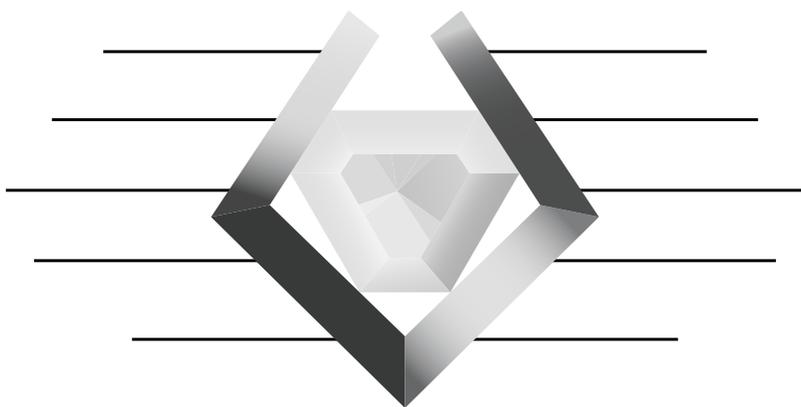


*Выдающиеся ученые*



*Национального исследовательского университета ИТМО*

**ВЫДАЮЩИЕСЯ УЧЕНЫЕ  
Национального исследовательского  
УНИВЕРСИТЕТА ИТМО**

*Серия монографий ученых Санкт-Петербургского национального  
исследовательского университета информационных технологий,  
механики и оптики (бывшего Ленинградского института точной  
механики и оптики)*

Основана в 2000 году по решению  
Ученого Совета университета  
в ознаменование 100-летия со дня создания  
в составе Ремесленного училища цесаревича Николая  
Оптико-механического и часового отделения,  
превращенного трудами нескольких  
поколений профессоров и преподавателей  
в один из ведущих  
университетов России



Выпуск 16

Редакционная коллегия серии:  
проф. В. Н. Васильев (председатель), проф. Г. Н. Дульнев,  
проф. Ю. Л. Колесников, проф. Г. И. Новиков,  
доц. Н. К. Мальцева (ученый секретарь)

Главный редактор – заслуженный деятель науки и техники РСФСР,  
действительный член Российской академии естественных наук,  
профессор Г. Н. Дульнев

*Выдающиеся ученые*

*Национального исследовательского университета ИТМО*

**А.Ф. Новиков**

**ЦВЕТ МОЛЕКУЛ**

**ВРЕМЯ**

**СВЕТ**

*Санкт-Петербург*

*2011*

**Новиков А.Ф.** Цвет молекул. Время. Свет. / Серия «Выдающиеся ученые Национального исследовательского университета ИТМО», выпуск 16. – СПб.: НИУ ИТМО, 2011. – 308 с.

В монографии представлены результаты комплексных исследований и разработок, относящихся к новому классу газовых сенсоров – спектрально-оптических сорбционного типа. Проанализированы механизмы цветных реакций молекул индикаторов с молекулами индицируемых веществ, находящихся в окружающей газовой среде. При этом индикатор диспергирован до уровня наноразмерных кластеров, вплоть до отдельных молекул. Рассмотрены принципиально возможные и уже реализованные практические применения подобных систем в газоанализаторах и датчиках состава окружающей атмосферы. В книгу включены также относящиеся к предмету литературные эссе автора, посвященные эмоциональному восприятию природы цвета и света вообще, а также природы времени.

This monograph involves a report on the comprehensive researches and developments concerning a new class of the spectral optical gas sensors based on adsorption systems. Mechanisms of colour reactions between indicator molecules and ambient gas molecules are analysed, the indicator being dispersed down to the nano-clusters level and single molecules. Feasible applications of the investigated systems and parameters of the realised gas sensors and analysers are presented and discussed. The book is concluded with the author's literary essays, relevant to the scientific chapter, describing an emotional insight into nature of Colour, Light and Time.



В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена Программа развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики» на 2009–2018 годы.

ISBN 978-5-7577-0381-7

© Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2011.

© А.Ф. Новиков, 2011.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	9
Введение .....	12
<b>ЧАСТЬ I. ЦВЕТ МОЛЕКУЛ .....</b>	<b>17</b>
<b>Глава 1. Цветные индикаторы состава среды .....</b>	<b>17</b>
§ 1.1. Индикаторы в их классическом представлении .....	17
§ 1.2. Способы диспергирования индикаторных сред вплоть до молекулярного уровня, их специфические свойства .....	29
§ 1.3. Предпосылки создания ультрадисперсных цветоиндикаторных композиций на основе мезопористых матриц .....	46
<b>Глава 2. Наноразмерные матрицы для индикаторов .....</b>	<b>51</b>
§ 2.1. Структура стеклообразных матриц, изучение методами изического и физико-химического анализа .....	51
§ 2.1.1. Состав и обработка нанопористых матриц .....	52
§ 2.1.2. Физические исследования структуры нанопористых матриц .....	56
§ 2.1.3. Химический аспект поверхностных явлений .....	65
§ 2.2. Спектральные свойства и характеристики поверхности матриц, влияние газовой среды .....	69
§ 2.2.1. ИК спектры образцов в исходной атмосфере .....	69
§ 2.2.2. Зондирование поверхности молекулами газов .....	77
§ 2.2.3. Кинетика сорбционных процессов .....	81
§ 2.2.4. Оценка матрицы как носителя молекул индикаторов .....	89
<b>Глава 3. Закрепленные молекулы органических индикаторов .....</b>	<b>91</b>
§ 3.1. Спектрохимия молекул индикаторов фталеинового ряда .....	91
§ 3.2. Взаимодействие с молекулами, находящимися в газовой фазе .....	94
§ 3.3. Предпосылки создания сенсоров на данной основе .....	105

<b>Глава 4. Окрашенные кристаллогидраты на поверхности матрицы .....</b>	<b>108</b>
§ 4.1. Идентификация фаз закрепленных на поверхности кристаллогидратов .....	111
§ 4.1.1. Общая характеристика модельного объекта .....	111
§ 4.1.2. Идентификация фаз кристаллогидратов методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа .....	120
§ 4.2. Спектральные характеристики объектов, влияние молекул окружающей среды .....	136
§ 4.2.1. Комплексы на основе ионов кобальта и меди .....	136
§ 4.2.2. Комплексы на основе ионов палладия .....	152
<b>Глава 5. Интерпретация поведения закрепленных молекул индикаторов .....</b>	<b>164</b>
§ 5.1. Концепция жестких и мягких кислот и оснований .....	164
§ 5.2. Молекулярные индикаторные системы с точки зрения концепции ЖМКО .....	168
<b>Глава 6. Прототипные образцы спектральных индикаторов, сенсоров и анализаторов.....</b>	<b>173</b>
§ 6.1. Варианты исполнения чувствительных элементов .....	175
§ 6.1.1. Элементы одноразового действия .....	175
§ 6.1.2. Дискретные элементы реверсивного типа.....	178
§ 6.1.3. Световодные чувствительные элементы .....	191
§ 6.2. Модели анализаторов, их предварительные метрологические характеристики .....	200
§ 6.2.1. Портативные анализаторы .....	201
§ 6.2.1.1 Оптические узлы.....	201
§ 6.2.1.2. Обработка электрического сигнала и отображение получаемой информации.....	208
§ 6.2.1.3. Достигнутые параметры и характеристики.....	210
§ 6.2.2. Автоматизированные системы оперативного контроля состава газовой среды .....	212
§ 6.2.2.1 Оптические блоки .....	212

