

УДК 541.17:541.124

Г.Г.САВЕЛЬЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ НА КАФЕДРЕ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Разработан новый подход к анализу элементарных химических реакций, происходящих с участием твердых веществ. Он состоит в выделении реагирующих структурных единиц, определении их адиабатических термов на пути к реагентам, определении пересечений (квазипересечений) термов и их высот. Рассмотрены квазипересечения различных типов и их значения для реакций. Показана возможность учета дефектной структуры в реакционной способности, главным параметром которой является E_a .

Введение

Химия твердых веществ относится к тем дисциплинам, которые в значительной мере определяют научно-технический прогресс. Её выводы используются, например, в таких областях, как материаловедение для космических условий, ядерных и термоядерных реакторов; фотографические материалы, взрывчатые вещества, полупроводники, диэлектрики, магнитные материалы, высокотемпературные сверхпроводники, нанодисперсные материалы, твердые катализаторы, – и это еще неполный перечень материалов, синтез и/или работа которых определяются химическими реакциями твердых веществ. Эти реакции выделяются следующими главными особенностями. Во-первых, и как правило, такие реакции во многих случаях не идут или идут слишком медленно без «помощи» жидкого или газообразного реагента (*Соргоа поп агунта* – твердые не реагируют – говорили алхимики); современные исследования показали, что если твердофазные реакции идут, то это происходит за счет подвижных дефектов кристаллической решетки – электронов, вакансий и междоузельных ионов. Во-вторых, твердофазные реакции идут на поверхности раздела фаз, образуя квазидвумерную зону реакции. Во многих случаях эта зона имеет толщину, большую монослоя. Учет условий для реакции в этой зоне остается трудной и важной задачей. Кроме того, реализация самого элементарного химического акта в твердом теле или на его поверхности очевидно имеет свои особенности вследствие сильного влияния окружения на непосредственно реагирующие частицы.

Исследования механизмов химических реакций твердых веществ были начаты на кафедре ОНХ в 1970 г., когда небольшая группа научных работников (Г.Г.Савельев, Ю.В.Митренин, В.Л.Щеринский, Е.И.Александров, Е.П.Абакумов) была приведена с кафедры радиационной химии. В дальнейшем эта группа пополнилась А.А.Медвинским, Н.Ф.Стасем, В.В.Нахаловым и другими, которые стали преподавателями кафедры ОНХ. Ряд старших преподавателей также присоединился к этой группе (Г.В.Ныш, Ф.Г.Рудко, Л.П.Гевлич, Н.И.Гаврюшева, Л.Ф.Трушина и др.). Состав группы в дальнейшем, естественно, менялся, однако направление исследований оставалось постоянным, так как его актуальность постоянно подтверждалась хоздоговорами, защитами кандидатских и докторских диссертаций, публикациями.

Первоначально исследования проводились в рамках направления кафедры радиационной химии, основанной проф. В.В.Болдыревым и продолжавшей успешно работать после его отъезда в СО АН СССР под руководством его ученика Ю.А.Захарова, который и был научным руководителем группы до ее перевода на кафедру ОНХ. Это научное направление характеризовалось тем, что основное внимание при исследовании механизмов твердофазных реакций уделялось роли точечных дефектов кристаллов (видимо, этот подход и послужил основой для перехода группы исследователей во главе с В.В.Болдыревым из ТГУ в ТПИ в 1960 г., так как в это время там под руководством ректора, профессора А.А.Воробьева, бурно развивались исследования по радиационной физике кристаллов и физике кристаллов с дефектами). Следует отметить, что и во всем мире исследования химии твердого тела развивались в этом направлении.

В ходе этих исследований возник некоторый разрыв между изучением физических и собственно химических стадий реакций твердых веществ: если физические явления при твердофазных реакциях пытались описывать количественно (энергетику образования дефектов, их концентрации

и подвижности), множество работ было посвящено также исследованию геометрии реакционной зоны и ее развитию [1, 4, 6–9], то собственно химическое превращение (элементарные химические стадии, возможность параллельных путей реакции) почти не исследовалось. Можно отметить теоретические работы в этом направлении, далекие от возможности анализа конкретных реакций, а также единственную попытку молекулярного подхода к анализу реакции разложения азидов в рамках приближения Хюккеля [10]. Поэтому и возникло предложение заняться этой проблемой, тем более, что ряд известных и полученных нами экспериментальных результатов не мог быть удовлетворительно объяснен без ее решения.

1. Формулирование подхода [11–15]

Особенностью твердофазных химических стадий является участие в них многих структурных единиц (СЕ) кристалла, в пределе – всего кристалла. Однако, как и молекулярные стадии, они являются локальными в том смысле, что химическому превращению в каждом из них подвергается лишь небольшое число СЕ – реагирующие СЕ. Это число определяет молекулярность твердофазной химической стадии. Остальные СЕ участвуют в основном в процессах перераспределения энергии. Это позволяет разбить задачу рассмотрения химической стадии в твердых веществах на две части: 1) перераспределение энергии в ходе превращения с участием всех СЕ кристалла и 2) непосредственное химическое превращение с участием лишь реагирующих СЕ. Такое разбиение существенно упрощает задачу и делает ее разрешимой, по крайней мере в случае молекулярных и ионных кристаллов, в той же степени, что и для молекулярных реакций.

