

что метод ППДП/2 занижает уровни энергий заполненных МО и поэтому наблюдается сдвиг максимума плотности состояний у дна валентной зоны вниз по энергетической шкале. Однако большинство процессов в катализе на поверхности оксидов сопровождается вовлечением в ходе реакции электронов твердого тела, находящихся у потолка валентной зоны, либо участием «дырок» запрещенной зоны. В качественном отношении эти участки в расчетах плотности состояний переданы удовлетворительно.

Таким образом, исходя из сравнения с экспериментом и расчетами, выполненными методом X_α —РВ, можно заключить, что метод ППДП/2 вполне пригоден для моделирования активных центров поверхности оксида алюминия. В процессе проведенных расчетов установлено влияние структуры кластеров, соответствующих возможным дефектам поверхности при наличии ОН- и ОН₂-групп, на льюисовскую кислотность АЦ оксида. Показано, что введение в модели Al₂O₃ электронодонорных ОН₂-групп приводит к неудовлетворительным результатам в описании зонной структуры оксида алюминия и поверхностных акцепторных состояний. Наиболее удовлетворительные результаты получены для кластеров, содержащих на границах только ОН-группы.

1. Knozinger H., Ratnasamy P. Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites.—Catal. Rev. Sci. Eng., 1978, 17, N 1, p. 31—70.
2. Tossell J. A. The electronic structure of silicon, aluminium and magnesium in tetrahedral coordination with oxygen from SCF— X_α MO calculation.—J. Amer. Chem. Soc., 1975, 97, N 17, p. 4840—4844.
3. Tossell J. A. The electronic structure of Mg, Al and Si in octahedral coordination with oxygen from SCF— X_α MO calculation.—J. Phys. Chem. Solids, 1975, 36, N 5, p. 1273—1280.
4. Гагарин С. Г., Губский А. Л. Влияние внешнего поля на электронную структуру кластеров окиси алюминия в приближении X_α рассеянных волн.—Теорет. и эксперим. химия, 1980, 16, № 1, с. 60—66.
5. Гагарин С. Г., Тетерин Ю. А., Губский А. Л. Квантовохимический анализ и идентификация методом рентгеноэлектронной спектроскопии локальных состояний окиси алюминия.— Там же, 1981, 17, № 4, с. 507—514.
6. Особенности взаимодействия метанола с поверхностью окиси алюминия / П. Я. Гохберг, А. О. Литинский, Б. Н. Горбунов и др.—Журн. физ. химии, 1976, 50, № 9, с. 2420—2421.
7. Влияние модификаторов и адсорбированных молекул на льюисовскую кислотность поверхности γ -Al₂O₃ / П. Я. Гохберг, А. О. Литинский, А. П. Хардин, А. В. Бержюнас.— Кинетика и катализ, 1981, 22, № 5, с. 1169—1173.
8. Поверхностные акцепторные состояния и их связь с апротонной кислотностью γ -Al₂O₃ / П. Я. Гохберг, А. О. Литинский, А. П. Хардин и др.— Там же, 1980, 21, № 4, с. 927—932.
9. Маслов В. Г. О применении метода «сдвига уровней» для обеспечения сходимости в полуэмпирических квантовохимических расчетах.— Журн. структур. химии, 1979, 20, № 4, с. 761—763.
10. Брытов И. А., Ромащенко Ю. Н. Энергетические схемы окислов кремния и алюминия.— Физика тверд. тела, 1978, 20, № 9, с. 2843—2846.
11. Salahub D. R., Messmer R. P. Molecular-orbital study of aluminum cluster containing up to 43 atoms.— Phys. Rev., B, 1977, 16, N 6, p. 2526—2537.

