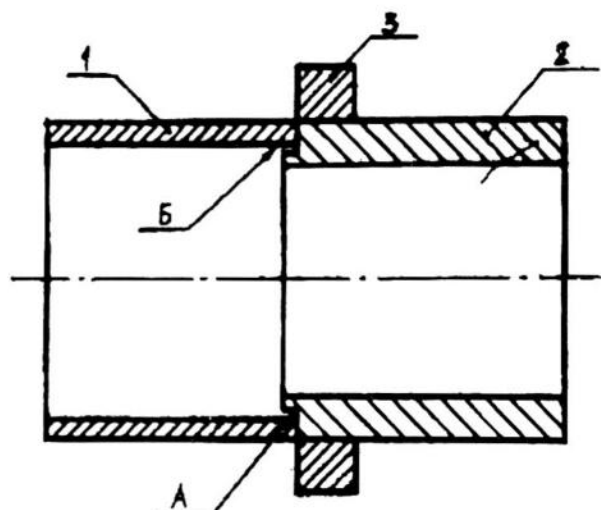


Рис.1. Схема вакуумного стыка: 1 - уплотняющий узел, 2 - прокладка

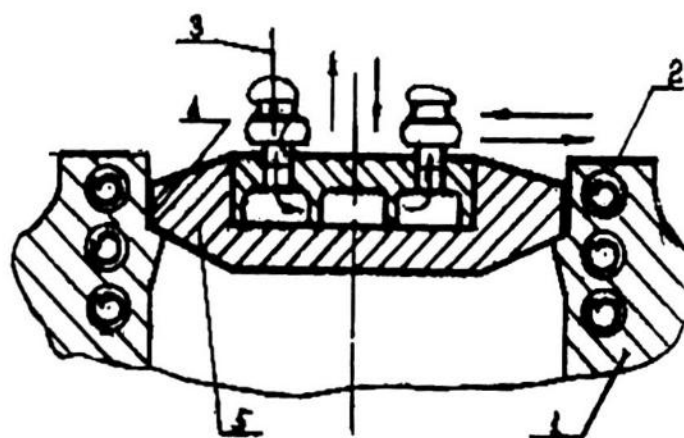


**Рис.2.** Схема вакуумного соединения двух трубопроводов: 1 - трубопровод с большим внутренним диаметром; 2 - трубопровод с малым внутренним диаметром; 3 - оправка

кольцо 3, выполненная из материала с коэффициентом линейного расширения меньшим, нежели у материала трубопроводов.

При сборке оправку 3 сдвигают к концу трубопровода 2, нагревают конец трубопровода 1 до температуры, обеспечивающей гарантированный зазор между их стыковыми элементами, вводят охватываемый элемент а в охватывающий элемент б, далее соединение охлаждают до температуры эксплуатации стыка.

Для разъединения стыка оправку-кольцо необходимо сдвинуть на конец трубопровода 2 и нагреть зону контакта. с наименьшим успехом данный способ герметизации можно использовать для устройства вакуумноплотного подвижного стыка в цельнометаллических прямопролетных затворах различной проводимости (рис.3).



**Рис.3.** Схема цельнометаллического прямопролетного затвора: 1 - седло, 2 - система электроподогрева, 3 - охлаждающая жидкость, 4 - прокладка, 5 - клапан



Процесс герметизации сводится к установке клапана в предварительно нагретое до определенной температуры седло. При охлаждении стыка последний герметизируется. В дальнейшем элементы стыка нагреваются или охлаждаются одновременно, и его герметичность не нарушается.

При раскрытии затвора должно выполняться неравенство:

$$T_c - T_k > a, \quad (1)$$

где  $T_c$  - температура седла;

$T_k$  - температура клапана;

$a$  - расчетная разность температур.

Предметом инженерного расчета в данном случае является определение исходного натяга стыковочных диаметров элементов соединения.

Кроме того, необходимо убедиться, что не возникнут условия для вакуумной диффузионной сварки на сопрягаемых поверхностях деталей.

Связь между допускаемыми температурой и давлением в зоне контакта можно оценить с помощью зависимости [3]:

$$\alpha \frac{t}{t_{пл}} * \frac{P_k}{\sigma_{зт}} < 4, \quad (2)$$

где  $t$  - температура сварки, °C;

$t_{пл}$  - температура плавления материала, °C;

$P_k$  - предельное контактное давление, Па;

$\sigma_{зт}$  - механическое напряжение, возникающее при деформациях материала в зоне контакта, равное утроенному пределу текучести ( $\sigma_T$ ) при данной температуре;

$\alpha$  - коэффициент (Cu = 20; Ti = 25 и т.д.)

практически

$$\sigma_{зт} = 3\sigma_T (1 - t/t_{пл})^2. \quad (3)$$

В общем виде целесообразно обеспечить  $P_k$  в стыке  $g$  (2), т.е. деформации должны быть упругими [4].

Что касается рекомендаций технологического характера, то для стыков затворов они сводятся к следующему:

1) рабочие поверхности седла и клапана должны иметь высокую чистоту обработки (не хуже Ra0,16 - 0,03);

2) на контактную поверхность клапана необходимо нанести слой серебра толщиной несколько десятков мкм (рис.4 I). В данном случае слой серебра выполняет роль прокладки. После нескольких рабочих циклов прокладка несколько истончается (рис.4 II), после чего в процессе дальнейшей эксплуатации ее толщина остается практически постоянной;

3) рекомендуемый материал для изготовления седла и клапана - сталь 12х18н9т.

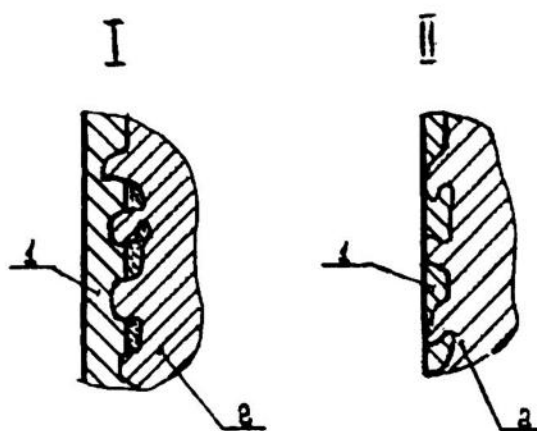


Рис.4. Состояние контактной поверхности: I – начальное; II - после нескольких циклов.  
1 - покрытие А9, 2 - основа 12Х18Н9Т

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пипко А.И., Плисковский В.Я., Пенчко Е.А. Конструирование и расчет вакуумных систем. М.: Энергия, 1970. С. 49-56.
2. Вотяков В.А., Вавилов В.П., Ковнер Л.Г. и др. Способ сборки труб. А. С. № 1439349, СССР.
3. Вакуумная техника: справочник./ Под ред. Е.С.Фролова. М.: Машиностроение, 1985. - 243с.
4. Справочник машиностроителя./ Под ред. С.В. Серенсена. М.: Гос. н. т. изд-во маш. литературы, 1963. Т.3. С. 211-221.

**SUMMARY.** A new manner of joints sealing of the vacuum valves is described. This established on the metall widening in the time of heating.

## РЕНТГЕНОВСКАЯ ТРУБКА С ФОКУСИРОВКОЙ ИЗЛУЧЕНИЯ

С.В.ШИРОБОКОВ, Л.Г.КОВНЕР, В.А.ТРАПЕЗНИКОВ

Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия

E-mail: nis@matsim.udmurtia.su

E-mail: uufti@fti.udmurtia.su

---

**АННОТАЦИЯ.** В данной статье описывается рентгеновская трубка, в которой кванты характеристического излучения, вылетая из любой точки фокусного пятна, попадают в центр образца с равной вероятностью. Данный эффект достигается за счет особенной геометрии анода.

---

В настоящее время в рентгеноэлектронных спектрометрах, как правило, применяются рентгеновская трубка (РТ) открытого типа, достаточно подробно описанная в литературе [1, 2]. В данной РТ электроны, покидающие катод в процессе термоэмиссии, посредством электростатического поля направляются на анод и бомбардируют его. В результате возникает рентгеновское излучение. Рентгеновское излучение генерируется, главным образом, в центральной области наклонного анодного ребра, а затем выводится через узкое выпускное отверстие в кожухе, закрытое бериллиевой фольгой. При этом основная часть тормозного излучения отсекается. Экран, в свою очередь, предотвращает прямое попадание испарившихся атомов вещества катода на анод.

Одним из основных недостатков описанной рентгеновской трубки является локальный перегрев и плавление анода в области максимальной концентрации на нем катодных электронов, снижающий ее надежность и не позволяющий нагрузить анод на полную мощность.

Следует заметить, что применение наклонного анодного ребра уже само по себе обеспечивает более равномерное распределение вдоль него катодных электронов, а следовательно и тепловой нагрузки [3]. Однако, использование участка ребра, превышающего треть его длины, приводит к увеличению доли квантов характеристического излучения, не попавших на образец, и поэтому теряет смысл.

Авторы [1] с целью повышения развиваемой на аноде мощности (до 1 кВт), наряду с упомянутой ранее РТ, использовали рентгеновскую трубку с вращающимся анодом. При этом проекция на образец области, испускающей рентгеновское излучение, у них была практически одинаковой, а тепло распределялось по всему ребру вращающегося анода. Но конструкция настоящей РТ достаточно сложна и громоздка, в то время, как объем рабочей камеры спектрометра может быть ограничен [4].