Если не ставить задачу последовательного рассмотрения динамики химической стадии, то наиболее целесообразно, как известно, применить для оценки или определения их скоростей теорию активированного комплекса (АК). В этом методе перераспределение энергии учитывается при расчете предэкспоненциального множителя методами статической физики. Применимость теории АК к твердофазным реакциям показана в работах Р. Шеннона (1964) и В.И. Ошерова (1965).

В рамках этой теории, как известно, энергия активации E_a не определяется, она вносится в нее извне как параметр, находимый экспериментальным или расчетным путем. Общеизвестны трудности экспериментального определения E_a для твердофазных реакций. Точный же расчет E_a методами квантовой химии в настоящее время невозможен даже для сравнительно простых молекул. Поэтому целесообразно применение некоторого простого метода грубой оценки E_a . С этой целью нами предложено использовать параметр E_0 , определяемый методом корреляционных диаграмм [16].

Предполагается, что причиной формирования активационных барьеров на пути превращения в ходе химической стадии является отсутствие корреляции орбиталей и состояний в одном из грубых адиабатических приближений [16–17]. Такие реакции называют «запрещенными» в соответствующем приближении. Рассмотрение проводится в одном из приближений: (А) пренебрежение магнитными взаимодействиями, (Б) приближение МО, (В) приближение, учитывающее поведение термов при последовательном разрыве и образовании отдельных связей. Приближение (В) впервые предложено нами. Кроме того, «запреты» могут быть связаны с несохранением симметрии общей волновой функции (Г) и с переносом электронов между структурными единицами (Д) или внутри них (Е).

В качестве параметра, характеризующего реакционную способность, предложено [11–13] использовать величину E_0 , представляющую собой высоту точки пересечения грубых адиабатических термов над уровнем энергии реагентов. Этот параметр отличается от E_a на величину энергии расщепления термов в районе точки пересечения грубых адиабатических термов.

Пренебрегая неточностью, связанной с криволинейностью термов, E_0 можно определить из корреляционной диаграммы (КД) состояния (рис. 1) через высоты адиабатических потенциалов поверхности (ϵ_a и ϵ_b) либо через энергии возбуждения реагентов (ϵ_p) и продуктов (ϵ_n):

$$E_0 = \frac{\epsilon_a \epsilon_b}{\epsilon_a + \epsilon_b} + \frac{\epsilon_a}{\epsilon_a + \epsilon_b} \Delta H; \quad (1)$$

$$E_0 = \frac{\epsilon_p \epsilon_n}{\epsilon_p + \epsilon_n} + \frac{\epsilon_p}{\epsilon_p + \epsilon_n} \Delta H, \quad (2)$$

где ΔH – изменение энтальпии рассматриваемой элементарной реакции.

Этими методами рассмотрено 20 молекулярных реакций [15]. Показано, что в приближении (А) для молекул из легких атомов E_0 близка к E_a , а в других случаях $E_0 > E_a$. Например, показано,

что в приближении (В) в реакции N_2O с O основное состояние реагентов ($^1\Sigma^+ + ^3P$) коррелируется с возбужденным состоянием продуктов ($^1\Sigma^+ + ^3\Sigma^-_u$), в результате имеет место пересечение термов адиабатического (грубого) приближения и $E_0 = 105$ кДж/моль, что сравнимо с $E_0 = 100$ кДж/моль.

Описанный метод применен для рассмотрения твердофазных химических стадий. Для выделения СЕ используется приближение (В). Показано, что может быть рассмотрена корреляция состояний регулярных структурных единиц (первая модель) и нерегулярных, дефектных СЕ (вторая модель). В первой модели вид КД (рис.2) отличается от молекулярных тем, что возбужденные состояния образуют квазинепрерывные зоны, пересечение нижних границ которых и определяет E_0 . В обеих моделях ϵ_{as} , ϵ_b , ϵ_p , ϵ_n и ΔH определяются из термодинамических и спектроскопических данных для реагирующих и получающихся кристаллов и молекул. Таким образом, устанавливается связь параметра, характеризующего реакцию способность (E_0) с термодинамическими (ΔH) и спектроскопическими (ϵ_i) характеристиками реагентов и продуктов.



Рис. 1. Схема термов и корреляционная диаграмма элементарной стадии

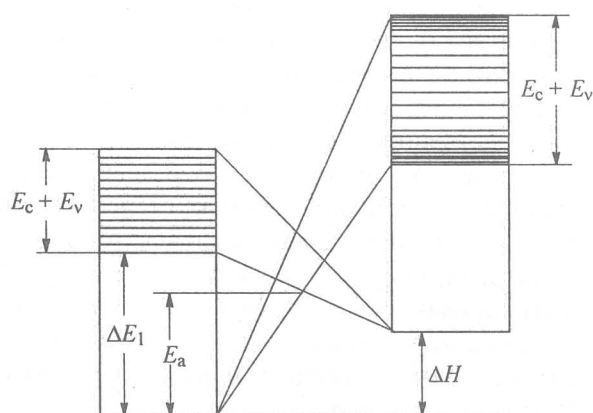


Рис. 2. Корреляционная диаграмма элементарной стадии превращения кристалл-реагент → кристалл-продукт, «запрещенного по симметрии»

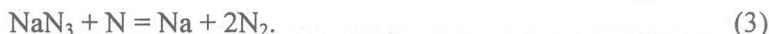
На основе предложенного подхода были поставлены задачи: а) экспериментально исследовать и проанализировать твердофазные реакции с различными типами «запретов» (пересечений термов с целью установления работоспособности приближений (А) – (Е) в твердой фазе; б) применить подход к реакциям с различными типами возбуждения (теплом, светом, ионизирующей радиацией), происходящих на одних и тех же потенциальных поверхностях; в) исследовать особенности элементарных стадий, приводящие к локализации реакций на границе раздела фаз, особенности стадий с участием дефектов и катализаторов.