Отделение нефтехимии Института
физико-органической химии и углехимии АН УССР, Киев

Поступила 25.01.83

УДК 539.196

РЕАКЦИИ ЭТИЛЕНА С АЗОТОМ И КИСЛОРОДОМ В ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННОМ РАЗРЯДЕ БЕЗ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

В. И. Лутошкин, С. В. Волков, В. А. Барлетов, В. П. Коваленко, Н. И. Курильчик

Одним из способов создания неравновесной химически активной плазмы является пучково-плазменный разряд (ППР) [1], возникающий при инжекции интенсивного электронного пучка в разреженный газ

[2, 3]. Образующиеся при ионизации медленные вторичные электроны в результате коллективного взаимодействия с пучком разогреваются до высоких температур, достаточных для возбуждения и ионизации нейтральных молекул с низкой термодинамической температурой. В поддержании плотной плазмы и большого числа возбужденных молекул главная роль принадлежит именно вторичным электронам.

Механизм возникновения неравновесности здесь, по существу, такой же, как в СВЧ разряде низкого давления, однако переменное

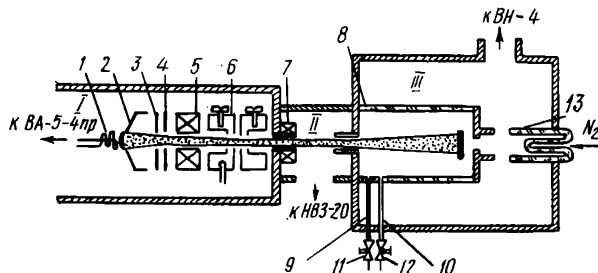


Рис. 1.

электрическое поле не вводится в плазму извне, а возникает в ней вследствие раскачки пучком плазменных колебаний. Благодаря этому система с ППР может иметь некоторые преимущества [1].

В последние годы для инициирования химических реакций был с успехом испытан ППР, происходящий во внешнем магнитном поле [4]. Между тем, и в отсутствие магнитного поля амплитуда ВЧ-полей ленгмюровских колебаний, возбуждаемых электронным пучком, достаточно для поддержания разряда, а плотность образующейся плазмы намного превышает плотность пучка [5, 6].

Цель настоящей работы — проверить принципиальную возможность осуществления неравновесных плазмохимических реакций в ППР без магнитного поля. Вопрос об эффективности реакций такого рода здесь не затрагивается.

В качестве объекта исследования выбрана реакция окисления этилена кислородом, представляющая не только практический, но и теоретический интерес в связи с возможностью синтеза формальдегида окислением углеводов. Существующие способы синтеза формальдегида из алифатических углеводов основаны на каталитическом окислении метана при высоких (700°) температурах. Этилен, являясь побочным продуктом нефтехимической промышленности, не утилизируется в такого рода реакциях из-за отсутствия соответствующих химико-технологических разработок.

Экспериментальная установка состоит из трех основных камер с разными давлениями (рис. 1). В высоковакуумной камере I с помощью паромасляного насоса поддерживается давление $p_I \approx 3 \cdot 10^{-5}$ Тор. Здесь находится электронная пушка 1, 2, формирующая моноэнергетический пучок электронов, а также элементы фокусировки 3, 4 и модуляции 5, 6 последнего. Средние параметры электронного потока следующие: энергия — 3 кВ, ток — 140 мА.

Сформированный пучок электронов из камеры I проходит в камеру II с более высоким давлением $p_{II} \sim 1,5 \cdot 10^{-2}$ Тор. Она является промежуточной между камерами высокого вакуума (I) и относительно высокого давления (III) и соединена с обеими цилиндрическими каналами. Существенная автономная эвакуация насосом 7 камеры II: реализуемая таким образом дифференциальная откачка системы позволяет осуществить постоянный перепад давлений на 4—5 порядков между объемами I и III. Попадая в камеру III, электронный пучок создает в ней пучково-плазменный разряд. В типичных экспериментальных условиях ($p_{III} \approx 10^{-1}$ Тор) плазменное образование легко отличается от следа пучка по цвету и большей интенсивностью свечения. Геометрически реакционный канал представляет собой эллипсоид с

главными полуосями 3—4 и 2—2,5 см. Пучок и плазма локализованы в кварцевой трубе 8 диаметром 150 мм, в которой создается поток реагирующих газов. Газы поступали через игольчатые натекатели 11, 12 по магистралям 9, 10, а прокачка осуществлялась быстродействующим механическим насосом.