В литературе [5] упоминается рентгеновская трубка, содержащая анод в виде стержня, расположенный вокруг него кольцеобразный катод и наннзанный на анод капилляр. При этом оси всех указанных элементов совпадают. Описанная конструкция и взаимное расположение электродов обеспечивают равномерность тепловой нагрузки на анод. В то же время, цилиндрическая форма капилляра, благодаря своим геометрическим свойствам, обуславливает фокусировку всех рентгеновских квантов с определенной длиной волны и углом вылета, не превышающим угол полного отражения, и их попадание на образец.

Недостатком данной рентгеновской трубки является то, что кванты, обладающие углом вылета из анода, превышающим критическое значение, или пролетают мимо капилляра, или поглощаются его стенками и, в результате, не попадают на образец. Их доля при этом достаточно велика.

Авторами настоящей статьи предлагается РТ со следующими особенностями конструкции, схематически изображенными на чертеже (представлены общий вид и разрез рентгеновской трубки):

1) охлаждаемый проточной жидкостью по каналу 3 анод 2 имеет боковой выступ на стороне, обращенной к выпускному отверстию 7 кожуха 1, выполненный в виде треугольной призмы с максимальной высотой 1,5 - 2 мм и вогнутым по окружности на глубину, не превышающей высоту выступа, ребром 9;

2) экран состоит из расположенных по разные стороны от анода боксов 4, 4', открытых со стороны, которая обращена к выпускному отверстию кожуха, и имеющих стенки, у которых торцевая поверхность с открытой стороны принадлежит плоскости, проходящей через крайние точки ребра анода;

3) отдельные секции 5, 5' катода установлены во внутренней полости боксов экрана параллельно оси анода и имеют продольный размер, равный длине бокового выступа анода;

4) вспомогательный электрод 6 в виде рамки из огибающих анод полуколец, соединенных параллельными проводниками расположен вокруг бокового выступа анода и установлен так, что электроны попадают с катода на анод, пролетая через этот вспомогательный электрод.

Указанные меры обеспечивают фокусировку квантов характеристического излучения, испускаемых всем ребром бокового выступа анода преимущественно в перпендикулярном направлении к излучающей поверхности [6], в центре вышеупомянутой окружности. Точку фокусировки целесообразно совместить с центром образца 8.

Таким образом, предлагаемое техническое решение позволяет получить рентгеновскую трубку с равномерным распределением тепловой нагрузки на аноде и повышенной интенсивностью характеристического излучения, направленного на образец.

В заключение, следует отметить, что распределение катодных электронов по всему анодному ребру особенно важно при работе РТ в импульсном режиме, поскольку в течение импульса нагревается только тонкий приповерхностный слой анода и принудительное охлаждение последнего теряет смысл.

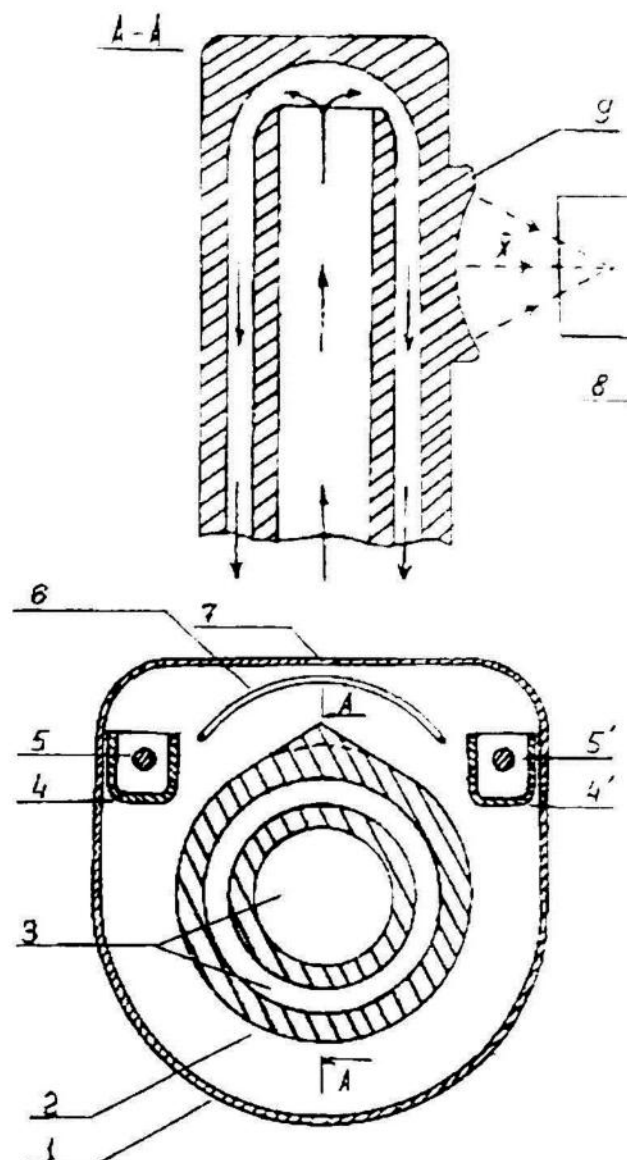


Рис. Схема рентгеновской трубки.

1 – кожух; 2 – анод; 3 - канал охлаждения; 4, 4' - боксы экрана; 5, 5' - секции катода; 6 - модулирующая сетка; 7 - выпускное отверстие; 8 – образец; 9 - ребро анода

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я., Йохансон Г., Бергмарк Т., Карлссон С., Линдгрэн И., Линдберг Б. Электронная спектроскопия. М: Мир, 1971. 493 с.
2. Трапезников В.А., Ковнер Л.Г., Монаков Ю.Г., Шабанова И.Н., Вотяков В.А., Жуков В.К., Махонин Е.А., Шибанов Е.П., Безуленко А.А., Соснов В.А. Автоматизированный комплекс 5Т.100. Рентгеноэлектронный магнитный спектрометр, технологические

приставки, система автоматизации. М.:ВНТИЦ, 1990, N 0290.0041173. 204 с.

3. Быстров Ю.А., Иванов С.А. Ускорительная техника и рентгеновские приборы: Учеб. пособ. М.: Высшая школа, 1987. 288 с.
  4. Трапезников В.А., Шабанова И.Н., Шрайбер С.И., Варганов Д.В., Карпов В.Г., Ключников О.И., Пеленев В.В. Создание автоматизированного электронного магнитного спектрометра для исследования расплавов. М.:ВНТИЦ, 1985. N 0288.0067297. 127 с.
  5. Авторское свидетельство СССР, N 1783593, кл. H 01 J 35/02, 1992.
  6. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. М.: Техтеориздат, 1957. 518 с.
- 

**SUMMARY.** In this paper a x-ray tube in which quants of characteristic radiations emitted of any focus spot points drive home into the centere of sample with egnal probability is described. This with special geometry of anode is obtained.

---

## СИСТЕМА ПАРАЛЛЕЛЬНОЙ РЕГИСТРАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ДЛЯ ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В.А. РОМАНЕНКО, А.В. РОМАНЕНКО, В.А. ТРАПЕЗНИКОВ\*

Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия  
e-mail: virom@uni.udm.ru

\*Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия

---

**АННОТАЦИЯ.** Представлены устройство и принцип действия системы параллельной регистрации электронных спектров с временным разрешением, с помощью которой появляется возможность экспериментального исследования быстропротекающих процессов в электронной структуре поверхности конденсированных систем. Описана имитационная модель и приведены результаты имитационного моделирования системы параллельной регистрации с временным разрешением.

---

Метод электронной спектроскопии является одним из наиболее информативных прямых методов исследования электронной структуры, химической связи и анализа сверхтонких поверхностных слоев конденсированных систем [1]. В фотоэлектронном магнитном спектрометре Удмуртского государственного университета с радиусом торовой камеры энергоанализатора 100 см [2] наряду с классическим режимом последовательной во времени регистрации электронных спектров предусматривается параллельная во времени, или одновременная, регистрация задаваемых участков этих спектров. Реализация такого режима позволит регистрировать нестационарные и импульсные распределения электронов по энергии и времени, что делает возможным изучение динамических процессов и явлений на поверхности конденсированных тел и использование его для импульсной электронной спектроскопии.

В современных аналитических приборах для расширения их функциональных возможностей реализуется комплекс методов анализа поверхности [3], в число которых входят рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, Оже-спектроскопия и другие, в том числе используется несколько каналов регистрации спектров. Естественно, что увеличение числа каналов регистрации расширяет информационные возможности прибора. Однако имеются значительные трудности по созданию практически безотказной системы большого числа одинаковых по коэффициенту усиления, быстродействующих детекторов и предусилителей сигнала каждого отдельного канала. Использование многоканального координатного детектора электронов на основе системы микроканальных пластин с несколькими анодами [4] не снимает ограничений, связанных с низкой скоростью счета каждого из каналов, и не меняет качественно режимов и времени регистрации электронных спектров.

В рассматриваемой далее системе параллельной регистрации электронных спектров с временным разрешением (СПР) значительно изменяются устройство и принцип действия по

сравнению с классической схемой регистрации. Центральным компонентом СПР является однородный двухкоординатный детектор электронов на основе матрицы микроканальных усилителей с люминесцентным экраном. Такой детектор эффективнее отдельного электронного умножителя в десятки раз, так как собирает электроны, попадающие на значительно большую площадь.