2. Наиболее важные научные результаты

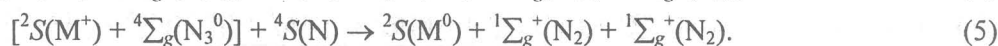
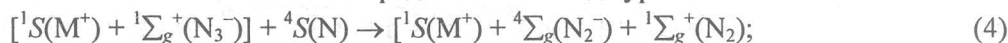
2.1. Термические реакции

Были изучены и/или проанализированы твердофазные реакции с различными типами «запретов».

В качестве реакции, запущенной по спине, изучено разложение азидов под действием атомов азота [19, 20] типа



Для них корреляция состояний может быть представлена в виде уравнений



Построение КД в случае азидов щелочных и щелочно-земельных металлов дает E_0 около 250 кДж/моль. Экспериментально показано, что эта реакция не идет вплоть до температуры разложения. Показано [21], что этот «запрет» эффективно снимается в присутствии катализаторов – оксидов переходных металлов, имеющих неспаренные электроны (Cr_2O_3 и др.). В случае азидов

серебра и свинца диаграмма сильно искажается вследствие большой экзотермичности процесса и $E_0 \approx 0$. Этому соответствует легкое разложение этих азидов.

Таким образом, исследование этих и некоторых других спинзапрещенных реакций показало, что эти «запреты» сохраняются в твердой фазе.

Примером реакции, «запрещенной» по МО-симметрии, является взаимодействие атомов $H(^2S)$ с азид-ионом $N_3^- (^1\Sigma_g^+)$ в ионных азидах и в растворах [19–21, 23]. В твердой фазе лимитирующей является стадия



Показано экспериментально, что E_a ее равна 23 кДж/моль. Корреляция состояний этой реакции (без учета Na^+ , который не участвует в формировании термов)



дает пересечение термов, а E_0 составляет 164 кДж/моль. Таким образом, E_0 значительно превышает E_a стадии (6), что говорит об эффективном «снятии запрета» по МО-симметрии (увеличении $E_{вз}$ термов – рис.1) в случае ионных кристаллов. Экспериментально показано, что разложение атомами водорода идет быстро в случае азидов K^+ , Ag^+ и Pb^{++} , следовательно, и здесь «запреты» снимаются.

На примере термического разложения оксалатов различных металлов рассмотрено превращение одготипных реагентов по разным параллельным путям [15]:



Оксалаты щелочных и щелочно-земельных металлов преимущественно разлагаются по схеме (9), благородных металлов – по (11) и остальные – по (10). Каждый из этих путей является «запрещенным»: (9), (10) – по переносу электрона внутри аниона и по МО-симметрии, (11) – по переносу электрона между анионом и катионом.

Термораспад оксалатов в связи с этим исследован нами весьма подробно различными методами [14,22,24]. Изучены также спектры оксалатов для определения ширины запрещенной зоны; привлечены данные по энергиям разрыва связей в оксалат-ионе. С использованием этих данных построены КД в соответствующих приближениях, из которых видны причины наблюдавшихся экспериментально явлений. Показано, что в действительности имеет место параллельное разложение по нескольким путям в том случае, когда КД этих путей пересекаются, то есть происходит квазипересечение соответствующих термов. В точке квазипересечения распределение по путям происходит статистически, а E_a по обоим путям одинаковы. Такое квазипересечение имеется, например, у оксалатов Fe^{2+} и Co^{2+} . В этом случае можно легко изменить путь реакции внешними воздействиями. Например, в вакууме оксалаты Fe^{2+} и Co^{2+} разлагаются по двум путям (в соотношении 1/3:2/3 и 2/3:1/3 по реакциям (10) и (11) соответственно), а в атмосфере аргона FeC_2O_4 – до оксида, а CoC_2O_4 – до металла. Увеличение времени жизни активированного комплекса при адсорбции аргона является в данном случае причиной наблюдаемого «эффекта защитной газовой рубашки».

На примере термораспада оксалата серебра показано [15] действие катализаторов и дефектов с точки зрения КД: в обоих случаях происходит уменьшение параметра E_0 и, следовательно, E_a реакции (рис.3).

Полученные результаты показывают также [22], что «запрет» по переносу электронов с аниона на катион дает E_0 , сравнимую с E_a , а «запреты» по переносу электрона внутри аниона и МО-симметрии дают небольшой вклад в E_a . Значение стерических затруднений на уровне молекулярных орбиталей продемонстрировано на примере разложения дикарбоксилатов металлов $M[CO_2(CH_2)_nCO_2]$ [14]. Разложение до карбоната металла (9) может быть затруднено тем, что знаки волновой функции на рвущейся связи C – C и приближающемся атоме O противоположные (для оксалата показано на рис.4).