§ 6.2.2.2 Подсистемы сбора, обработки и отображения информации о составе среды.....	216
§ 6.2.2.3. Параметры и характеристики разработанных систем, их измерение, методы испытаний .....	220
§ 6.2.3. Области применения и перспективы систем данного типа .....	225
<b>Заключение.....</b>	<b>229</b>
<b>Благодарности.....</b>	<b>230</b>
<b>Литература .....</b>	<b>231</b>
<b>ЧАСТЬ II. СУТЬ СВЕТА.....</b>	<b>246</b>
Единократность .....	246
Живые волны .....	247
Ньютоны .....	249
Фотонная оптика .....	250
Струение эфира .....	254
Степень белизны .....	256
Чернота палеха .....	265
Церковь покровы.....	272
<b>ЧАСТЬ III. СУТЬ ВРЕМЕНИ.....</b>	<b>277</b>
<b>ЧАСТЬ IV. ИНТЕРВЬЮ С АВТОРОМ.....</b>	<b>297</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

---



*Профессор Александр Федорович Новиков*

Настоящее издание представляет сотрудникам, аспирантам и студентам НИУ ИТМО нашего коллегу профессора Александра Федоровича Новикова, человека во многих отношениях неординарного.

Научная деятельность в современном мире давно уже считается поделенной на вотчины узких специалистов, ведающих одной или немногими близкими областями теоретической и прикладной науки, структура Российской Академии наук – наглядный тому пример. В далекий подтекст, однако, обычно уходит тот факт, что начало Российской науке (и академической, и университетской) положено учеными и мыслителями, работавшими и внесшими неоценимый вклад в развитие самых различных, на современный взгляд, даже несовместимых областей знания.

Вместе с тем, как это отмечается уже в наше время весьма многими, наиболее перспективными и плодотворными оказываются исследования на грани соприкосновения («на стыке») различных областей знания. Представляемая монография профессора А.Ф. Новикова – один из убедительных примеров подобного синтеза.

Специальная часть данной монографии посвящена комплексному исследованию поведения изолированных молекул, закрепленных на поверхности диэлектрика, методами химического и физико-химического, спектрально-оптического и рентгеновского анализа. Таким образом, здесь сведены воедино методики, по крайней мере, полдюжины различных научных направлений. Не случайно, а вполне закономерно, что диссертация А.Ф. Новикова, представленная на соискание ученой степени доктора технических наук, защищалась одновременно по таким на первый взгляд мало совместимым специальностям, как «Оптические и оптико-электронные приборы» и «Теплофизика и молекулярная физика». По первоначальному же своему образованию сам Александр Федорович, вообще-то, инженер-механик!

Автору данной монографии удалось гармонично свести под одной обложкой оригинальный материал, относящийся к таким существенно различным областям науки и технологии, как аналитическая химия и молекулярная физика, спектрально-оптический и рентгеновский анализ объектов, химия стеклообразного состояния и химия поверхности, разработка, реализация и метрологическая оценка прототипных образцов сенсоров и анализаторов состава окружающей среды.

Попутно нельзя не отметить, что многие годы профессор А.Ф. Новиков посвятил постановке преподавания современного курса химии в нашем Университете, под его руководством и при непосредственном участии

полностью оснащен электронный учебно-методический комплекс по химии для системы дистанционного обучения. Он одним из первых преподавателей Университета подготовил и читает свои курсы лекций в формате презентаций.

Вместе с тем, области компетенции профессора А.Ф. Новикова не ограничиваются одними лишь техническими или физико-химическими проблемами. Продолжая лучшие традиции русской профессуры прошлых десятилетий и даже столетий, он активно проявляет себя и в чисто гуманитарной сфере. Владея несколькими иностранными языками, он, среди прочего, принял участие в проекте РАН по изданию переводов на русский язык Нобелевских лекций по физике и экономике в качестве переводчика, в высшей степени квалифицированного в предмете переводимого материала, за что получил персональную благодарность нобелевского лауреата академика Ж.И. Алферова. Профессор А.Ф. Новиков также перевел на английский язык одну из монографий нашей серии «Выдающиеся ученые Университета ИТМО» (выпуск 11, 2004 года). Он читал лекции и доклады на английском и немецком языках в Германии, Финляндии, Швеции, Польше, Китае. Подготовил и провел в нашем Университете на английском языке курс лекций и практических занятий по «Химическим аспектам оптической технологии» для студентов-иностранцев.

Не только научно-технический перевод, но и перевод поэтических текстов, а также художественной прозы составляют сильную сторону дарования профессора А.Ф. Новикова. Более того, он зарекомендовал себя как признанный литератор, член Союза писателей России, автор нескольких книг художественной прозы и стихов. Для данного издания важно то, что автор включил в свою монографию несколько своих литературных эссе, непосредственно связанных с профессиональной частью монографии, посвященной во многом спектрально-оптическим исследованиям. Эссе, в свою очередь, посвящены эмоциональному восприятию человеком проявлений глубинной природы света и цвета, а также времени.

Автор настоящей монографии – признанный в международном научном сообществе специалист, он член Американского химического общества ACS, член Международного общества по оптической технике SPIE. Статьи о нем включены в престижные российские и международные энциклопедии и справочники; среди нескольких медалей и отличий он награжден в 2010 году именной серебряной медалью как один из «2000 выдающихся интеллектуалов XXI века» по версии Международного биографического центра в Кембридже (Англия).

Невозможно здесь также обойти вниманием тот факт, что профессор А.Ф. Новиков выступал в качестве полноправного соавтора в публикациях целого ряда давно признанных ученых нашего Университета, в том числе

авторов монографий в серии «Выдающиеся ученые Университета ИТМО», таких как профессора Г.Н. Дульнев, В.И. Земский, Ю.Л. Колесников и И.К. Мешковский. Кроме того, оппонентом по защите им докторской диссертации выступил еще один из авторов названной серии монографий профессор А.В. Сечкарев; ему, среди прочих, профессор А.Ф. Новиков посвятил один из самых проникновенных очерков в литературно-художественной части своего труда.

Учитывая все сказанное выше, публикация настоящей монографии профессора А.Ф. Новикова представляется вполне оправданным и закономерным продолжением серии «Выдающиеся ученые Национального исследовательского университета ИТМО».

*Профессор Ю.Л. Колесников  
Член редакционной коллегии серии*

## ВВЕДЕНИЕ

---

Во всех промышленно развитых странах аналитическое приборостроение, в частности разработка и производство сенсоров, более или менее сложных датчиков и систем мониторинга окружающей среды, включая научные исследования и разработки, относящиеся к этому, переживают период интенсивного развития в связи с обострением экологических проблем в настоящем и неблагоприятными прогнозами на начало этого века.

Совершенно очевидно, что обеспечение оптимальных или хотя бы приемлемых условий обитания и хозяйственной деятельности как отдельного человека, так и общества в целом невозможно без совершенствования имеющихся и разработки новых средств контроля различных параметров окружающей среды, прежде всего атмосферы и гидросферы, а также технических сред. Особое значение имеет именно контроль воздушной среды ввиду специфического, а нередко и критического характера действия газовой среды на природные и технические объекты. Так, например, на пути источника воды к потребителю осуществима и экономически оправдана установка средств очистки и необходимой обработки, в то время как воздух поступает в легкие человека непосредственно, применение же автономных систем жизнеобеспечения или индивидуальных средств защиты целесообразно лишь в исключительных случаях.