Регистрация временной эволюции спектрального интервала в СПР достигается за счет электростатического отклонения выходящего из торовой камеры энергоанализатора плоского пучка электронов (развертки во времени), усиления нестационарного потока электронов двумерной матрицей микроканальных усилителей и электронно-оптическом преобразовании усиленного потока люминесцентным экраном. При этом количество каналов регистрации такого двумерного детектора может превышать десятки миллионов. Одна из координат детектора соответствует значению энергии регистрируемых электронов, а вторая связана с временным интервалом, в течение которого регистрируется спектральный интервал. Необходимым условием реализации СПР является наличие фокальной плоскости у энергоанализатора спектрометра, в которой должна устанавливаться двумерная матрица микроканальных усилителей.

Устройство электронного магнитного спектрометра с СПР показано на рис. 1. Работа спектрометра в классическом режиме и режиме параллельной регистрации предполагает использование для них одной и той же вакуумной системы, энергоанализатора, системы компенсации внешних магнитных полей. Отличаться они будут устройством камеры образца и камеры регистрации спектров, а также соответствующими электронными системами, осуществляющими управление всеми подсистемами спектрометра и различными воздействиями на исследуемый объект, регистрацию получаемой информации и обработку спектров.

Принцип действия спектрометра при работе в режиме параллельной регистрации основан на импульсном возбуждении электронов с поверхности исследуемого образца, последующем пространственном разделении их магнитным полем в энергоанализаторе, электростатическом отклонении потока электронов, прошедших выходную диафрагму, системой отклоняющих электродов, электронно-оптическом преобразовании двумерного нестационарного распределения плотности потока электронов сборкой микроканальных пластин с люминесцентным экраном и синхронной регистрации электронно-спектральных изображений с помощью специализированной ПЗС-видеокамеры.

Возбуждение электронов на поверхности исследуемого образца и выход их в вакуум осуществляется под воздействием импульсных источников рентгеновских, ультрафиолетовых или электронных пучков. Одновременно с названными, образец может подвергаться другим видам воздействий: тепловым, электрическим, механическим и другим воздействиям, которые меняются во времени и определяют условия проведения эксперимента. Часть электронов, вылетевших из образца, проходит через небольшую входную диафрагму в камеру энергоанализатора и пространственно разделяется по энергии благодаря дисперсионным свойствам магнитного поля. При этом энергия регистрируемых электронов соответствует их радиальной координате  $\rho$  вдоль выходной диафрагмы. Изменения плотности потока электронов во времени по ширине выходной диафрагмы несут информацию о состоянии образца,



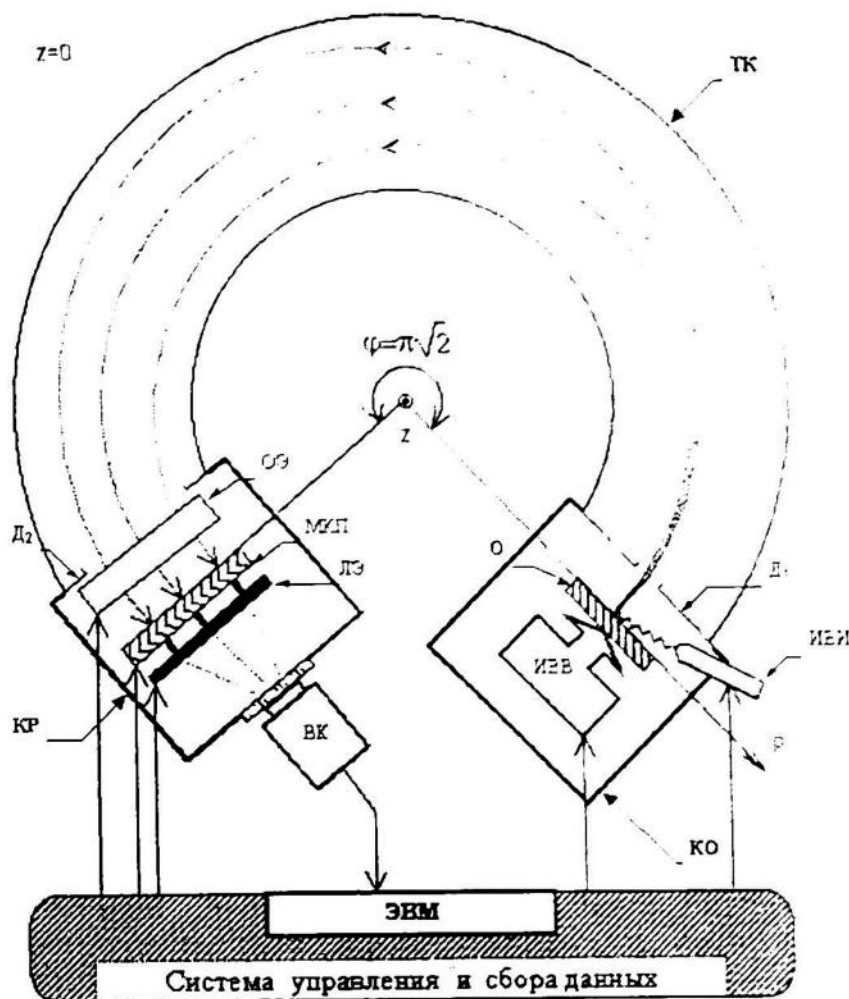


Рис. 1. Схема электронного магнитного спектрометра с системой параллельной регистрации с временным разрешением (пунктирные линии показывают траектории анализируемых электронов;  $z=0$  – горизонтальная плоскость симметрии спектрометра). ТК – торовая камера энергоанализатора; КО – камера образца; КР – камера регистрации; О – исследуемый образец; ИВИ – источник возбуждающего излучения; ИВВ – источники внешних воздействий; Д1, Д2 – входная и выходная апертурные диафрагмы; ОЭ – отклоняющие электроды; МКП – сборка микроканальных пластин; ЛЭ – люминесцентный экран; ВК – ПЗС-видеокамера

происходящих в нем и на его поверхности процессах. Сильно отклонившиеся от центральной стационарной орбиты электроны отсекаются выходной диафрагмой с горизонтально расположенным прямоугольным щелевым отверстием.

Для разделения в конечном изображении следов от импульсных электронных распределений, пришедших в разные моменты времени, производится сканирование прошедшим в камеру регистрации ленточным пучком электронов по поверхности сборки микроканальных пластин с помощью отклоняющих электродов. На них подается напряжение, изменяющееся по заданному закону, синхронно с оказываемыми на образец внешними воздействиями. Двумерное нестационарное распределение плотности потока электронов по радиальной координате  $r$  (связанной с энергией электронов) и вертикальной координате  $z$  (связанной со

временем отклонения-регистрации) многократно усиливается сборкой микроканальных пластин, переносится сильным электрическим полем на люминесцентный экран, преобразующий его в двумерное нестационарное оптическое электронно-спектральное изображение. Далее это изображение выводится через стеклянное окно в стенке камеры регистрации, снимается специализированной ПЗС-видеокамерой, сигнал с которой оцифровывается видео-платой и вводится в ЭВМ с сохранением в файл. При работе спектрометра в импульсном режиме СПР с временным разрешением регистрирует серию электронно-спектральных изображений, синхронизированных с импульсами возбуждающего излучения с учетом времени пролета электронов в камерах спектрометра, а затем осуществляется их обработка на ЭВМ. В состав обработки входят пересчет электронно-спектральных изображений из цилиндрической системы координат в координаты "энергия-время" (предобработка), сшивание спектральных диапазонов различных энергий, сглаживание, вычитание фона, программная коррекция аппаратного энергетического и временного уширения спектральных линий и другие методики обработки. Электронно-спектральное изображение, преобразованное в координаты "энергия-время", называется спектрохронограммой.

Основные закономерности режима параллельной регистрации изучались на имитационной модели системы параллельной регистрации электронных спектров с временным разрешением [5]. В основе имитационной модели лежит последовательный расчет траекторий движения электронов, пролетающих в спектрометре от образца к регистрирующему экрану. Электроны вылетают из точечного или прямоугольного образца с заданным исходным распределением по энергии и по времени (например, в виде  $\delta$ -функции по энергии, набора узких линий с изменяющимися во времени интенсивностями и положениями пиков или другого заданного распределения) и начальным распределением по углам вылета (случайное в пределах входной апертурной диафрагмы, или конусообразное, с углами вылета  $\Psi_\rho$  и  $\Psi_z$ , удовлетворяющих соотношению  $\Psi_\rho^2 + \Psi_z^2 = \Psi^2 = \text{const}$ ). Движение электронов в осесимметричном магнитном поле энергоанализатора с индукцией в плоскости  $z=0$  равной

$$B_z = B_0 \cdot (\rho/\rho_0)^{-1/2} \quad (1)$$

просчитывалось на основе численной схемы с периодическим накоплением ошибок [6]. При этом контролировалось соблюдение закона сохранения энергии. Траектории электронов, отсеченных стенками камер, апертурными диафрагмами и отклоняющими электродами дальше не просчитывались.