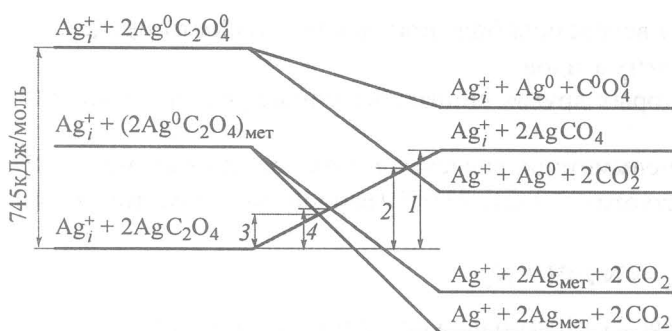


Рис. 3. Влияние продукта $Ag_{мет}$ и дефектов Ag_i^+ на E_0 термораспада оксалата серебра, определяемую из КД состояний: 1 и 3 – E_0 реакции без участия дефектов; 2 и 4 – с участием дефектов; 3 и 4 – E_0 реакции на границе раздела фаз

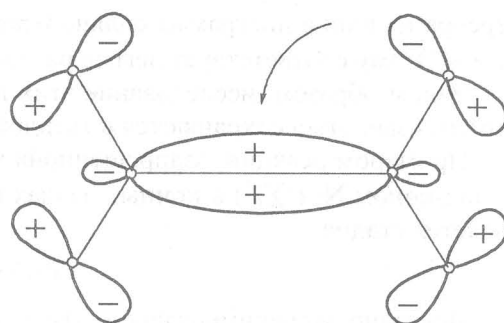


Рис. 4. Схема последней занятой МО оксалат-иона. Стрелка – направление поворота при образовании карбоната

Показано, что в твердой фазе этот «запрет» не играет существенной роли. Главной же причиной торможения являются стерические затруднения. Для карбоксилатов с $n \geq 4$ стерические затруднения уменьшаются и становится возможным разложение по карбонатному пути.

Проанализировано термическое разложение азидов металлов, которые имеют важное научное и практическое значение [11, 15–22]. Научное значение определяется тем, что это вещества, на которых в значительной степени развивалась наука о твердофазных реакциях. В практическом плане азиды свинца и серебра используются как инициирующие взрывчатые вещества.

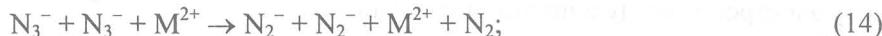
Рассмотрим различные пути разложения методом КД. Для азидов щелочных и щелочноземельных металлов более вероятным оказался синхронный механизм с переносом электронов через образование и распад N_6^{2-} (кольцеобразный или линейный), который рассматривается как активированный комплекс:



В ходе этого превращения происходит перенос электронов на металл и превращение N_6 в $3N_2$:



Корреляция состояний для этой реакции:



В случае азидов тяжелых металлов возможен стадийный механизм – через образование N_3^0 и их бимолекулярное разложение (через N_6^0) до $3N_2$.

Рассмотрены реакции на границе раздела фаз и влияние дефектов и катализаторов. Как и в случае оксалата серебра, катализ и локализация связываются с понижением E_0 в соответствующих КД.

Взаимодействие CO_2 с окислами и обратная ей реакция термического разложения карбонатов рассмотрена как пример реакции, «запрещенной» по переносу электрона внутри аниона [14, 22]. Показано, что $E_0 \gg E_a$, так что «запрет» эффективно снимается в твердой фазе и $E_a \approx \Delta H$ реакции в одном направлении и $E_a \approx 0$ (или $= E_a$ диффузии) – в противоположном. Показано, что для подобных реакций большое значение имеет торможение их твердыми продуктами, формирование структуры этих продуктов. В рассмотренном случае важным оказалось участие биографических гидроксидов и примеси воды в атмосфере. Рассмотрены элементарные реакции с участием этих частиц типа $CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$, $H_2O + O^{2-} \rightarrow 2OH^-$ и показано, что это реакции с переносом электрона внутри аниона, которые не дают вклада в E_a , так что и эти реакции лимитированы диффузией OH^- , H^+ и H_2O . По результатам исследования этих реакций разработаны эффективные адсорбенты углекислого газа.

2.2. Реакции из возбужденных состояний [25]

Для проверки работоспособности предложенного подхода представляло интерес исследовать на тех же моделях химических стадий, каковыми являются КД состояний, использованные для термических реакций, превращения из других, возбужденных состояний реагентов.

Рассмотрены возможные отличия в механизмах реакций, активируемых светом и теплом, а также отличие фотохимических молекулярных и твердофазных реакций. В частности, указывает-

ся, что важное отличие фотохимического возбуждения в конденсированной фазе по сравнению с газовой состоит в более быстрой дезактивации возбужденных состояний к первому возбужденному или основному состоянию. Поэтому твердофазные фото- и радиационно-химические реакции должны происходить из первого возбужденного состояния СЕ кристалла либо из их ионизированного состояния, либо из первого возбужденного состояния ионизированных СЕ. Это обстоятельство уменьшает разнообразие продуктов реакций в твердой фазе по сравнению с газовой.

С другой стороны, наличие широких, перекрывающихся зон возбуждений в твердых реагентах приводит к непересечению термов. Это обстоятельство, напротив, увеличивает разнообразие продуктов и должно приводить к специфическому твердофазному разветвлению реакции, если имеются близко расположенные термы.

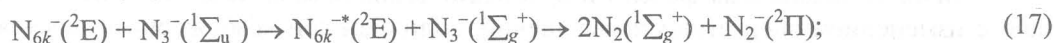
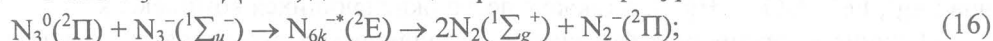
Анализ химических стадий при фотолизе потребовал проведения дополнительных исследований как самого фотолиза, так и свойств азидов.