Несмотря на значительные усилия, предпринимаемые в области технических средств контроля газовой среды как за рубежом, так и у нас в стране, именно обеспечение и поддержание приемлемых параметров атмосферы, прежде всего, ее состава, в зонах обитания и на рабочем месте, а также в разнообразных технологических процессах, остаются в настоящее время наименее обеспеченными инструментально. Объясняется это многими причинами, как чисто техническими, так и экономическими, и социальными, и даже субъективно-психологическими. Нас же здесь будет интересовать главным образом научно-техническая сторона дела.

В настоящее время номенклатура газоаналитических средств контроля газовой среды, базирующихся на различных физических и химических принципах, достаточно широка. Некоторые из разработанных методик, приборов и комплексов достигают по отдельным характеристикам чрезвычайно высокого, порой максимально возможного уровня, однако создание на их основе эффективных систем мониторинга и поддержание необходимого состава атмосферы оказывается нецелесообразным из-за высокой стоимости, либо из-за чрезмерной сложности в эксплуатации и обслуживании, либо, наконец, из-за дискретного характера пробоотбора и анализа, присущего большинству высокочувствительных газоаналитических систем.

Так, хромато-масс-спектрометрическая аппаратура позволяет обнаруживать примеси в газе до  $10^{-6}$  г [1-3], что, в принципе, решает все задачи газового анализа, но в то же самое время, как известно, аппаратура эта весьма сложна и дорогостояща, она требует тщательной пробоподготовки и, что особенно существенно, не обеспечивает непрерывного контроля газовой смеси. Тщательная подготовка анализируемой пробы газа необходима и в приборах, основанных на регистрации собственного оптического поглощения газа [4,5].

Широкое применение нашли более дешевые передвижные химические лаборатории и переносные анализаторы газа. При всех их достоинствах и высоких показателях эти средства требуют обязательного участия соответственно подготовленного персонала, и, кроме того, анализ каждой пробы занимает немало времени.

С другой стороны, весьма распространены на практике, по причине дешевизны, простоты в эксплуатации и оперативности анализа, так называемые индикаторные трубки [3,6]. Точности измерения здесь не очень высоки, но вполне приемлемы для большинства применений, недостатки же прежние – неизбежность присутствия оператора и невозможность непрерывного контроля, что не позволяет строить автоматизированные системы на основе сенсоров данного типа.

Таким образом, есть основания утверждать, что в практике газового анализа не имеется к настоящему времени универсальных преобразователей, в полной мере отвечающих современным требованиям, предъявляемым к чувствительным элементам систем сбора и обработки информации о состоянии газовой среды. Поэтому разработки более совершенных технических средств, включая полный цикл от поиска принципов их построения до оптимизации параметров и технологии производства, остаются сегодня весьма актуальной проблемой.

В данной монографии представлены результаты комплексных исследований и разработок, относящихся к предложенному в ходе работ новому классу газовых сенсоров – спектрально-оптических сорбционного типа.

Действие такого сенсора основано на межмолекулярном взаимодействии частиц индицируемого газа и индикаторного красителя в высокодиспергированном состоянии, распределенного в объеме ультрамикropористой (мезопористой) матрицы. Благодаря чрезвычайно развитой поверхности матрицы – до  $100 \text{ м}^2/\text{см}^3$  и более – сорбционная активность ее и закрепленного на ней индикатора оказывается весьма значительной, так что даже небольшие изменения концентрации примесей в газовой среде существенно влияют на состояние молекул индикатора, приводя среди прочего к изменениям в спектрах образцов, вполне

достаточных для обнаружения и обработки сигнала современными оптоэлектронными средствами.

Благодаря постоянному контакту поверхности сенсора с анализируемой атмосферой индикация примесей в ней происходит непрерывно без участия оператора – газочувствительный элемент подобного устройства полностью совместим с современными автоматизированными системами обработки сигнала и управления процессами.

Естественно, новые принципы, методы и технические средства, помимо новых возможностей, открывают и новые проблемы – решению этих проблем уделено в монографии достаточно много внимания.

В настоящей работе были поставлены следующие основные цели:

1. Анализ предпосылок и обоснование принципов построения газоаналитических систем непрерывного контроля с чувствительными элементами на основе металлокомплексных и органических индикаторов, закрепленных на поверхности мезопористых матриц.

2. Исследование состояния и поведения таких индикаторов, а также изучение закономерностей и механизмов молекулярных взаимодействий между закрепленными молекулами или ионами индикатора и молекулами газовой среды.

3. Разработка основ технологии и конструирования сенсоров указанного типа.

4. Разработка газоаналитических приборов и аппаратуры на основе этих сенсоров различной степени сложности для различных применений и условий работы.

5. Испытание и измерение параметров и характеристик данной аппаратуры и приборов.

6. Выработка рекомендаций по практическому их применению и дальнейшему совершенствованию.



Наверное, самое запоминающееся впечатление (если исключить самовоспламенение реактивов и взрывы), которое пронесет через всю свою сознательную жизнь любой человек, знакомый с химией хотя бы на уровне школьного курса, это изменение цвета раствора в пробирке, когда в нее добавляют каплю щелочи или кислоты. Это похоже на волшебство: какие-то неведомые скрытые взаимодействия частиц в жидкости являют изумленному взору перемены окраски вещества. Нелишне напомнить читателю, что примерно 90% информации об окружающем мире человек получает посредством

зрения. И уже здесь становится очевидной (видимой очами!) глубинная связь химических и оптических свойств веществ и, соответственно, наук, изучающих эти предметы. Более того, начиналась вся эта цветная химия, как ни странно, совсем с другой науки – с ботаники!

А происходит чудо изменения окраски растворов при химических взаимодействиях благодаря особым веществам, называемым цветными химическими индикаторами.

Кстати, такая фигура речи, как *лакмусовая бумажка*, вошло практически во все языки мира.

Аналитическая химия знает и использует тысячи и тысячи самых различных индикаторов для исследования процессов, происходящих в растворах, то есть в жидкостных средах. Механизмы происходящих здесь процессов более или менее изучены, однако число публикаций, посвящаемых механизмам и проявлениям действия индикаторов различных типов, возрастает с каждым днем.

Особенностью исследований, обсуждаемых в данной книге, является то, что они имеют объектом не молекулы в жидких растворах, а изолированные частицы собственно индикаторных веществ, непосредственно взаимодействующих с частицами окружающей среды. Забегая вперед, скажем, что молекулы индикаторов закрепляются при этом на поверхности твердого диэлектрика в результате процесса так называемой физической адсорбции. Цветовые, точнее, спектрально-оптические реакции этих закрепленных молекул индикаторов с молекулами газа проявляют специфические особенности, зачастую разительно отличные от того, что наблюдается у этих же молекул в растворах.

В монографии рассмотрены также принципиально возможные и уже реализованные практические применения подобных систем в газоанализаторах и датчиках состава окружающей атмосферы.

Наряду с научной и технической квалификацией, человек, написавший настоящую книгу, является также признанным литератором. Поэтому во второй и в третьей частях данного труда вполне оправданно нашли себе место литературные эссе, посвященные эмоциональному восприятию природы цвета и света вообще, имеющие самое непосредственное отношение к предмету научных изысканий автора, а также эссе о природе всепроникающего времени.