В имитационной модели весь тракт электронно-оптического преобразования и регистрации (сборка микроканальных пластин  $\rightarrow$  люминесцентный экран  $\rightarrow$  ПЗС-видеокамера) заменяется на идеальный регистрирующий экран заданных размеров, установленный в фокальной плоскости спектрометра, отстоящей на угол  $\varphi = \pi\sqrt{2}$  от плоскости источника. Регистрирующий экран представлен двумерной матрицей идеальных детекторов-счетчиков, имеющих вид прямоугольных участков экрана достаточно малых размеров. Предполагается, что детекторы не влияют друг на друга, не имеют «мертвого» времени регистрации и могут зарегистрировать любое количество попавших в них электронов.

В камере регистрации на электроны помимо магнитного поля, действует отклоняю-

щее электрическое поле между отклоняющими электродами и ускоряющее электрическое поле вблизи регистрирующего экрана. Отклоняющее электрическое поле не нарушает фокусировку ленточного электронного пучка из-за того, что вектора напряженности магнитного и отклоняющего электрического полей практически коллинеарны. Кроме того, оставшееся пролетное расстояние до детектора в камере регистрации значительно меньше общего пробега электронов в торовой камере 100-см спектрометра, что в целом не приводит к ухудшению двойной фокусировки магнитного поля вида (1).

Оценки первеанса пучков анализируемых электронов с энергиями от  $10^1$  до  $10^4$  эВ, характерными для РФЭС, приводят к тому, что взаимодействием электронов в пучке можно пренебречь при потоках электронов менее  $10^{11}$  эл./сек. Слабое взаимодействие электронов в пучке приводит к возможности расчета траекторий электронов в одноэлектронном приближении, что значительно упрощает алгоритм модели и уменьшает вычислительные затраты. К особенностям имитационной модели СПР можно отнести выделение всех параметров модели в отдельный файл, являющийся входным для ядра модели. Это позволяет проводить как оптимизацию набора входных параметров модели, так и возвращаться к сохраненным параметрам наиболее удачных экспериментов.

В результате вычислительных экспериментов с имитационной моделью получены семейства траекторий электронов при движении в камерах энергоанализатора и регистрации, соответствующих разным наборам входных параметров модели. Большинство вычислительных экспериментов проводилось для создаваемой конструкции системы параллельной регистрации 100-см спектрометра. Некоторые полученные семейства траекторий приведены на рис. 2 в цилиндрической системе координат  $(\rho, z, \phi)$ , соответствующей симметрии магнитного поля.

Дисперсионные свойства магнитного энергоанализатора иллюстрируются на рис. 2а, 2б, где приведены виды сверху и сбоку на пять семейств траекторий электронов различных энергий. Электроны вылетают под углом  $\Psi=0,2^\circ$  к нормали плоскости источника ( $\phi=0$ ) и фокусируются в фокальной плоскости энергоанализатора ( $\phi=\pi\sqrt{2} \approx 255^\circ$ ). Из линейного приближения известно, что электроны с энергией  $E$ , вылетающие с центральной круговой орбиты радиуса  $\rho_0$ , равновесная энергия электрона на которой равна  $E_0$ , фокусируются на регистрирующем экране в фокальное пятно с координатой  $\rho$ :

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = 2 \cdot \left( \frac{E - E_0}{E_0} \right). \quad (2)$$

Координаты фокальных пятен на рис. 2а соответствуют рассчитанным по формуле (2) значениям. Важной особенностью магнитного поля вида (1) является сохранение фокусирующих свойств при локальном наложении отклоняющего электрического поля, перпендикулярного плоскости  $z=0$  (рис. 2в, 2г), в том числе и для электронов с энергией, отличной от  $E_0$ .

Результаты проверки выполнения закона сохранения энергии при пролете в магнит-

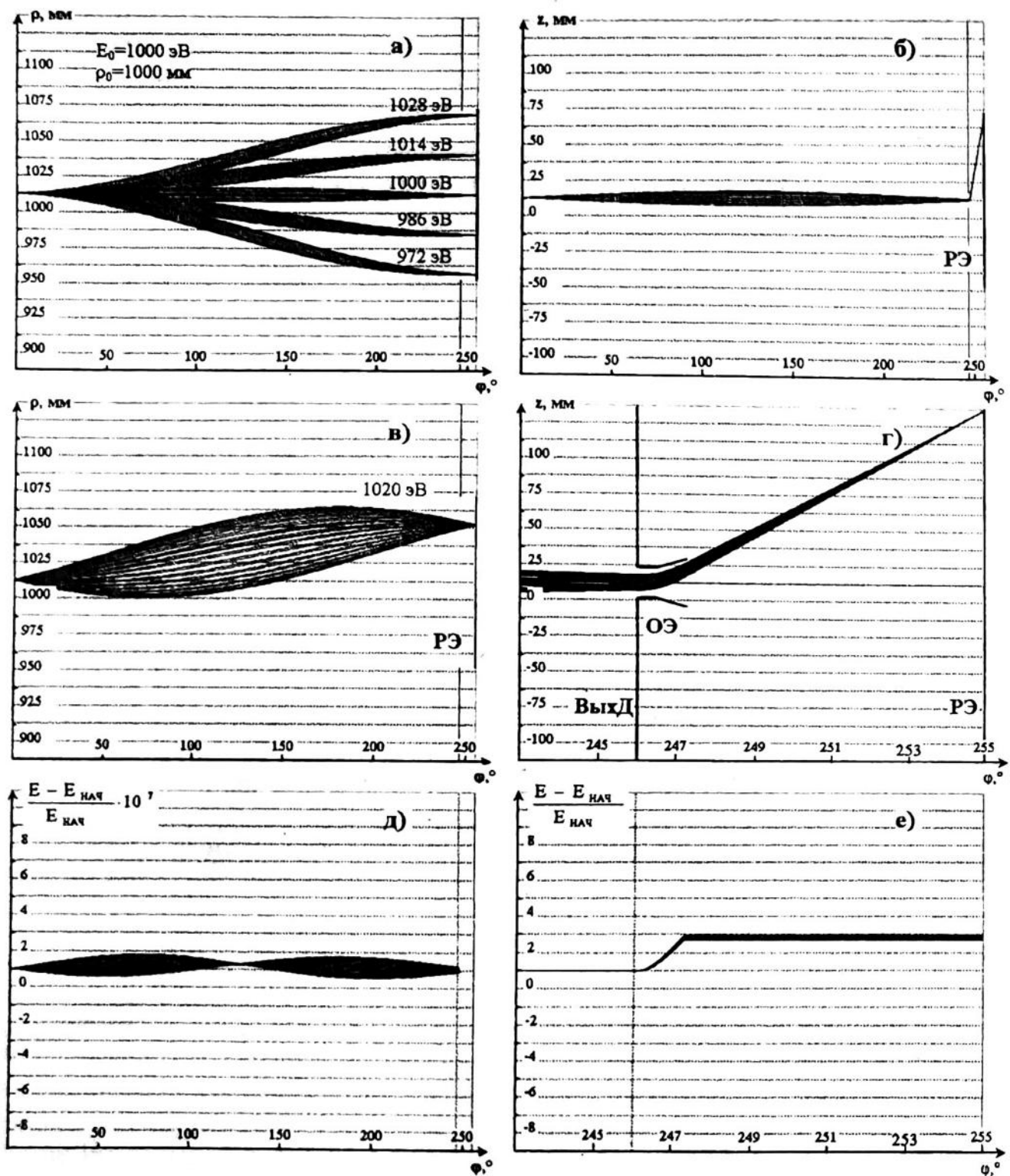
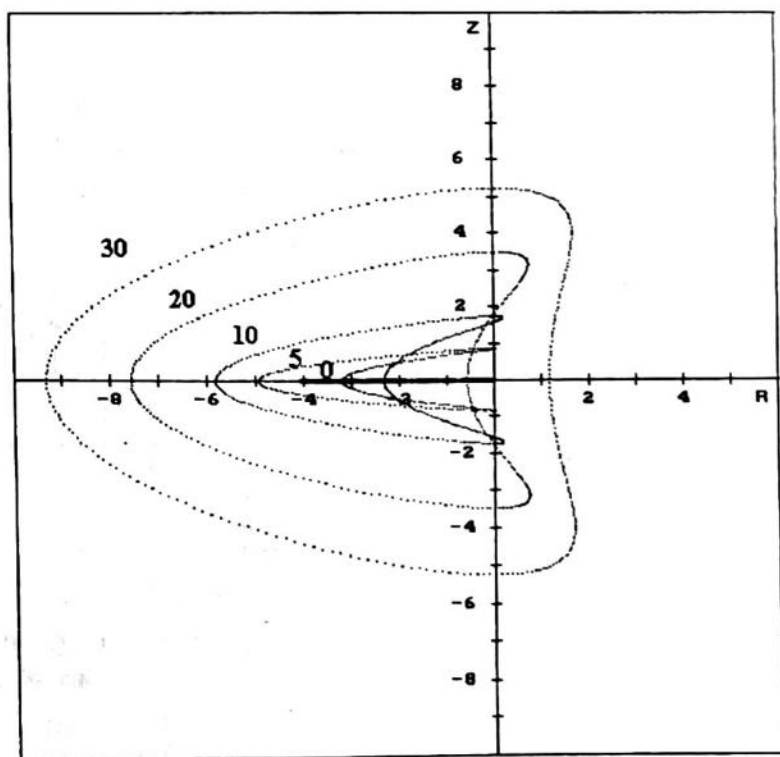


Рис. 2. Траектории электронов при пролете в торовой камере энергоанализатора (ТК) и камере регистрации (КР): пять семейств траекторий электронов с энергиями  $E=1028, 1014, 1000, 986, 972$  эВ и  $\Psi=0,2^\circ$  (а, б – виды сверху и сбоку в ТК) и одно семейство с  $E=1020$  эВ,  $\Psi=1^\circ$  (в – вид сверху в ТК, г – вид сбоку в КР). Относительное изменение энергии электронов при пролете в ТК (д) и КР (е), соответствующие случаю (в, г)

ном поле энергоанализатора представлены на рис. 2д, 2е. Относительное изменение энергии электронов при пролете в торовой камере энергоанализатора не превышает  $10^{-6}$  при шаге интегрирования по безразмерному времени не более  $10^{-3}$  и углах вылета в пределах стенок торовой камеры ( $\Psi \leq 7^\circ$ ) (рис. 2д), что означает достаточно малые погрешности моделирования. Под воздействием отклоняющего электрического поля в камере регистрации электроны приобретают дополнительную энергию, что показано на рис. 2е.