Более подробно, чем в литературе, исследованы спектры тонких кристаллов АЦМ. При этом обнаружено, что имеется большее число полос поглощения в облученных ультрафиолетовым светом (УФ) АЦМ. Предложена их идентификация, которая включает в себя образования типа G_2^- (как в щелочных галогенидах), а именно, N_6^- . Кроме того, исследованы люминесценция, спектры термодесорбции после облучения, кинетика фотолиза при различных энергиях квантов света.

На основании полученных данных и сведений, имеющих в литературе, предложен механизм фотолиза АЦМ.

Фотолиз происходит из состояния $^1\Sigma_u^-$. Мономолекулярный распад N_3^- из этого состояния «запрещен» по МО-симметрии. Этот «запрет» в твердой фазе снимается и разложение двух возбужденных N_3^- через конфигурацию N_6^{2-} происходит, так как $\Delta H < 0$.

Более вероятна реакция распада после улавливания возбуждения (N_3^{*-}) на дефектах типа N_{6k}^- и N_{6l}^- с образованием $V + e$ или $N_3^0 + F$. Далее, для кольцеобразной конфигурации АК:



Ионы N_2^- и N_4^- находятся в анионных вакансиях, а катионная вакансия в уравнении (17) гибнет путем аннигиляции с e , так как процесс идет на поверхности. В дальнейшем N_2^- и N_4^- гибнут с образованием N_2 . Аналогичные реакции идут и через N_{6l} .

После образования вкраплений металла (путем агрегации F^- и других электроноизбыточных центров) со значительной скоростью идет процесс на границе раздела фаз:



а далее – по уравнению (16) и путем бимолекулярной рекомбинации N_3^0 .

Действие света с $\lambda > 260$ нм может приводить к разложению АЦМ только при участии дефектов. На основании сопоставления оптических и люминесцентных исследований с кинетическими и спектральными данными по газовой выделению, накоплению и разрушению различных центров сделан вывод о том, что такое разложение, а также ФЛ, возможны лишь на дефектах молекулярного типа, представляющих собой агрегаты анионных и катионных вакансий. Энергия возбуждения такого агрегата соответствует максимуму на кривой возбуждения ФЛ.

Таким образом, анализ экспериментальных данных по механизму фотолиза проведен с использованием тех же корреляций, что и для термораспада.

Экспериментально изучены взаимодействия облученных АЦМ с водой и фотолиз их концентрированных водных растворов. Определены выходы этих реакций и показано, что они идут по цепному механизму. При этом использованы КД реакции $H + N_3^-$ и термораспада азидов. Средняя длина цепи найдена равной 635. Полученные данные послужили основой для создания нового везикулярного фотографического материала, проявляемого действием паров воды с помощью цепной реакции.

В случае фотолиза оксалатов различие в механизмах разложения должно проявляться в составе конечных продуктов, что позволяет по составу последних судить о механизмах. В работе показано (масс-спектрометрия, химический анализ, ИК- и X-спектроскопия), что химизм фотолиза оксалатов не соответствует ранее существовавшим представлениям. Оказалось, что даже такие оксалаты, как $Ag_2C_2O_4$ и $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$, в твердом состоянии под действием света разлагаются с выделением не только CO_2 , но и CO . Установлено, что оксалаты, термически разлагающиеся с выделе-

нием лишь CO (оксалаты Na^+ , Ca^{2+} , Sc^{3+}), при фотолизе дают большее отношение выходов CO_2/CO , чем оксалаты благородных металлов, термически разлагающихся лишь до CO_2 . Показано, что условия проведения фотолиза сильно влияют на соотношение CO_2/CO : фотолиз на воздухе дает большее отношение CO_2/CO , чем в вакууме (изучено на примере CuC_2O_4 и ферриоксалатов). Установлено, что это обстоятельство связано с влиянием влаги. В предельном случае влияния влаги – при фотолизе растворов указанных оксалатов – выделяется только CO_2 .

Для установления механизмов фотолиза оксалатов важное значение, кроме указанных выше, имеют следующие факты.

а) Простые оксалаты не обладают заметной фотопроводимостью и представляют собой диэлектрики с ионной проводимостью. Лишь в случае ферриоксалатов обнаружена фотопроводимость n -типа, но ее спектр не совпадает со спектром фоторазложения.

б) Для фотолиза некоторых оксалатов (Ag^+ , Pb^{2+}) обнаружена квадратичная зависимость от интенсивности света.

Рассмотрены различные пути распада оксалатов из нижнего возбужденного и ионизированного состояния иона $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ с использованием КД состояний.

Распад из однократного возбужденного состояния $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ «разрешен» по окисному пути ($\text{MO} + \text{CO} + \text{CO}_2$). Возможность реализации этого пути определяется, следовательно, лишь энтальпией реакции. Очевидно, что в растворе этот путь не может реализоваться, так как энтальпия образования молекул MO велика. Превращение же до карбоната и металла из этого состояния «запрещено».

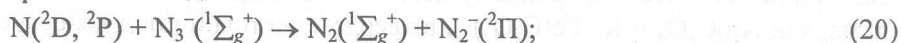
Ионизированное состояние оксалат-ион (C_2O_4^-) коррелирует с состоянием $\text{CO}_2 + \text{CO}_2^-$. Следовательно, при энергиях, достаточных для ионизации, разложение должно идти до CO_2 . То же произойдет в случае переноса электрона на растворитель или другой акцептор. Так как в растворе полоса возбуждения $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ перекрывается с полосой переноса заряда на растворитель, то реализуется именно этот путь. То же происходит в оксалатных растворах, содержащих акцепторы электронов (Ag^+ , Fe^{3+} , UO_2^{2+} , Hg^{2+}), а также в легко окисляющихся комплексах.