*А. Ф. Новиков в своем рабочем кабинете, 2010 г.*

# ЧАСТЬ I

## ЦВЕТ МОЛЕКУЛ

### ГЛАВА 1 ЦВЕТНЫЕ ИНДИКАТОРЫ СОСТАВА СРЕДЫ

#### § 1.1. Индикаторы в их классическом представлении<sup>1</sup>

Классическое представление следует начать, без сомнения, с великого Роберта Бойля, с даты смерти которого исполняется в этом году ровно 320 лет. Да-да, именно с того, известного любому абитуриенту словосочетания «закон Бойля-Мариотта», в связи с соотношением давления и объема газа. Мариотта оставим пока в покое, сосредоточимся на Бойле. Роберт Бойль – последователь Френсиса Бэкона, провозвестника экспериментальной науки нового времени, современник Исаака Ньютона, научный руководитель Роберта Гука (храним в памяти глубокие теории и законы, связанные с их именами!). Прославился Бойль не только и не столько вкладом в изучение соотношения давления и объема газов, но открытиями в области химии индикаторов – не удивляйтесь! Физики и химики уже давно дружат и дополняют друг друга.

Роберт Бойль – признанный родоначальник аналитической химии, включая химию цветных индикаторов, что и составляет предмет данной книги.

Невозможно удержаться от цитирования самых лирических, поэтических и эстетических рассуждений нашего ученого касательно предмета его исследований... Ниже приводятся выдержки из великолепных его трактатов, а также вдохновенные высказывания других естествоиспытателей. А пока несколько общих понятий для введения в существо дела.

<sup>1</sup> При написании данного исторического раздела монографии автор опирался (вплоть до прямого кое-где цитирования) на материал, представленный в ставшей уже классической монографии Эдмонда Бишопа [7].



*Сертификат Международного биографического центра в Кембридже, Англия: «2000 выдающихся интеллектуалов XXI века. Настоящим дипломом отмечаются и доводятся до сведения мирового сообщества достижения Александра Ф. Новикова, внесшего выдающийся вклад в области Науки, Преподавания, Литературы и Перевода»*

*(Июнь 2010).*

Всем знакомое сегодня слово *индикатор* восходит к латинскому глаголу *indicare* – *указывать, выявлять*, оно применяется к любому устройству, способному выдавать ту или иную информацию о процессе или предмете. Однако в химии, точнее, в аналитической химии этот термин употребляется совершенно в определенном смысле.

При проведении химической реакции необходимо иметь в распоряжении такое средство, которое указывало бы экспериментатору, что к интересующему веществу добавлено эквивалентное количество другого вещества. Простейший пример: нейтрализация всем известной соляной кислоты (*HCl*) щелочью, скажем, едким натром (*NaOH*) с образованием поваренной соли (*NaCl*) и воды (*H<sub>2</sub>O*).

Подобным средством может быть: а) явление, происходящее в конце реакции и наблюдаемое визуально (или, в общем случае, постигаемое органами чувств); б) изменение в системе, которое можно обнаружить при помощи физических методов измерения, и, наконец, в) это может быть изменение, происходящее с каким-либо дополнительно введенным в систему веществом в точке эквивалентности, обнаруживаемое глазом или другими органами чувств. *Химическим индикатором* называют именно это дополнительное вещество. Сам же процесс нахождения такой точки эквивалентности называется *титрованием*.

Индикаторы можно применять не только для установления конечной точки титрования, но и для качественного, и количественного анализов – последнее с использованием колориметрических методов.

Все виды титрования основываются на донорно-акцепторных процессах, в которых донорами или акцепторами могут быть атомы, молекулы и ионы, в частности, протон  $H^+$ . Поэтому в качестве характеристики кислотности раствора принят так называемый водородный показатель  $pH = -\lg[H^+]$ , где  $[H^+]$  есть концентрация ионов водорода.

В зависимости от природы обмениваемых при титровании частиц (прежде всего протонов и электронов) требуются индикаторы различного типа. Сам индикатор часто (хотя и не всегда) представляет собой донорно-акцепторную систему для той же частицы. Поскольку особо важным процессом является именно протонный обмен, кислотно-основное титрование почти всегда рассматривается как отдельный класс, поэтому *кислотно-основные индикаторы* также составляют отдельную группу индикаторов. С исторической точки зрения, это самая древняя группа индикаторов. В тех случаях, когда в химии используют термин *индикатор*, не давая никакого дополнительного пояснения, всегда имеется в виду кислотно-основной индикатор. Однако существуют и другие типы индикаторов: окислительно-восстановительные (редокс-индикаторы) для тех процессов, в которых происходит обмен электронов, а также ряд других индикаторов для донорно-акцепторных процессов, в которых обмениваются иные частицы.

## РАННЯЯ ИСТОРИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Впервые титриметрический анализ был выполнен в 1729 г. Этьенном Жоффруа, а в 1767 г. первым применил индикатор Уильям Льюис, используя в титриметрическом анализе *лакмус*.

Принято, однако, считать, что Роберт Бойль первым предложил использовать экстракты некоторых растений в качестве индикаторов, поскольку их окраска изменяется при действии кислоты или щелочи. Хотя это утверждение и не совсем верно, но именно благодаря Бойлю и его книге «Опыты и рассуждения о цвете» [8] в 1664 г. стали известны замечательные свойства растительных экстрактов. Так что правильнее почитать Бойля как первого из тех, кто их описал.

Пока нельзя точно сказать, когда впервые были описаны индикаторные свойства растительных веществ. Одним из индикаторов, упоминаемых Р. Бойлем [8], была древесина *цезальпинии бразильской*, которая широко использовалась в качестве красителя. Те, кто с нею работал в те времена, не могли не заметить, что она дает различную окраску при добавлении различных веществ. Так, итальянец Алессиндо Пьемонтский, известный также под именем Хиеронимус Розелло, опубликовал в Венеции в 1555 г. книгу со многими рецептами красителей и подобных им веществ. Вот отрывок из перевода датского издания, вышедшего в свет в 1648 г.:

«Для того чтобы получить различные краски из древесины *цезальпинии бразильской*, возьмите древесину и кипятите ее в воде до тех пор, пока цвет ее не станет хорошим и красивым. Снимите с огня и разделите на четыре части. Одну порцию храните так, как она есть, ибо она ярко-красная; к следующей порции примешайте известковой воды, если вы хотите получить чистый красновато-бурый цвет; к третьей порции примешайте щелок (едкую щелочь), если хотите получить яркий фиолетово-бурый цвет. Затем примешайте квасцов к четвертой порции, и вы получите великолепный темно-коричневый цвет».

Роберт Бойль пишет, что экстракт *цезальпинии бразильской* в кислых жидкостях становится желтым, а в щелочных – красным. Было показано, что этот экстракт изменяется от бесцветного ( $pH < 3$ ) до желтого ( $pH < 6$ ), затем после ряда смешанных окрасок становится фиолетовым ( $pH > 8$ ) и наконец розовым ( $pH > 11$ ).

Изменение цвета наблюдалось не только у красителей, но и у лекарств, полученных из растительных экстрактов. Так, в книге Вильяма Лэнгхема «Сад здоровья» (1633 г.) можно найти упоминания о множестве лекарств, полученных из растений, к которым во многих случаях добавляли уксус. Лэнгхем и его предшественники не могли не заметить, что при приготовлении лекарств меняется их цвет (хотя этому факту и не придавали значения). В одном месте Лэнгхем все же пишет: «Если бросить цветы *цикория* на муравейник, они вскоре станут красными, как кровь». Способность муравьиной кислоты изменять синюю окраску этих цветков на красную наблюдали и другие авторы.