Одним из подтверждений правильности работы имитационной модели является сравнение результатов ее работы с аналитическими расчетами в области малых углов отклонения от центральной орбиты. Проведенное сравнение формы фокальных пятен моноэнергетических пучков электронов с начальным конусообразным распределением по углам вылета в диапазоне  $0^\circ \leq \Psi \leq 1^\circ$  показало достаточно хорошее соответствие с известными аналитическими расчетами [7]. Эволюция конусообразного ( $\Psi=1^\circ$ ,  $E=\text{const}$ ) пучка электронов, приближающегося к фокальной плоскости, показана на рис. 3. Из него видно, что размеры фокального пятна по  $z$  значительно меньше, чем по  $\rho$ , что также позволяет использовать координату  $z$  для получения хорошего временного разрешения при регистрации электронных спектров с помощью СПР. Еще одним подтверждением соответствия результатов имитационного моделирования и аналитических выражений [7] являются графики зависимости радиальных и аксиальных размеров фокального пятна от радиальных и аксиальных углов вылета электрона, приведенные на рис. 4.



**Рис. 3.** Сечения траекторий электронов конусообразного пучка с энергией  $E=1000$  эВ и углом вылета  $\Psi=1^\circ$  на расстоянии 30, 20, 10, 5 и 0 мм перед фокальной плоскостью. Масштаб по осям  $\rho$  и  $z$ : 1 дел.=0,1 мм

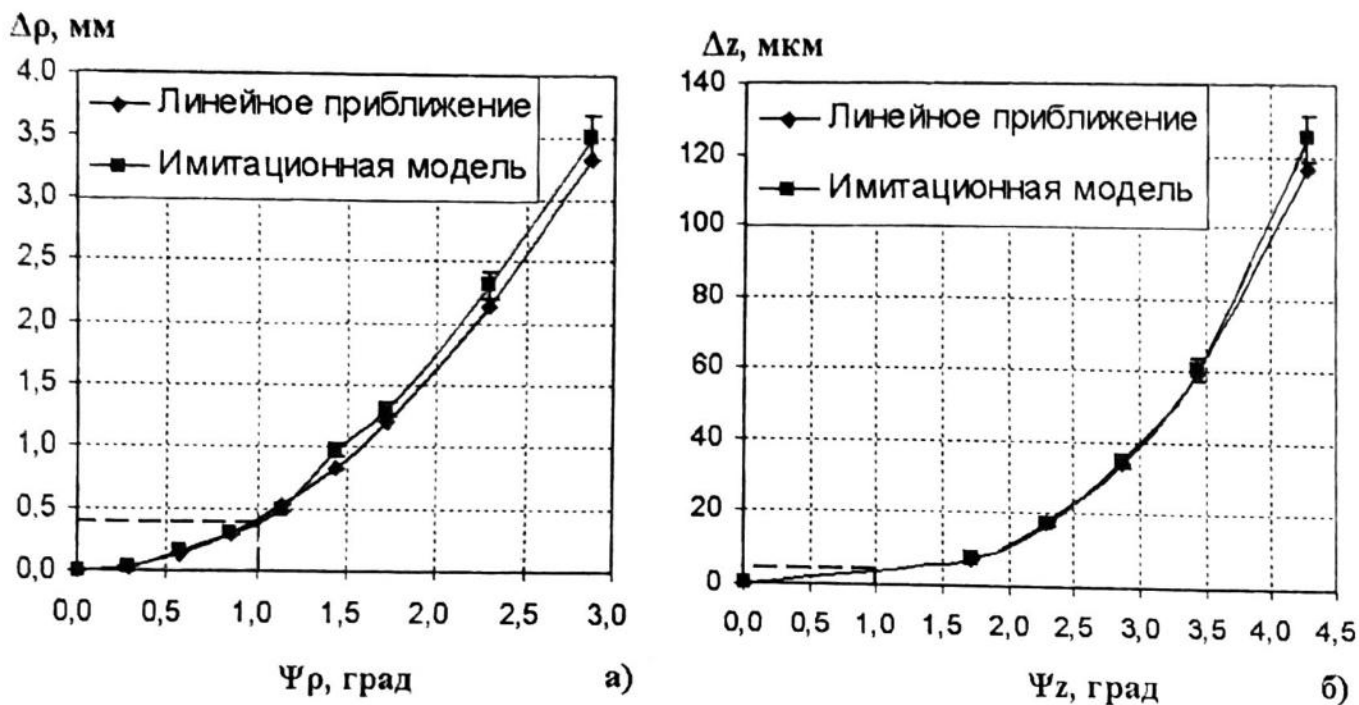


Рис. 4. Графики зависимости радиального  $\Delta\rho$  (а) и аксиального  $2\Delta z$  (б) размеров фокального пятна от радиального ( $\Psi\rho$ ) и аксиального ( $\Psi z$ ) углов вылета электронов с энергией  $E=1000$  эВ,  $U_{OЭ}=0$ . Пунктиром показаны размеры фокального пятна и углы вылета, соответствующие рис. 3