Отличия в механизмах фотолиза кристаллических оксалатов по сравнению с растворами связано с изменением энергетики превращений, наличием зон возбужденных состояний и меньшей подвижностью частиц. Так, снижение энтальпии продуктов в твердом состоянии делает возможным разложение по окисному пути. Кроме того, во всех оксалатах, кроме оксалатов щелочных металлов, путь, ведущий к окислу, пересекается или сильно сближается с активационным холмом, ведущим к карбонату, так что становится возможным переход изображающей точки на него.

Так как зоны возбуждений оксалат-иона перекрываются с зонами проводимости оксалатов, то одновременно реализуется разложение до CO_2 . Таким образом, в твердом состоянии, благодаря его особенностям, становятся возможными все три пути. Соотношение между ними определяется статистически. При этом качественно ясно, что наиболее благоприятны условия для окислительно-восстановительного пути (требуется разрыв одной связи C – C), затем для окисного пути (разрыв двух связей) и, далее – для карбонатного пути (разрыв двух связей и поворот). Преимущественный распад по окислительно-восстановительному пути подтверждается экспериментально ($\text{CO}_2:\text{CO} \geq 1,5$). Влияние газов и паров воды, обнаруженное нами экспериментально, объясняется аналогично случаю термического разложения. При растворении же оксалатов, в результате уменьшения взаимодействия оксалат-ионов между собой, уменьшается вероятность квазипересечений, что ведет к реализации лишь одного из путей и исчезновению явления разветвления.

Роль дефектов кристаллов при фотолизе, исследованная на примере оксалата серебра, допированного ионами Pb^{2+} и Cd^{2+} , состоит как в изменении энергетики превращения, так и в способности дефектов к локализации экситонов и захвату электронов. Данные по фотолизу оксалатов использованы для создания нового фотографического процесса на основе оксалата меди и ферриоксалата калия. Этот фотографический процесс послужил основой для разработки аддитивной технологии печатных плат.

В случае радиолиза азидов в качестве возможных химических стадий необходимо рассматривать реакции типа (16) и (17), характерные для фотолиза, но кроме них могут иметь место реакции N_3^0 в первом возбужденном состоянии ${}^2\Sigma_g^+$, ${}^4\Sigma_g^-$. Это состояние преддиссоциирует, что наблюдается спектроскопически. Это означает, что N_3^0 быстро и практически на 100% распадается на $\text{N}_2 + \text{N}({}^2\text{D}, {}^2\text{P})$, последнее может разлагать азид-ионы: →



В случае азидов серебра и свинца становится возможным взаимодействие N с N_3^0 . Обе эти реакции изучены нами независимо и показано, что они действительно происходят при $20^\circ C$.

То, что реакция радиолитического распада азидов идет в основном через образование и распад $N_3^0(^4\Sigma)$, показано нами на примере радиолитического распада азидов серебра и свинца. Оказалось, что на кривых скорость радиолитического распада – энергия электронов имеет резкое увеличение скорости как раз в районе энергий, соответствующих образованию $N_3^0(^4\Sigma)$.

Имеющиеся данные в литературе по ЭПР в облученных АЦМ и АЦЗМ также согласуются с этим механизмом, так как при действии света атомы N не образуются, а при действии излучений их образование происходит. Еще одним подтверждением этих выводов является линейная зависимость от мощности дозы как скорости радиолитического распада, так и стимулированной излучением проводимости (сравнить с фотолизом, где эти зависимости различны).

В отличие от азидов, ионизованное состояние оксалат-иона C_2O_4 может распадаться мономолекулярно на CO_2^- и CO_2 . Таким образом, оксалаты могут распадаться под действием излучений по механизму, аналогичному фотолизу. Разница между ними может состоять лишь в том, что при фотолизе ионизованное состояние C_2O_4 в ряде случаев получается путем взаимодействия двух экситонов, при радиолитическом распаде же оно может образоваться сразу.

И действительно, известно, что среди продуктов радиолитического распада различных оксалатов присутствуют не только CO_2 , но и CO .

Проведено подробное сравнение состава и выхода промежуточных и конечных продуктов фотолиза и радиолитического распада на примере оксалата серебра и ферриоксалата калия. Показана их близость, что подтверждает точку зрения о близости механизмов фотолиза и радиолитического распада оксалатов.

Фотолиз и радиолитический распад ZnO изучены в сравнительном плане для установления различий в механизме, связанных с участием различных возбужденных состояний. Экспериментально показано (масс-спектрометрия и УФ-спектрометрия в вакууме 10^{-7} Торр), что в обоих случаях в реакции участвуют адсорбированные органические молекулы. Определены их количество в образцах марки «ос.» и удельная поверхность образцов ($4,3$ м²/г). Показано, что каждому атому Zn на поверхности соответствует 10 атомов C адсорбированных органических веществ. Энергетический выход окрашивания при действии ускоренных электронов (30 КэВ) в 200 раз больше, чем при действии света (3 – 5 эВ). Окрашенный продукт радиолитического распада, находящийся на поверхности ZnO , не растворяется в концентрированной соляной кислоте и остается на ее поверхности в виде тонкой пленки, в то время как ZnO , облученная светом, растворяется полностью.