Эдуард Иорден в книге «Слово о природных банях и минеральных водах», изданной в 1631 г. говорит:

«Существует другой способ осаждения, посредством которого из раствора выпадают в осадок минеральные вещества: этот способ состоит в добавлении некоторого вещества, противоположного по свойствам. Такое вещество бывает двух видов: это или соли (такие, как винный камень, зола мыла, зола водорослей, моча и т. д.), или кислые растворы (такие, как уксус, лимонный сок, серная кислота, сера и т. д.). Я заметил, что соли способствуют появлению синего цвета, а кислые растворы – красного. Например, если взять кусочек ярко-красной ткани и погрузить в раствор винной кислоты (самый крепкий из этого вида), он сразу же станет синим; если снова опустить в серную кислоту, он вновь становится красным». Это описание, по-видимому, является самым ранним прямым указанием на кислотно-основной цветной индикатор.

Известна также работа Томаса Уиллиса «О ферментации» (1659 г.), вот выдержка из этой книги:

«Голубого цвета настой фиалок при добавлении серной кислоты становится пурпурного цвета; если теперь добавите несколько капель нашатырного спирта, пурпурный цвет поменяется на зеленый. При экстрагировании водой древесины *цезальпинии бразильской* получается очень приятный настой, подобный темно-красному вину. Если вы добавите в него немного перегнанного уксуса, жидкость станет светлой, как белое вино, однако несколько капель раствора винной кислоты возвращает ей темный пурпурный цвет. Затем, если перемешать ее с серной кислотой, она становится бледно-желтой, похожей на испанское вино. Если вы добавите соль свинца, которая сделалась раствором вследствие поглощения влаги из воздуха, смесь становится белой, как настоящее молоко».

Фиалки, испанское вино, бразильская цезальпиния, молоко... Нельзя не согласиться, очень аппетитной была тогда эта наука – химия!

## РОБЕРТ БОЙЛЬ

Как уже говорилось, Бойль был первым, кто сообщил ученому миру об индикаторах, и сам он широко их использовал. Роберт Бойль был великолепным экспериментатором и неутомимым наблюдателем, что позволило ему сделать открытия в самых различных областях химии. В частности, исследуя экстракты различных растений, он заметил, что настои фиалок, лакмусового лишайника и др. изменяют свой цвет под действием кислот и щелочей. Уже тогда Бойль назвал эти вещества индикаторами. До настоящего времени для определения кислотности растворов химии используют изобретенную Бойлем индикаторную бумагу.

При исследовании настоя *дубового орешка* в воде Роберт Бойль обнаружил, что с солями железа он образует раствор черного цвета, который может быть использован в качестве чернил. По разработанным им рецептам почти на протяжении века производились высококачественные чернила.

Его многолетние исследования показали, что при воздействии на вещества различными реактивами одни из них давали окрашенные растворы, другие выделяли газы с характерными запахами, третьи образовывали окрашенные осадки. Процессы разложения веществ и идентификацию полученных продуктов с помощью характерных реакций Бойль назвал анализом. Систематизируя многочисленные цветные реакции и реакции осаждения, Роберт Бойль положил начало развитию аналитической химии. Многие из описанных им реакций до сих пор используются в качественном анализе для определения того или иного вещества.

В своей книге «Опыты и рассуждения о цвете», написанной в 1664 г. [8], он приводит в пример древесину *Lignum nephriticum*:

«...в результате опытов, проводимых нами до сих пор, жидкости, которые, вообще, являются сильными кислыми солями, могут разрушать синий цвет экстракта нашей древесины, а те жидкости, содержащие без разбора соли серы (под ними я понимаю мочевые и летучие соли животных веществ, а также щелочные или устойчивые соли, получаемые путем озоления), обладают способностью восстанавливать его».

Особый интерес для нас представляет то, что, по мнению Бойля, флуоресценция впервые наблюдалась в связи с *Lignum nephriticum* [9], и это был наиболее ранний пример явления флуоресценции. Примечательно для нас и то, что первый индикатор, описанный Бойлем, был, по-видимому, флуоресцентным индикатором, а применяться такой вид индикаторов стал только в 1926 г.

В своих опытах Роберт Бойль рассматривает еще один индикатор:

«Взять хороший сок фиалок, добавить каплю на белую бумагу (для того чтобы изменение окраски было более четким, опыт надо проводить с малыми количествами) и на эту жидкость нанести 2–3 капли раствора соляной кислоты или уксуса или какой-либо другой очень кислой жидкости, тогда вы увидите, что сок фиалок сразу станет красным».

Это была первая капельная реакция, описанная за 250 лет до Ф. Файгля, признаваемого сейчас ее первооткрывателем.

Бойль продолжает:

«...и способ, вызывающий такое изменение, не был неизвестен другим лицам, которые наблюдали такое же явление с помощью раствора серной кислоты или с соком лимона, но без всякого основания приписывали этот эффект некоторому специфическому свойству этих двух жидкостей, тогда как (как мы уже показали) любая кислота превращает окраску сока фиалок в красную. Но, принимая во внимание этот опыт, позвольте мне добавить то, что (это я точно знаю) до сих пор не наблюдалось. Когда мы впервые это обнаружили, это показалось странным даже тем, кто интересовался природой цвета, а именно: если вместо соляной кислоты или уксуса капнуть на сок фиалок винной кислотой *per deliquium* или таким же количеством раствора золы и растереть пальцем, то вы увидите, что синий цвет сока станет моментально зеленым;

то же можно сделать и с различными другими жидкостями, о чем мы уже имели случай сообщить вам».

И неожиданно, по ассоциации, приходят на память поэзы Игоря-Северянина:

О, Лилия ликёров, – о, Crème de Violette!  
Я выпил грёз фиалок, фиалковый фиал...  
Я приказал немедля подать кабриолет...  
О, яд мечты фиалок, – о, Crème de Violette!

Бойль считает, что, так как сок из фиалок легче получать, чем из древесины *Lignum nephriticum*, то им можно заменить последний в исследованиях природы преобладающих солей в растворе.

Другой его опыт описан так: «Существует растение, цветы которого обычно называют васильком, более известное пахарям как злаковый сорняк, оттого что он растет среди злаковых. Ботаники называют это растение *василек синий*».

Бойль описывает то, как экстракт этих цветов становится красным в кислом растворе и зеленым в щелочном. Многие другие цветы, указывает он, ведут себя подобно фиалкам и васильку, их экстракты тоже становятся красными от кислот и зелеными от щелочей, включая зрелые ягоды бирючины, и пишет: «Соответственно, я провел опыты с экстрактом цветов гвоздики, прозрачным выдавленным соком из сочных ягод крушины, с красными розами, экстрактом древесины цезальпинии бразильской и различными другими растениями...»

Какой, однако, живописный образ: фиалки и васильки красного цвета!

А вот еще один, правда, менее эстетичный опыт: «Я взял раствор мочи после ферментации и с определенным соотношением меди, внесенной малыми порциями, получил раствор очень приятного синего цвета; и когда я увидел, что цвет такой, который был нужен..., то смог, размешивая с несколькими каплями крепкой серной кислоты, уничтожить темную окраску и сделать раствор подобным обычной воде».

Этот пример неорганического индикатора часто упоминают в монографиях по аналитической химии. И многие другие неорганические индикаторы были предложены Бойлем для специальных видов титрования.

В заключение, нельзя не упомянуть о его изобретении лакмусовой бумаги.