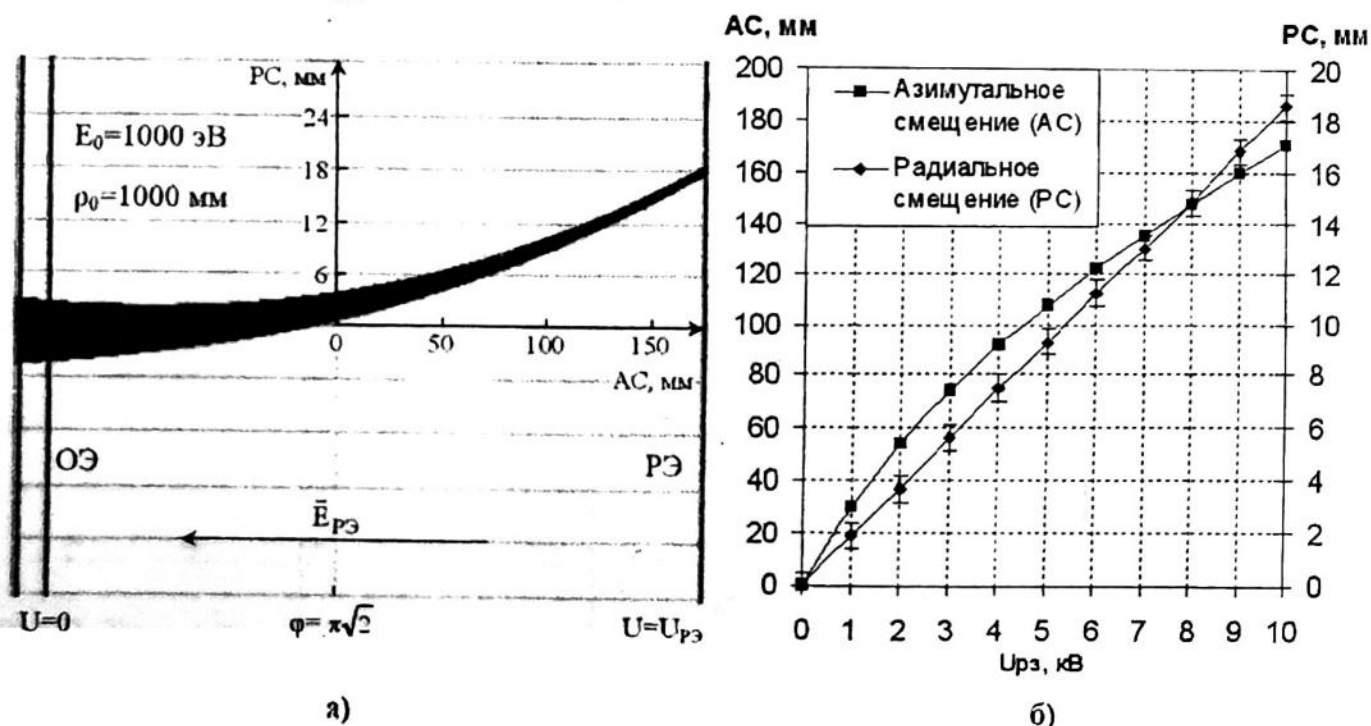
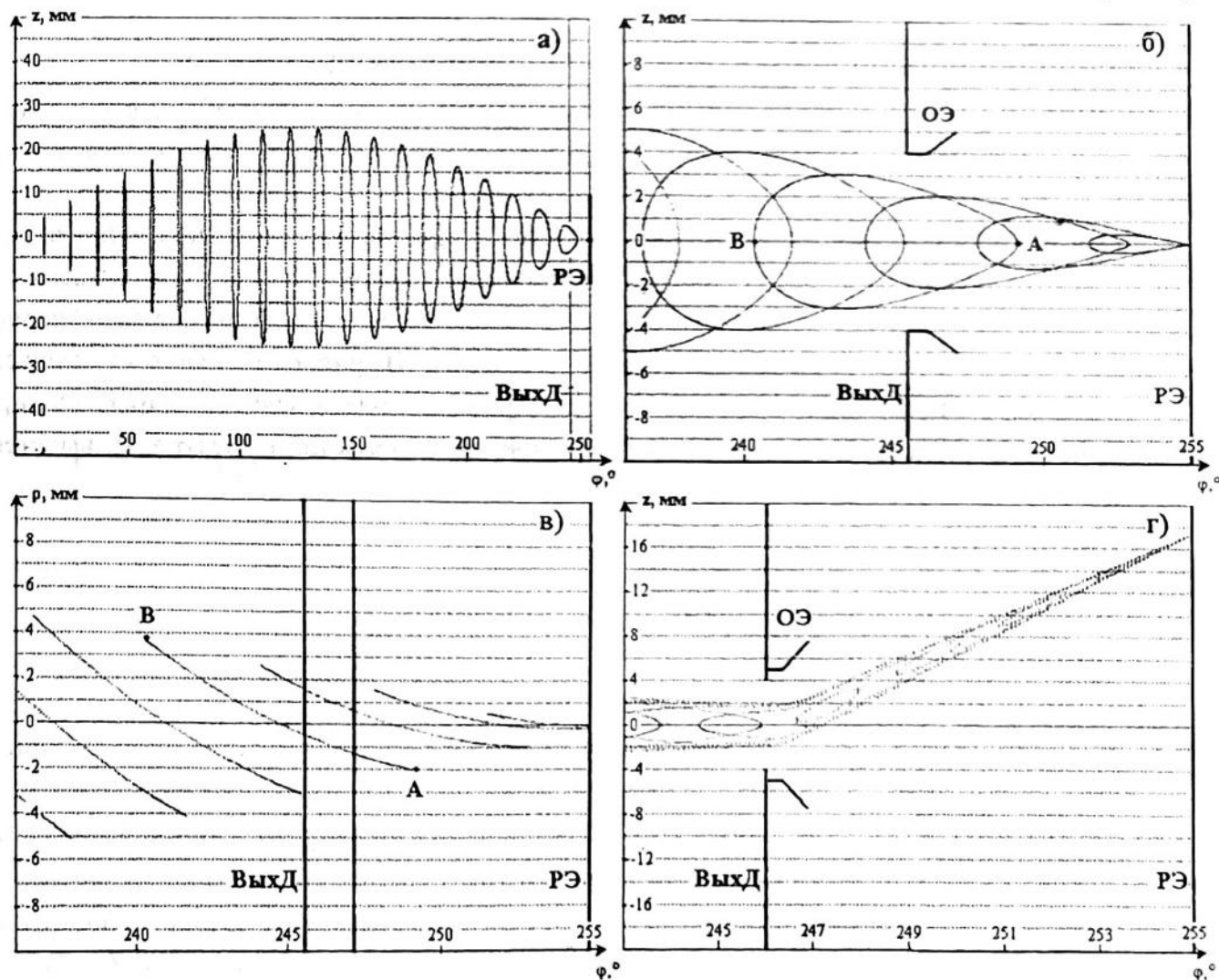


Рис. 5. Вид сверху на отклоняющийся в камере регистрации пучок электронов ( $\Psi=1,43^\circ$ ) под действием магнитного поля вида  $1/\sqrt{\rho}$  и продольного ускоряющего электрического поля с  $U_{PЭ}=10$  кВ (а) и график зависимости радиального (PC) и азимутального смещений (AC) кроссовера от ускоряющего напряжения на регистрирующем экране  $U_{PЭ}$  (б)

## СИСТЕМА ПАРАЛЛЕЛЬНОЙ РЕГИСТРАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ДЛЯ ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Исследовалось влияние ускоряющего электрического поля между выходной диафрагмой и регистрирующим экраном на фокусирующие свойства магнитного поля (1) и форму траекторий в камере регистрации. При этом на регистрирующий экран подавалось заданное напряжение  $U_{PЭ}$ , находилось положение кроссовера моноэнергетического электронного пучка с начальным конусообразным распределением и определялись радиальное и азимутальное (продольное) смещения кроссовера по сравнению с его положением при  $U_{PЭ}=0$  (рис. 5а). Полученные зависимости смещений кроссовера от напряжения на регистрирующем экране показаны на рис. 5б. Таким образом, продольное ускоряющее поле в камере регистрации вызывает дополнительное смещение электрона вдоль радиальной координаты  $\rho$  на регистрирующем экране приводит к необходимости учета этого вклада при переходе к координатам "энергия-время".

Для анализа закономерностей процессов, происходящих в СПР, применялись различные модельные источники электронов специального вида. В частности, моноэнергетический точечный импульсный источник электронов с бесконечно малой длительностью импульса и конусообразным начальным угловым распределением (рис. 6а). В простейшем случае при



**Рис. 6.** Изохронные электронные кольца в торовой камере энергоанализатора (а – вид сбоку) и в камере регистрации (б, в – виды сбоку и сверху при  $U_{OЭ} = 0$ ,  $\Psi = 1^\circ$ ; г – вид сбоку при  $U_{OЭ}=100$  В,  $\Psi=0,7^\circ$ )

$E=E_0$  и  $\Psi=0$  траекторией электрона является окружность с радиусом  $\rho_0$  – центральная круговая орбита, которая в цилиндрических координатах на рис.6 представляется отрезком  $\rho=\rho_0=1000$  мм,  $z=0$ .

Рассмотрим пролет изохронного кольца электронов с энергией  $E$ , вылетевших из конусообразного источника. Траектории электронов, вылетевших с разными начальными углами  $\Psi_\rho$  и  $\Psi_z$ , имеют различную длину, вследствие чего возникает временная задержка при пролете изохронного кольца через плоскость  $\varphi = \text{const}$ , например, через плоскость выходной апертурной диафрагмы:

$$\tau_3(\varphi, E, \Psi) = T_{\max}(\varphi, E, \Psi) - T_{\min}(\varphi, E, \Psi), \quad (3)$$

где  $T_{\min}$ ,  $T_{\max}$  – времена пролета первого (А) и последнего (Б) электронов изохронного кольца через плоскость  $\varphi = \text{const}$  с момента вылета их из источника (рис. 6 б, в). Оценка временной задержки  $\tau_3$  в линейном приближении при пролете до регистрирующего экрана для случая  $E=E_0$  дает:

$$\tau_3(\Psi) = \tau_3(\pi\sqrt{2}, E_0, \Psi) = (4\sqrt{2}/\pi) \cdot \Psi \cdot T_0, \quad (4)$$

где  $T_0 = \pi\rho_0\sqrt{m/E_0}$  – время пролета электрона по центральной круговой орбите. Так при  $\Psi=1^\circ$ , временная задержка при пролете изохронного кольца через плоскость регистрирующего экрана  $\tau_3$  составляет примерно 3,2% от  $T_0$ , что совпадает с результатами моделирования.

Эти временные параметры являются ключевыми при построении электронного магнитного спектрометра с СПР, работающего с импульсным источником возбуждающего излучения, например, импульсной рентгеновской трубкой с определенными энергией, периодом и длительностью импульсов рентгеновского излучения. Из рис. 6 вытекает, что существует предельная частота следования импульсов (изохронных колец), зависящая от  $E$  и  $\Psi$ , при которой между отклоняющими электродами одновременно пролетают электроны, вылетевшие из источника в разные моменты времени (принадлежащие разным изохронным кольцам). Такое наложение изохронных колец иллюстрируется на рис. 6б и 6г. Оно является фактором, ограничивающим максимальную скорость изменения напряжения на отклоняющих электродах и определяющим временное разрешение СПР.

Проведенное комплексное имитационное моделирование СПР, воспроизводящее основные этапы работы СПР с временным разрешением в импульсном режиме, показано на рис. 7. Исходное модельное распределение электронов по энергии и времени, возбужденных с поверхности образца импульсным источником, получено за 200 импульсов возбуждающего излучения (рис. 7б). Оно представляет собой три пары спектральных линий с постоянными положениями и переменными интенсивностями пиков. Сечения рис. 7б через одинаковые интервалы времени в моменты времени  $T_0$ – $T_8$  приведены на рис. 7а, на котором временная эволюция спектральных линий представлена в более удобном для восприятия виде. Все линии имеют одинаковую полуширину на половине высоты 0,5 эВ и фиксированные положения пиков: 996, 998; 1000, 1002; 1006 и 1008 эВ.