Полученные данные доказывают различие механизмов двух процессов. Оно связывается с участием в химической стадии фотолиза невозбужденной дырки $O^-(^2P)$, а в радиолитическом распаде – O в первом возбужденном состоянии (2,4P). При фотолизе происходят реакции глубокого окисления органических молекул с образованием CO , CO_2 и H_2O , а при радиолитическом распаде, кроме того, окислительное дегидрирование с образованием ненасыщенных $C-C$ связей.

Участие дырок O^- в фотолизе подтверждено в опытах по влиянию электрического заряда на скорость фотолиза. Показано, что отрицательный заряд уменьшает ее.

Полученные результаты использованы для создания модели деградации терморегулирующих покрытий.

Интересным оказалось действие атомов водорода на поверхность оксида цинка [26]. В этом случае показано, что это действие аналогично действию ультрафиолетового света – энергия рекомбинации $H + H$, составляющая порядка 432 кДж/моль, поглощается решеткой оксида с образованием электрон-дырочной пары, судьба которых аналогична таковой при фотолизе. Полученный результат использован для разработки метода ускоренных испытаний устойчивости пигментов к действию факторов космического пространства [35].

Таким образом, как мы считаем, был ликвидирован разрыв в исследованиях реакций твердых веществ: наряду с разработанными ранее подходами и методами исследования термодинамики дефектов твердых веществ и экспериментальным исследованием их влияния, описанием кинетики с учетом реальной реакционной поверхности появился подход к исследованию элементарных реакций в твердой фазе, позволяющий оценивать энергии активации. Это позволило не только интерпретировать химические пути превращений, но и объяснить такие специфические для твердофазной химии явления, как локализация реакций на границе раздела фаз и дефектах.

3. Другие научные исследования

Наряду с основными научными исследованиями элементарных химических реакций в твердых веществах проводились работы, выходящие за эти рамки. Некоторые из них родились из основного направления (работы по эффекту отдачи), другие были посвящены механизмам практически важных веществ и реакций (работы по ультрадисперсным порошкам металлов), а третьи проводились как продолжение ранее начатых работ сотрудников.

3.1. Работы по исследованию эффекта отдачи

Эти работы возникли в результате экспериментального обнаружения этого эффекта аспирантом Н.Ф.Куликовым, который проводил плановые исследования химических реакций атомов водорода с азидами в рамках основного научного направления. В дальнейшем объяснением и исследованием его занимались проф. Г.Г.Савельев, доцент А.А.Васильев, аспирантка Т.А.Лисецкая. Большую помощь в обсуждении оказали В.П.Жданов (Институт катализа СО РАН), семинар академика Ю.Н.Молина (Институт кинетики и горения СО РАН), а также Ю.И.Тюрин (ТПУ). В результате родилось новое научное направление [19,21], которое возглавил В.Н.Лисецкий (см. его статью в настоящем сборнике).

3.2. Работы по ультрадисперсным порошкам

Начиная с 1985 г. по предложению заведующего отделом Н.А.Яворовского и заведующего лабораторией НИИВН А.П.Ильина ряд сотрудников кафедры подключились к работе по исследованию свойств ультрадисперсных порошков (УДП) металлов, получаемых электровзрывом проволок. Были поставлены задачи: разработка методов анализа состава порошков, решение вопроса о возможном запасании избыточной энергии в них, а также об особенностях химических реакций УДП.

Первая задача носила технический характер и решалась по мере необходимости.

Проблема запасания энергии возникла из ряда наблюдений [27], показавших, что при сжигании или растворении УДП Al, Cu и Ag иногда наблюдались тепловые эффекты, превышающие стандартные величины на 40–200 кДж/моль. Избыточная энергия, таким образом, превышает $\Delta H_{пл}$ металлов в 4–20 раз. В других работах [28] таких эффектов не обнаружили. В наших работах [29,30] показано, что если результаты [27] не считать тривиальным артефактом, то такие запасенные энергии можно получить, если в решетке металла будет растворено некоторое количество атомов H. Растворение сверхравновесных количеств H в металлах при обработке их в плазме доказано в работах В.С.Красильникова и др. [31]. Мы подсчитали, что уже при концентрациях водорода порядка 1% «запасаемая» энергия может достигать указанных в [27] значений. Другие механизмы запасания (за счет различных дефектов) не могут дать значений, больших, чем $\Delta H_{пл}$. Это, в принципе, открывает путь к получению новых энергетических материалов.

Особенности взаимодействия УДП алюминия с водой исследовали в своей работе А.П.Ляшко и соавторы [28]. Показано, что эти особенности связаны с ликвацией примесей в процессе получения порошков со свойствами поверхностных пленок, возникающих при их пассивации после получения, и саморазогрева частиц при их окислении водой. Роль каждого фактора изучена тщательно, в том числе с использованием методов электронной спектроскопии и микроскопии, рентгенографии и дериватографии. В результате предложены способы получения активных адсорбентов из УДП Al. Работа по ликвации примесей получила продолжение в исследовании особенностей УДП, получаемых ЭВП сплавов, на примере латуни [32].