В одном из своих опытов он упоминает «пигмент, хорошо известный в продаже под названием *турнесоль* получаемый из плодов гелиотропа, цветка *Heliotropium Turnesole*», относительно плодов этого растения он пишет:

«...Но эти плоды... дают... сок, который при нанесении на бумагу или материю имеет сначала свежий ярко-зеленый цвет, но он неожиданно изменяется на пурпурный; если материал замочить в воде и отжать, то вода окрасится в ясный винный цвет; существуют такие виды красителя (их обычно называют *турнесоль*) у аптекарей, в бакалейных лавках и в других местах, которые служат для окраски желе или других вещей, кто как хочет».

Немецкий ученый М. Валентини назвал краску, получаемую из плодов названного цветка, *лакмусом*. Этот индикатор, получивший наименование по-английски *litmus*, по-французски *tournesol*, по-немецки *Lackmus*.

Так родилась всем известная лакмусовая бумажка.

Говоря в расширенной ретроспективе, Роберт Бойль сделал из химии науку.

И под конец еще один любопытный пример взаимопереплетения химических и физических занятий физиков и химиков.

Джеймс Уатт, оказывается, серьезно интересовался и химией, в 1784 г. он написал трактат о кислотах и основаниях и указал в нем пользу от добавления лакмуса или «экстракта лепестков ярко-красной розы, голубого ириса, фиалок и других цветов». Он говорил, что бумага, пропитанная экстрактом красных роз, не была прочной и давала неудовлетворительные результаты, когда он пытался использовать ее в некоторых опытах. «Итак, – пишет он, – я был вынужден искать какой-нибудь заменитель из числа немногих произрастающих растений; из них красная капуста (*Brassica rubra*) дает лучшие результаты».

А вы толкуете нам о паровой машине Уатта, первоизобретателем которой, кстати, был отнюдь не Уатт!..

С начала XIX в. сок фиалок отступил постепенно на задний план, и широкое применение получили главным образом лакмус и куркума.

Майкл Фарадей, тоже известный физик, рассматривает индикаторы в своей книге «Химическая практика, руководство для студентов-химиков» в главе «Цветные реакции – нейтрализация». Он обсуждает способность кислот и оснований вызывать «изменение окраски некоторых растительных пигментов» и говорит: «Единственным веществом такого рода, удерживаемым в растворе, является кислый экстракт краснокочанной капусты. – И добавляет: – Использование реактивной бумаги имеет колоссальные преимущества по сравнению с жидкостями; в основном, две бумаги по применению и чувствительности превосходят остальные: это лакмусная и куркумная реактивные бумаги». Последнюю он считает «бумагой, окрашенной в желтый цвет соком из цветов ревеня».

Немецкий ученый Е. Лук в 1877 г. впервые применил *фенолфталеин* (он же всем известное слабительное средство – пурген!) для титрования кислот и оснований и ссылался, между прочим, на несколько более ранних предложений относительно замены лакмуса на *флуоресцеин*.

Появление синтетических индикаторов дало толчок для развития более чувствительных индикаторных систем и получения более точных определений. В качественном анализе до сих пор еще используются некоторые из старых растительных экстрактов, особенно лакмус и куркума. Все еще продолжают поступать предложения по применению в качестве индикаторов растительных экстрактов. За последние годы в журнале «*Chemical Abstracts*» собраны сведения примерно о тридцати различных растительных экстрактах, которые предлагается использовать в качестве

индикаторов. Некоторые из них были известны еще нашим предкам и теперь открыты вновь, как, например, экстракт краснокочанной капусты, предложенный Джеймсом Уаттом, этот экстракт Майкл Фарадей нашел в свое время пригодным для использования в качестве индикатора.

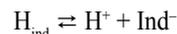
Ну, а теперь от ботаники, физики и поэзии – непосредственно к химии.

## РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Кислотно-основные индикаторы демонстрируют воспринимаемое глазом изменение окраски в некоторой определенной области значений показателя кислотности pH (водородного показателя) или, в более благоприятных случаях, в непосредственной близости к определенному значению pH. Кислотно-основными индикаторами являются, главным образом, органические красители, неорганические вещества, флуоресцентные и хемилюминесцентные соединения. Наиболее важную в практическом отношении группу среди этих индикаторов составляют органические красители.

Вильгельм Оствальд исследовал почти 300 органических и неорганических соединений с целью изучения их поведения в качестве индикаторов pH и выделил среди них органические кислотно-основные индикаторы. Согласно Оствальду, эти индикаторы представляют собой такие слабые кислоты ( $H_{ind}$ ) или основания ( $Ind_{OH}$ ), окраска которых отличается от окраски иона индикатора, образующегося при их диссоциации. Например, метиловый оранжевый индикатор-основание находится в щелочной среде в виде желтых недиссоциированных молекул. Вследствие нейтрализации молекул основания в кислой среде получается полностью диссоциированная соль. Образовавшийся таким путем катион индикатора имеет красную окраску.

Индикаторы-кислоты  $H_{ind}$  диссоциируют в водном растворе следующим образом:



Применение закона действия масс к этой диссоциации дает выражение:

$$K_A = [H^+] \cdot [Ind^-] / [H_{ind}]$$

отсюда  $[H^+] = K_A / [Ind^-] \cdot [H_{ind}]$ .

Логарифмируя, получаем:  $-\lg [H^+] = pH = pK_A + \lg ([Ind^-] \cdot [H_{ind}])$ .

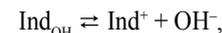
В этом уравнении  $[H_{ind}]$  есть концентрация недиссоциированных молекул индикатора, цвет которых называется «кислой окраской», а  $[Ind^-]$  обозначает концентрацию анионов индикатора, цвет которых называется «щелочной окраской»;  $K_A$  – константа диссоциации индикатора-кислоты, а  $pK_A$  – ее отрицательный логарифм.

Окраска индикатора при данном значении pH определяется отношением концентраций кислотной ( $H_{ind}$ ) и основной ( $Ind^-$ ) форм. Равновесие индикаторной системы смещается при уменьшении pH в сторону преобладания  $H_{ind}$  формы, а увеличение pH способствует образованию анионов индикатора  $Ind^-$ . Следовательно, окраска индикатора зависит от значения pH. Если индикатор диссоциирован примерно на 50%, т.е.  $[H_{ind}] = [Ind^-]$ , то окраска будет переходной. Соответствующее значение pH при 50% ионизации называется «точкой перехода». Значение pH точки перехода индикатора-кислоты численно равно показателю степени константы ионизации индикатора-кислоты:

$$pH = -\lg K_A = pK_{ind}$$

В этом уравнении  $pK_{ind}$  – показатель равновесия индикатора. В случае одноцветных индикаторов, таких как фенолфталеин, тимолфталеин и др., имеющих две близкие по значениям константы диссоциации (соответствующие отщеплению протонов от двух фенольных гидроксильных групп), вводятся значения  $pH_{1/2}$ , которые представляют собой значения pH при изменении интенсивности окраски на 50% в точке перехода индикатора.

Индикаторы-основания характеризуются, подобно индикаторам-кислотам, следующим образом:



и

$$K_B = [Ind^+] \cdot [OH^-] / [Ind_{OH}]$$

В итоге, и в данном случае  $pH = pK_{ind}$ .

Из сказанного следует, что окраска индикатора изменяется в зависимости от концентрации водородных ионов, что находится в согласии с теорией Оствальда. Различие только в том, что  $K_{ind}$  является кажущейся константой диссоциации процесса и ее значение равно произведению реальной константы диссоциации и константы равновесия между кислотной и псевдоформами. Значения  $K_{ind}$ , по определению Оствальда, идентичны константам диссоциации, которые впредь можно использовать для установления относительной силы индикаторов-кислот и индикаторов-оснований.