Методика эксперимента состоит в следующем. Камера III с остаточным давлением $p_{III} \approx 1,5 \cdot 10^{-2}$ Тор постепенно заполняется реагирующими газами до рабочего давления, примерно на порядок превы-

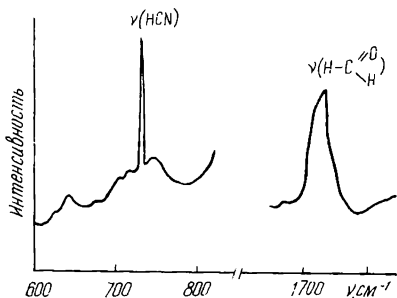


Рис. 2.

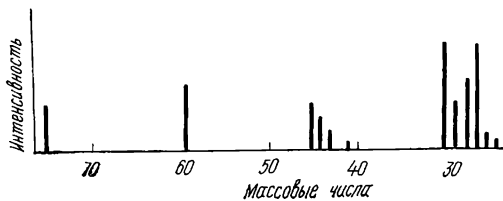


Рис. 3.

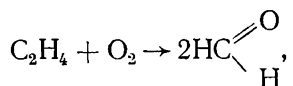
шающего начальное. В стационарном режиме ППР все параметры пучка и разряда, а также скорость натекания рабочих газов поддерживаются постоянными в течение эксперимента (~ 30 мин). Проходя через зону реакции (плазму), газы взаимодействуют, после чего продукты реакции вместе с непрореагировавшими остатками реагентов, минуя коллектор электронов пучка, выносятся из кварцевой трубы и вымораживаются в ловушке 13, охлаждаемой парами жидкого азота. По окончании эксперимента содержимое ловушки было подвергнуто анализу с помощью ИК- и масс-спектрометров.

В экспериментах был использован этилен, полученный каталитической дегидратацией этилового спирта. Поскольку камера III откачивается только до форвакуума, в продуктах плазмохимической реакции даже при проведении реакции с чистым кислородом был зафиксирован продукт взаимодействия этилена с азотом HCN. Поэтому в дальнейшем в качестве окислителя использовали воздух.

В результате исследования продуктов плазмохимической реакции этилена с воздухом (продолжительность эксперимента 30 мин, общее давление $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ Тор) на ИК-спектрометре UR-20 установлено наличие значительного количества соединений с альдегидной группой, в первую очередь, формальдегида и, возможно, высших производных ($\nu - 1746 \text{ см}^{-1}$), цианистого водорода ($\nu - 740 \text{ см}^{-1}$), а также некоторое количество CO_2 , CO и примесей, присутствующих в исходном этилене (рис. 2). В продуктах реакции не обнаружены спирты и кислоты (нет их полос в области характерных колебаний $\nu(\text{OH}) \sim 3600 - 3700 \text{ см}^{-1}$).

Следует заметить, что поскольку эксперимент проводится в проточном варианте, то даже незначительные примеси в исходном этилене могут находиться в охлаждаемой азотом ловушке в значительном количестве. Особенно это видно на масс-спектрах продуктов реакции. В снятых масс-спектрах наблюдаются пики, соответствующие формальдегиду (рис. 3), но, кроме того, видны еще три группы линий с массовыми числами 74, 60, 46 с разницей на массу CH_2 -групп, которые, скорее всего, являются осколочными ионами диэтилового эфира, а не продуктами реакции синтеза формальдегида.