3.3. Синтез и исследование свойств ВТСП

Как только появились сообщения о синтезе высокотемпературного проводника состава $YBa_2Cu_3O_7$, в нашей лаборатории был воспроизведен этот синтез В.Н.Лисецким, Г.Ф.Ивановым и А.А.Васильевым. Были предложены способы синтеза с использованием УДП меди и некоторыми добавками, понижающими температуру и время синтеза. К полученным УДП был применен новый метод исследования поверхностных свойств – метод отдачи. Этим методом совместно с кафедрой физики ТПУ изучена корреляция поверхностных и объемных свойств ВТСП [33]. Это исследование показало, что поверхностные и объемные состояния образуют единую систему при переходе в сверхпроводящее состояние. Метод эффекта отдачи был применен также к исследованию

химической реакции твердого тела, находящегося в сверхпроводящем состоянии [34]. Сущность исследования состоит в том, что в определенных условиях эффект отдачи описывает кинетику химической реакции рекомбинации радикалов на поверхности твердого тела. Было экспериментально показано, что при понижении температуры химическая реакция прекращается скачком в точке сверхперехода, то есть в сверхпроводящем состоянии твердое вещество не реагирует. По видимому, это первый пример исследования химической реакции в сверхпроводнике, находящемся в сверхпроводящем состоянии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия твердого состояния / Под ред. В. Гарнера. – М.: ИЛ, 1961.
2. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности, ч. I и II. – М.: ИЛ, 1962.
3. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. – М.: Мир, 1969.
4. Болдырев В. В. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ. – Томск: Изд-во ТГУ, 1963.
5. Свиридов В. В. Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ. – Минск: Высшая школа, 1964.
6. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978.
7. Дельмон В. Кинетика гетерогенных реакций. – М.: Мир, 1972.
8. Розовский А. Я. Гетерогенные химические реакции. – М., 1980.
9. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. – М.: Мир, 1969.
10. Torcar K., Spath S. T. // *Monatsh. Chem.* – 1968. – Bd. 99. – S. 773–797.
11. Савельев Г. Г. // *ДАН СССР.* – 1975. – Т. 225. – С. 144–147.
12. Savelyev G. G., Medvinskii A. A., Mitrinin Ju. V. // *J. of Solid State Chem.* – 1978. – № 26. – P. 69–77, 133–146.
13. Савельев Г. Г., Митренин Ю. В. // *Деп. ОНИИТЭХим (г. Черкассы) № 990.* – 1984. – 100 с.
14. Савельев Г. Г., Митренин Ю. В. // *Деп. ОНИИТЭХим (г. Черкассы) № 1164.* – 1986. – 178 с.
15. Митренин Ю. В., Савельев Г. Г. // *Теоретическая и экспериментальная химия.* – 1979. – Т. 15.
16. Вудворд Р., Хоффам Р. Сохранение орбитальной симметрии. – М.: Мир, 1971.
17. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. – М.: Мир, 1979. – 592 с.
18. Савельев Г. Г., Лисецкий В. Н. // *Деп. ОНИИТЭХим (г. Черкассы) № 443-хн Д86.* – 1986. – 9 с.
19. Лисецкий В. Н. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Минск: БГУ, 1986.
20. Savelyev G. G., Lisetskii V. N. // *React. Kinetik. Catal. Letters.* – 1986. – V. 31. – № 2. – P. 451–454.
21. Лисецкий В. Н. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Кемерово: КемГУ, 1984.
22. Митренин Ю. В. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Томск: ТГУ, 1978.
23. Иванов Г. Ф. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Томск: ТГУ, 1978.
24. Ныш Г. В. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Томск: ТГУ, 1979.
25. Савельев Г. Г. // *Деп. в ВИНТИ № 719.* – Черновцы, 1975. – С. 30.
26. Савельев Г. Г., Куликов Н. Ф., Михайлов М. М. // *React Kinetik. Catal. Letters.* – 1984. – Т. 26. – № 1–2. – С. 269–272.
27. Ильин А. П. // *Физика и химия обработки м-лов.* – 1994. – № 3. – С. 94–97.
28. Ляшко А. П., Савельев Г. Г., Ильин А. П., Медвинский А. А. // *Кинетика и катализ.* – 1990. – Т. 31. – Вып. 4. – С. 967–972.
29. Савельев Г. Г. Сборник докладов 4-й научно-технической конференции Сибирского химического комбината. Секция I. 28–31 мая 1996. – Северск, 1996.
30. Савельев Г. Г., Тюрин Ю. И., Шаманский В. В. и др. // *Сб.: Физико-химия ультрадисперсных систем: Материалы IV Всероссийской конф. 25 июня – 3 июля 1998.* – Обнинск Калужской обл. – М., 1998. – С. 69–70.
31. Красильников В. С., Лариков Л. Н., Смиян О. Д., Ченакин С. П. // *Тезисы докладов Всесоюзного совещания 17–27 сент.* – Донецк, 1980. – С. 30–32.
32. Ляшко А. П., Савельев Г. Г., Ильин А. П. и др. // *Физико-химия обработки материалов.* – 1992. – № 6. – С. 127–130.
33. Лисецкий В. Н., Беломестных В. Н., Савельев Г. Г. и др. // *Сверхпроводимость. Физика, химия, технология.* – 1989. – Т. 2. – № 11. – С. 66–69.
34. Васильев А. А., Лисецкий В. Н., Савельев Г. Г. и др. // *Сверхпроводимость. Физика, химия, технология.* – 1993. – Т. 6. – № 6. – С. 1312–1318.
35. Владимиров В. М., Савельев Г. Г., Михайлов М. М. и др. // *Деп. ОНИИТЭХим № 523.* – 1980. – 15 с.