Согласно Йоханнесу Брэнстеду, индикаторы-кислоты и индикаторы-основания характеризуются равновесием типа:  $Ind_A \rightleftharpoons H^+ + Ind_B$ ,

где  $Ind_B$  – основная форма индикатора, которая способна присоединять протон, а  $Ind_A$  – кислотная форма индикатора, способная отщеплять протон.  $Ind_A$  и  $Ind_B$  обозначают, в общем, молекулу как частицу, несущую заряд.

Индикаторы-основания, содержащие аминогруппы, могут присоединять протоны посредством неподеленной пары электронов атомов азота с образованием катионов красителя, несущих различный заряд в зависимости от значения pH. Кроме того, в сильнощелочной среде аминогруппа может отделить протоны, и тогда образуются анионы красителя, несущие отрицательный заряд. Индикаторы-

кислоты, содержащие гидроксильную группу, освобождают в щелочной среде водород гидроксильных групп с образованием анионов красителя. В сильнокислой среде, однако, индикаторы-кислоты связывают протоны с образованием солей оксония.

Изменение окраски индикатора, вызываемое варьированием pH, можно объяснить явлением мезомерии, или резонанса.

Хромофорные группы – это ненасыщенные группы с двойными связями, имеющие свободно связанные  $\pi$ -электроны. Ауксохромные, т.е. придающие окраску соединению, группы (например, аминогруппа  $\text{NH}_2$ ) обладают неподеленными парами электронов, которые в случае планарных молекул можно считать  $\pi$ -электронами.  $\pi$ -Электроны обеих групп могут между собой взаимодействовать. Такие системы обладают мезомерией, т.е. в зависимости от распределения электронов можно приписать молекуле две структуры или более. Ни одна из этих структур не дает реального распределения электронов, характеризующих молекулу. Это внутримолекулярное равновесие Лайнус Полинг назвал резонансом.

Проявление резонанса приписывается красителям, используемым в качестве индикаторов, в которых две или более ауксохромные группы с неподеленными парами электронов связаны с ненасыщенным углеродным скелетом хромофора таким образом, что двойные связи могут менять места, не вызывая существенного изменения устойчивости молекулы.

При возбуждении молекулы, например, квантами света, фотонами, распределение электронов в основном состоянии изменится. Свободные  $\pi$ -электроны подобной системы могут активироваться довольно легко, т.е. разность энергий основного и возбужденного состояний незначительна. В таком случае уменьшается поглощение света в видимой области спектра, и вещество выглядит окрашенным.

Изменение окраски происходит при изменении числа возможных резонансных схем, если неподеленная пара электронов одной из ауксохромных групп связывается с протоном. Этим объясняется изменение окраски некоторых красителей-индикаторов при изменении значения pH.

Индикаторам можно дать в общих чертах следующее определение: индикаторами являются такие кислоты и основания, в которых происходит значительное изменение в распределении электронов, если молекула отдает или принимает протон. Описанные выше красители являются соединениями именно такого рода. Среди прочего окраска определяется также симметрией молекул.

К примеру, метиловый оранжевый (метилоранж), который является азосоединением, имеет неподеленную пару электронов у атома азота и поэтому присоединяет в кислой среде протон, образуя резонансную систему. Катион индикатора имеет красный цвет. Желтая окраска индикатора в щелочной среде обусловлена образованием соли простого азокрасителя.

## ИНТЕРВАЛ ПЕРЕХОДА ИНДИКАТОРОВ

Как уже указывалось, в точке перехода наблюдается перемена окраски индикатора. Однако в этой точке не происходит резкого изменения окраски, процесс идет постепенно в некоторой области значений pH. Окраска зависит от соотношения концентраций кислотной и основной форм, что определяется концентрацией водородных ионов в растворе. При любой концентрации водородных ионов присутствуют все формы индикатора. Минимальная концентрация каждой из двух форм, при которой можно наблюдать одну окраску в присутствии другой зависит от ряда условий. Здесь имеют значение интенсивность обеих окрасок, освещение, зрительная способность аналитика и т.д. Вообще говоря, два цвета можно различить глазом при их совместном присутствии, если концентрация одной формы индикатора составляет примерно 10% (0,1) от концентрации другой формы. Следовательно, в случае индикаторов-кислот можно обнаружить кислотную форму в смеси с основной, если

$$[\text{H}^+] = K_A \cdot [\text{H}_{\text{ind}}] / [\text{Ind}^-] \approx K_A \cdot 0,1$$

и, наоборот, основную форму можно наблюдать в присутствии кислотной формы, когда

$$[\text{H}^+] \approx K_A \cdot 10.$$

Таким образом, интервал перехода индикаторов-кислот будет при

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{ind}} \pm 1.$$

Естественно, то же выражение относится и к индикаторам-основаниям.

Например, поскольку интервал перехода метилового красного (метилруж) находится в области значений pH 4,4–6,2, изменение окраски индикатора обнаруживается именно в этой области.

Изменение окраски индикатора начинается, вообще, при значениях pH, равных  $(\text{p}K_{\text{ind}} - 1)$ , и практически заканчивается при значении  $(\text{p}K_{\text{ind}} + 1)$ . В этом интервале значений pH индикатор имеет смешанную окраску различных оттенков кислой и щелочной окраски, т.е. интенсивность окраски одноцветного индикатора возрастает постепенно. Фактически интервал перехода многих индикаторов соответствует двум единицам значений pH. Для индикаторов с контрастными окрасками интервал перехода может быть даже меньше. Интервал перехода не будет симметричным относительно значения  $\text{p}K_{\text{ind}}$ , если одна из форм индикатора воспринимается зрением легче другой. Это очень часто наблюдается в случае двухцветных индикаторов. Красный цвет метилового оранжевого и метилового красного в кислой среде намного чувствительнее в присутствии желтого цвета, так как интенсивность красной формы гораздо больше. Растворимость и концентрация одноцветных индикаторов влияют на величину интервала перехода. Например, в случае более растворимого фенолфталеина интервал перехода соответствует pH 8,2–10,0, а для тимолфталеина, который менее растворим,

соответствует рН 9,3–10,5. Интервал перехода п-нитрофенола тоже зависит от концентрации индикатора. Поэтому в таблицах принято давать не значения показателя степени индикатора, а практически установленные и более характерные значения интервалов перехода.

В заключение данного исторического раздела приведем градации окраски некоторых из наиболее популярных в настоящее время индикаторов.



Подчеркнем еще раз: названные цветные реакции протекают в жидкой среде, в основном, в водных растворах кислот, солей и оснований. В записи реакций вещество-растворитель, как правило, не приводится, но всегда подразумевается его присутствие. И это не просто присутствие: растворитель решающим порою образом влияет на механизмы происходящих процессов. Поведение одного и того же вещества в неводной среде совершенно отлично от поведения в водном растворе, вплоть до того, что кислота может вести себя как основание и наоборот.

Вот пример: ну, можно ли вообразить себе кислоту более сильную, чем серная  $H_2SO_4$ ? Но, оказывается, будучи растворенной в однозамещенном фторметане  $CF_3(HSO_3)$ , она проявляет себя как... основание!