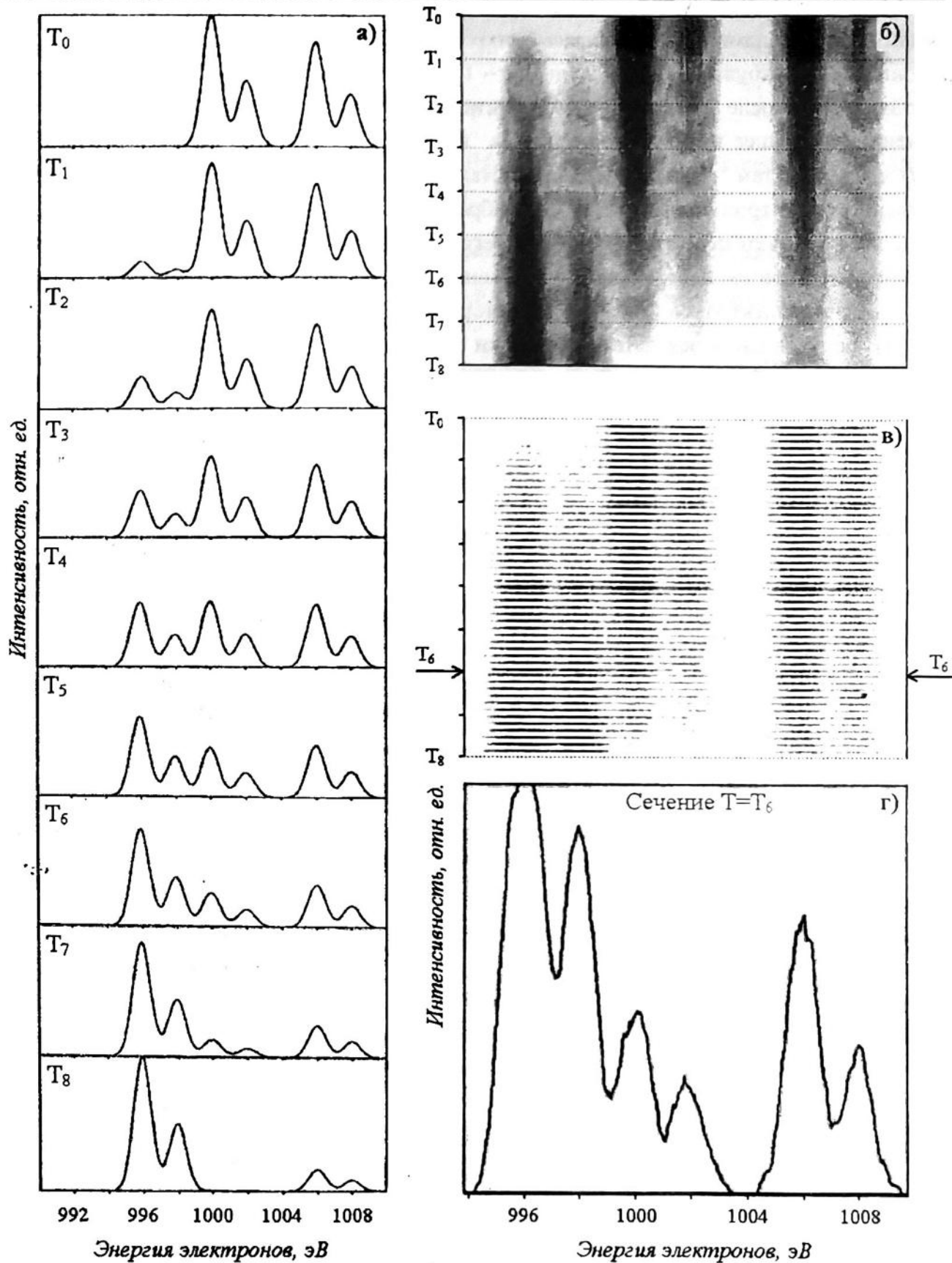


Рис. 7. Имитационное моделирование СПР с временным разрешением в импульсном режиме (а, б – исходное распределение электронов образца по энергии и времени; в, г – конечное электронно-спектральное изображение и его сглаженное сечение)

При моделировании импульсного режима работы развертка пучка электронов отклоняющимися электродами осуществлялась синхронно с импульсами возбуждающего излучения: на 4 импульса возбуждающего излучения – 1 шаг развертки. В результате имитационного моделирования после регистрации  $10^5$  электронов получено электронно-спектральное изображение, состоящее из 50 горизонтальных "изохронных" полос, которое после преобразования к координатам "энергия-время" представлено на рис. 7в. Интенсивность каждой точки полученного электронно-спектрального изображения определяется количеством электронов, попавших в соответствующий ей элемент регистрирующего экрана. Нетрудно заметить, что конечное электронно-спектральное изображение (рис. 7в) в целом соответствует исходному распределению электронов (рис. 7б). Зарегистрированный модельный спектр в момент времени  $T_6$ , полученный в результате обработки (сглаживания) сечения конечного электронно-спектрального изображения при  $T=T_6$ , представлен на рис. 7г. Сравнение его с сечением исходного распределения электронов, вылетающих из образца в момент времени  $T_6$  (рис. 7а), позволяет сделать вывод о сходстве формы этих спектров.

Таким образом, при имитационном моделировании основных этапов работы СПР с временным разрешением с учетом сделанных в модели предположений показана принципиальная возможность параллельной регистрации в импульсном режиме нестационарных распределений электронов по энергии и времени в виде электронно-спектральных изображений, установлены закономерности работы СПР с временным разрешением и показана возможность использования СПР для импульсной электронной спектроскопии.

Работа выполняется по программе «Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997-2000 г.» (проект №А0015).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зигбан К. Электронная спектроскопия атомов, молекул и конденсированного вещества // УФН. – 1982. – 138. – вып. 2. – с.223-249
2. Трапезников В.А. // УФН. – 1998. – 168. – № 7. – с. 793-799.
3. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: Пер. с англ./ Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. – М.: Мир, 1987. – 600 с.
4. Карлсон Т.А. Фотоэлектронная и оже-спектроскопия. Л.: Машиностроение. 1981. с.67
5. Романенко В.А., Романенко А.В., Трапезников В.А. // Тезисы докладов 3-й Российской унив.-академич. конф. – Ижевск. – УдГУ. – 1997. – ч.6. – с. 79
6. Морозов Е.А. Расчет энергоанализаторов малогабаритных электронных магнитных спектрометров: Дис. ... к-та физ.-мат. наук / Ижевск, УдГУ, 1996.
7. Зигбан К., Нордлинг К., и др. Электронная спектроскопия. – М.: Мир, 1971. – с. 374.

**SUMMARY.** The arrangement and principle of action of electron spectra parallel recording system with time resolution which permits experimental study of rapid processes in electron structure of condensed matter is offered. Simulated model of parallel recording system with time resolution is described and some results of simulation are presented.

**Краткое сообщение о конференциях и симпозиумах прошедших в  
Удмуртском научном центре УрО РАН**

В Удмуртском научном центре УрО РАН прошел Интернет-семинар «Синергетика физических и химических систем», организованный на сайте Удмуртского госуниверситета. На семинаре были представлены следующие доклады:

В.И.Кодолов ИДЕИ И ФИЛОСОФИЯ СЕМИНАРА "СИНЕРГЕТИКА ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ"

В.И.Кодолов, А.П.Кузнецов ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ СРЕДАХ

N.V.Khokhriakov, G.I.Yakovlev, V.I.Kodolov MODELLING OF HYDRATATION OF CALCIUM SULFATE HEXAHYDRATE

Ю.И.Сухарев, П.В.Введенский, В.М.Чернов ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКСИГИДРАТА НИОБИЯ МЕТОДАМИ ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Ю.И.Сухарев, В.В.Авдин ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ ОКСИГИДРАТАХ ЛАНТАНА

Ю.И.Сухарев, Б.А.Марков, И.В.Антоненко ОБРАЗОВАНИЕ КРУГОВЫХ АВТОВОЛНОВЫХ ПЕЙСМЕКЕРОВ В ТОНКОСЛОЙНЫХ ОКСИГИДРАТНЫХ СИСТЕМАХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Ю.И.Сухарев, А.А.Лымарь, В.А.Потёмкин ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРА  $[ZrO(OH)_2]_n$  МЕТОДАМИ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Б.А.Марков, Ю.И.Сухарев, Ю.В.Матвейчук МЕТОДОЛОГИЯ АНАЛИЗА ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ В ПОЛИМЕРНЫХ ОКСИГИДРАТНЫХ ГЕЛЯХ

Н.В.Хохряков ПОТОК ЧАСТИЦ В ОДНОЭЛЕКТРОННОЙ МОДЕЛИ ЛКАО

Santiago Melchor Ferrer POSSIBLE METAL-CATALYSED REACTION PATHWAY FROM BENZENE TO VINENYL

В.А.Журавлев, С.С.Савинский, Д.С.Пешков, Е.Н.Касаткина ДЕТЕРМИНИРОВАННОЕ И ХАОТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

## РЕФЕРАТЫ ПУБЛИКУЕМЫХ СТАТЕЙ

УДК 536(468+248):678.026

**Исследование физико-химических процессов во вспучивающихся композициях на основе эпоксидной смолы.** Шуклин С.Г., Кодолов В.И., Кузнецов А.П. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2000. Том 2, № 1. С.5-11.