Таким образом, эксперименты показали, что в реализованных плазмохимических условиях протекает реакция взаимодействия этилена с азотом $\text{CH}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{HCN}$. Механизм этой реакции может заключаться в создании электронно-возбужденных состояний N_2^* и в образовании активных метиленовых радикалов $\text{CH}_2^{\cdot\cdot}$ [7]. Реакция образо-



возможно, проходит за счет колебательного неравновесного возбуждения этилена по колебательной частоте $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (крутильное колебание $\text{C}=\text{C}$ -группы) с разрывом связи $\text{C}-\text{C}$.

Проведенные эксперименты показали возможность использования ППР для стимулирования плазмохимических реакций в неравновесных условиях в отсутствие магнитного поля, а результаты требуют дальнейшей количественной оценки выхода продуктов.

1. *Иванов А. А.* Физика химически активной плазмы.— Физика плазмы, 1975, 1, вып. 1, с. 147—159.
2. *Взаимодействие* пучка электронов с плазмой в магнитном поле / И. Ф. Харченко, Я. Б. Файнберг, Р. М. Николаев и др.— Журн. теорет. физики, 1961, 31, № 7, с. 761—765.
3. *Исследование* высокотемпературной электронной компоненты, образующейся в системе плазма — пучок / Л. П. Закатов, А. Г. Плахов, Д. Д. Рютов, В. В. Шапкин.— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1968, 54, вып. 4, с. 1088—1098.
4. *Иванов А. А., Соболева Т. К.* Неравновесная плазмохимия.— М.: Атомиздат, 1978.— 264 с.
5. *Исследование* условий образования пучково-плазменного разряда без магнитного поля / В. П. Попович, Т. А. Новскова, И. Ф. Харченко, Е. Ф. Шустин.— Изв. вузов. Радиофизика, 1973, 14, № 6, с. 1109—1117.
6. *Габович М. Д., Гладкий А. М., Коваленко В. И.* Глубокое разделение зарядов в электронно-пучковой плазме и образование высокочастотного разряда.— Укр. физ. журн., 1974, 19, № 10, с. 1704—1707.
7. *Словецкий Д. И.* Разложение углеводородов в тлеющем разряде.— Химия плазмы, 1981, вып. 8, с. 189—230.

Институт общей и неорганической химии АН УССР, Киев
Институт физики АН УССР, Киев

Поступила 18.04.83

УДК 541.123+532.783+541.579

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И МЕЗОМОРФИЗМ СМЕШАННЫХ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ БУТИРАТ АММОНИЯ

Т. А. Мирная, В. Д. Присяжный, В. Н. Мирный

Некоторые соли n -алкановых кислот (от пропионовой до энантовой) при плавлении образуют ионные мезоморфные анизотропные расплавы смектического типа, которые были названы ионными жидкими кристаллами [1]. Особенность их строения состоит в том, что значительные кулоновские силы, действующие в мезофазе, вынуждают катионы металлов и карбоксилат-анионы организовывать электростатические слои так, что алкановые цепи анионов располагаются параллельно друг другу. Способность каждой конкретной соли образовывать жидкокристаллический расплав зависит от длины алифатической цепи ее аниона, от размера и заряда ее катиона.

Общие закономерности проявления жидкокристаллической фазы в бинарных системах, содержащих такие соли карбоновых кислот, еще не установлены ввиду крайне ограниченного числа работ по изучению фазовых диаграмм и физико-химических свойств ионных жидкокристаллических систем [2].

В данной работе изучены температуры фазовых равновесий кристалл — мезофаза ($T_{\text{пл}}$) и мезофаза — изотропный расплав ($T_{\text{пр}}$), а также спектры протонного магнитного резонанса (ПМР) высокого разрешения в бинарных системах $\text{C}_3\text{H}_7\text{COONH}_4-\text{C}_3\text{H}_7\text{COOM}$, где $\text{M}-\text{Li}$ (1), Na (2), K (3), Rb (4), Cs (5), Tl (6).