Статья посвящена исследованию теплоёмкости в зависимости от температуры и состава вспучивающихся полимерных композиций, а также изучению изменения состава защитных слоёв и горючести отверждённых эпоксидных композиций, включающих фосфор- и углеродсодержащие кластерные системы, при пиролизе и горении. Установлено, кластерные системы, в которые введены углеродхромсодержащие мезотубулены в сочетании с боратами щелочноземельных металлов, оказывают влияние на прочность образуемых пенококсов. Введение их в композицию существенно увеличивает огнезащитные свойства образованных вспучивающихся покрытий. Табл. 3. Ил. 1. Библиогр. 2

УДК 536.4:621.454

**Математическое моделирование образования и разложения загрязняющих веществ в рабочих телах энергетических установок.** Корепанов М.А., Храмов С.Н. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2000. Том 2, №1. С.12-28.

Описана система уравнений и метод ее решения, позволяющие определять состав химически реагирующей газовой смеси с учетом скорости химических реакций и максимально возможного числа веществ. Приведены результаты численных исследований течений в соплах ракетных двигателей и в газодинамических трактах установок по термической переработке отходов. Табл. 2. Ил. 9. Библиогр. 16.

УДК 541.49+543.420.62+546.881.5

**Комплексообразование железа(III) с комплексонами, производными иминодиуксусной кислоты, и дикарбоновыми кислотами в водных растворах.** Корнев В.И., Перевозицкова Н.Б. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2000. Том 2, №1. С.29-37.

Методами потенциометрического и спектрофотометрического титрования изучены процессы комплексообразования иона железа(III) с  $\beta$ -гидроксиэтилиминодиуксусной и дикарбоновыми кислотами при их совместном присутствии в водных растворах. Показано, что процессы комплексообразования в двойных и тройных системах осложнены гидролизом и сильно зависят от кислотности среды. Выявлены механизмы процессов комплексообразования в двойной и тройных системах; установлены оптимальные области значений рН комплексообразования, состав образующихся комплексов. Рассчитаны константы равновесия процессов комплексообразования, а также константы устойчивости образующихся комплексных частиц. Схематически представлено образование комплексонатов и смешанолигандных комплексов железа(III). Табл. 2. Ил. 3. Библиогр. 13.

УДК 546.831:541.64:532.135

**Методология анализа процессов, происходящих в полимерных оксигидратных гелях.** Марков Б.А., Сухарев Ю.И., Матвейчук Ю.В. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2000. Том 2, №1. С.38-51

В настоящей работе предложена единая модель описания процессов, происходящих в гелях. На основе уравнения Валсова предлагается модель описания. Из этой модели для различных случаев, в различных приближениях получены путем упрощения системы уравнения, описывающие различные физические ситуации: квантование аттракторов в геле, появление колец Лизеганга, образование спиральных закруток. Ил. 3. Библиогр. 9.

УДК:541.182.644

**Образование круговых автоволновых пейсмекеров в тонкослойных оксигидратных системах тяжелых металлов.** Сухарев Ю.И., Марков Б.А., Антоновичко И.В. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2000. Том 2, №1. С.52-61.

В настоящей работе предлагается ряд экспериментальных данных, показывающих дискретный характер размеров аттракторов в геле. Приведён ряд измерений, фотографий и таблиц. Качественное теоретическое описание предполагает наличие некоторой вязкости, что позволяет записать параболическое уравнение, сходное с уравнением Шредингера для описания этих аттракторов. Табл. 1. Ил. 2. Библиогр. 7.

УДК 539.2.01

**XPS – studies of the electronic structure of metal-metalloid systems.** Shabanova I.N., Kormilets V.I., Terebova N.S. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2000. Том 2, №1. С.62-68.

Для стехиометрических соединений FeSi, FeGe, FeSn, FeAl, FeP сняты рентгеноэлектронные спектры валентных полос и выполнены расчеты их электронной структуры первопринципным полнопотенциальным методом линейных *mufin-tin* орбиталей (FP-LMTO) и первопринципным самосогласованным методом зонного расчета линейных *mufin-tin* орбиталей в приближении атомной сферы в экранированном базисе сильной связи (TB-LMTO-ASA). Получено хорошее согласие тонкой структуры рассчитанной кривой плотности состояний с РЭС спектром валентной полосы. Сравнение экспериментальных спектров с расчетом показывает, что при изменении второго элемента по группе гибридизация *d*(Fe) и *p*(X) максимальна для сплава FeSi и уменьшается с ростом радиуса атома второго компонента. В случае изменения второго компонента по ряду, уменьшение гибридизации *d*(Fe) и *p*(X)-плотности состояний связано с увеличением числа *p*-электронов второго компонента. Ил. 6. Библиогр.8.

УДК 546.831:541.64:532.135

**Изучение формирования полимера  $[ZrO(OH)_2]_n$  методами квантовохимических расчетов.** Сухарев Ю.И., Лымарь А.А., Потёмкин В.А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2000. Том 2, №1. С.69-73.

Оксигидратные гели тяжелых металлов относятся к классу открытых термодинами-

ческих систем, далеких от состояния равновесия. В результате чего в них реализуется автоволновый механизм формирования надмолекулярных образований. Очевидно, что данный механизм во многом определяется структурными особенностями изучаемых систем на молекулярном уровне. В данной работе методами квантовохимических расчетов были получены геометрии структур полимера  $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_n$  ( $n=1\dots 10$ ), показана тенденция роста данного полимера. Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. 8.

УДК 546.654-3:541.18

**Процессы самоорганизации в полимерных оксигидратах лантана.** Сухарев Ю. И., Авдин В. В. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2000. Том 2, №1. С.74-82.

Исследована эволюция оксигидратов лантана, кинетика процессов взаимодействия данных гелей с растворами собственной соли в различных сорбционных режимах. При взаимодействии гелей с раствором собственной соли наблюдаются колебания концентрации сорбата, обусловленные протеканием процессов сорбции и пептизации. Эти процессы ускоряют структурно-морфологические изменения оксигидратной матрицы. Эволюция в системах "оксигидрат лантана - раствор собственной соли" происходит в направлении увеличения устойчивости к термическому разложению, а, следовательно, к возрастанию степени полимеризации. Ил. 5. Библиогр. 12.

УДК 546.654-3:541.18

**Изучение особенностей полимеризации оксигидрата ниобия методами ядерной магнитной релаксации.** Сухарев Ю.И., Введенский П.В., Чернов В.М. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2000. Том 2, №1. С.83-87.

Приведены результаты экспериментальных исследований ядерной магнитной релаксации гелей оксигидрата ниобия. Периодический колебательный характер изменений энергий активации протонов и распределения типов связанной воды в геле в зависимости от скорости сдвиговых деформаций, которым подвергался гель, связывается с возникновением молекулярно-массовой неоднородности гелей, вызванной периодическим, дискретным характером образования  $n$ -мерных полимерных фрагментов. Предполагается существование четырёх типов первичных частиц, определяющих свойства геля. Всё это позволяет более полно представить процессы формирования геля и соответственно модифицировать его структуру, в частности, изменяя сорбционные характеристики геля.

УДК 531.19

**Детерминированное и хаотическое поведение динамических систем.** Журавлев В.А., Савинский С.С., Пешков Д.С., Касаткина Е.Н. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2000. Том 2, №1. С.88-102.

В статье анализируются механизмы перехода "порядок—хаос" на примере логистического отображения, которое демонстрирует два механизма перехода к хаосу: через бифуркации удвоения периода и перемежаемость — спонтанное появление в регулярных колебаниях всплесков шума. В сложных системах на примере конечного клеточного автомата Бака,

Танга, Визенфельда, изучается состояние самоорганизованной критичности, в котором даже малое событие, связанное с действием случайного возмущения, может привести к катастрофической перестройке системы. Ил. 15. Библиогр. 4.

УДК 621.521

**Способ герметизации стыков вакуумной цельнометаллической арматуры.** Ковнер Л.Г., Ширококов С.В. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2000. Том 2, №1. С.103-106.

В данной статье описывается новый способ получения вакуумноплотного соединения стыка, суть которого заключается в предварительном увеличении линейных размеров обжимающего элемента путем его нагрева, в результате которого происходит освобождение ниши для установки охватываемого элемента. Последующее охлаждение стыка приводит к его герметизации. Ил. 4. Библиогр. 4.

УДК 621.386.26

**Рентгеновская трубка с фокусировкой излучения** Ширококов С.В., Ковнер Л.Г., Трапезников В.А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2000. Том 2, №1. С.107-110.

В данной статье описывается рентгеновская трубка с фокусировкой характеристического излучения. Фокусировка производится за счет того, что кванты указанного лучения, в отличие от тормозного излучения, вылетают преимущественно в направлении, перпендикулярном к излучающей поверхности, которая в данном случае представляет собой дугу окружности и расположена на боковом выступе анода. При этом катоды расположены с боку от анода и катодные электроны попадают на него, двигаясь по круговым орбитам. Предполагается, что основной областью применения описываемой рентгеновской трубки станет электронная спектроскопия для химического анализа. Ил. 1. Библиогр. 6.

УДК 539.264

**Система параллельной регистрации электронных спектров для импульсной электронной спектроскопии.** Романенко В.А., Романенко А.В., Трапезников В.А. ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2000. Том 2, №1. С.111-122.

Представлены устройство и принцип действия системы параллельной регистрации электронных спектров с временным разрешением, с помощью которой появляется возможность экспериментального исследования быстропротекающих процессов в электронной структуре поверхности конденсированных систем. Описана имитационная модель и приведены результаты имитационного моделирования системы параллельной регистрации с временным разрешением. Ил. 7. Библиогр. 7.