С другой стороны, известна теория А. Вернера для ангидрокислот (т.е. безводородных) и ангидрооснований, реакции нейтрализации между которыми протекают, вообще, в отсутствие растворителя:  $SO_3 + Na_2O \rightleftharpoons Na_2SO_4$ , и – никакой воды в продуктах.

В дальнейших главах настоящей монографии речь пойдет о цветных реакциях известных химических индикаторов, закрепленных на поверхности диэлектрика, в отсутствие какого-либо растворителя, цветных реакциях молекул индикаторов с молекулами индицируемых веществ, находящихся в окружающей газовой среде. При этом вещество-индикатор диспергировано до состояния наноразмерных кластеров, вплоть до отдельных изолированных друг от друга молекул. Данная особенность придает, в принципе, черты оригинальности данному исследованию и его результатам.

## § 1.2. Способы диспергирования индикаторных сред вплоть до молекулярного уровня, их специфические свойства

Как это уже отмечалось во Введении, спектрально-оптическое поведение молекул индикаторов, измельченных до высоких степеней дисперсности, проявляет специфические особенности, зачастую разительно отличные от того, что наблюдается у этих же молекул в жидких растворах.

Говоря в общем, наиболее четко особенности поведения твердых веществ, связанные с поверхностью, проявляются у систем, характеризующихся высокой степенью дисперсности – до  $10^5 \text{ см}^{-1}$  и выше. Субмикронные размеры частиц, такого рода материалов обуславливают ситуацию, в которой приповерхностными полями, напряжениями, деформацией, реконструкцией и т.д. оказывается охваченным весь или почти весь объем частицы твердого тела. В этих условиях становится уже неправомерным говорить о модифицировании только некоторых свойств и характеристик твердого тела вблизи поверхности, как это делалось еще совсем недавно, речь здесь должна идти уже об ином фазовом состоянии вещества с иными специфическими проявлениями и характеристиками, требующими как правило синтетического подхода при их экспериментальном и теоретическом изучении [10–16].

Материалы в ультрадисперсном состоянии, вообще, открывают новые перспективы не только в исследовательском, но и в прикладном плане, прежде всего для катализа [15–18]. Для настоящего исследования особо важно то, что высокодисперсным системам присущи высокие значения площади поверхности, контактирующей с окружающей средой, в частности, с газовой.

Мы оставляем за рамками данной работы обширный материал, относящийся к системам с жидкой дисперсионной средой и к свободнодисперсным материалам [19]. Основное внимание здесь будет уделено связнодисперсным системам «газ – твердое тело – адсорбат».

В последние десятилетия во всем мире активно исследовались ультрадисперсные среды, представляющие собой ансамбли частиц с размерами от единиц до сотен нанометров. В этом случае размеры частиц становятся соизмеримыми с характеристическим корреляционным масштабом физического процесса или характеристической длиной процесса переноса (заряда, теплоты, массы и т.д.), в системе при этом начинают проявляться разного рода размерные эффекты. Для частиц размером

10 нм и менее разделение свойств на объемные и поверхностные теряет смысл, ибо, по сути, все структурные единицы принадлежат в этом случае приповерхностной области. Такое положение влечет за собой качественное изменение характера динамических процессов в системе. Что неизбежно проявляется в спектрах. Поведение ансамбля электронов, плазмонов, магнетонов, фононов перестает соответствовать тому, что наблюдалось для соответствующих квазичастиц у поверхности объемного кристалла.

В результате действия сил поверхностного натяжения в частице (кластере) возникает лапласовское давление, вызывающее уменьшение межатомных расстояний: для частиц размером 10 нм – примерно на 0,3 % [12, с. 82]. Кроме того, изменяется динамика кристаллической решетки, возрастает амплитуда колебания атомов. Естественно, эти процессы при определенных условиях влекут за собой изменение структурного типа решетки и смещение температур фазовых переходов. С уменьшением размера частицы энергетически выгодной оказывается фаза с более плотной упаковкой [12,20].

Исследователями [12] установлена стабилизация высокотемпературных фаз в ультрадисперсных металлических частицах, область существования этих фаз смещается к более низким температурам. Дело в том, что внутри малой частицы воспроизводится динамика колебания атомов, свойственная фазовому состоянию данного вещества при более высокой температуре.

Отдельную проблему составляет синтез ультрадисперсных частиц с заданными размерами. Здесь, вообще, имеется два основных пути сегрегационный и агрегационный.

Первый – это, по сути дела, дробление объемного материала (механическое или ультразвуковое) [12,21,с.227–305;22]. Все методы измельчения имеют существенное ограничение по значениям предельно достижимых размеров частиц. Возрастание величины поверхностной энергии при уменьшении размера частиц влечет за собой их реагрегацию. Показано [23,с.336], что частицы размерами менее 10 нм не могут быть получены физическим дроблением даже в случае хрупких материалов. Более мелкие частицы (это применимо только к металлам) могут быть сформированы методом резкого охлаждения распыляемой струи расплава [22].

Практически не имеют ограничений по размерам образуемых частиц агрегационные методы. Кластеры, содержащие от двух до нескольких сотен атомов, и малые частицы, представляющие собой более обширные агрегаты, получаются, в основном, следующим образом [20]:

- испарение вещества в разреженной атмосфере инертного газа;
- конденсация в вакууме сверхзвуковой струи газа, истекающей из сопла;
- ионная бомбардировка поверхности вещества (главным образом, металла);

- химические реакции с выпадением твердой фазы;
- матричный метод (будет специально рассмотрен в следующем разделе).

Все методы, за исключением химических, имеют ограничения по виду материала, из которого синтезируются ультрадисперсные частицы. В ходе же химической реакции могут быть получены как металлы, так и неметаллы более или менее сложного состава.

Например, пиролизом хлорсиланов в окислительной атмосфере получают ультрадисперсный кремнезем, так называемый аэросил. Сгорание некоторых углеводородов в восстановительной атмосфере дает газовую сажу и другие ее разновидности. Металлические катализаторы готовят восстановлением в среде водорода хлоридов, гидроксидов, карбонатов металлов.

Большая группа методов основана на прохождении химических и физических процессов в коллоидных растворах. В частности, золи кремнезема получают из водных растворов кремневой кислоты, обеспечивая необходимые условия (варьированием pH и температуры) для олигомеризации или полимеризации образующихся частиц в зависимости от требуемого размера [24,с.289–326].

Далее, разделение фаз в ликвирующем стекле может приводить к созданию в объеме силикатного стекла системы ультрадисперсных частиц, отличающихся по составу от окружения, в следующем разделе это будет рассмотрено подробно.

Ультрадисперсные системы с высокой удельной поверхностью представляют собой весьма удобный объект экспериментальных исследований в физике и химии поверхности. Структуру малых, частиц и их агрегатов изучают электронно-микроскопическими и рентгеновскими дифракционными методами, методами фотоэлектронной микроскопии (Оже и рентгеновской), ядерного магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса и др. [20]. Одним из самых информативных методов изучения поверхности ультрадисперсных частиц, состояния адсорбата и сорбционных процессов является ИК-спектроскопия поглощения. Применение ее отражено в уже упоминавшихся работах [24–30]. Среди самых ранних монографий по этому вопросу отметим дополнительно [31,32], где собран обширный материал по ИК спектрам высокодисперсного кремнезема, даны отнесения наблюдаемых полос поглощения поверхности: гидратированной, дегидратированной, покрытой адсорбатом. Эти монографии не потеряли своего научного значения до настоящего времени, хотя в последние годы, продолжали появляться серьезные публикации по этому вопросу [21,с.171–220;33–37], включая исследования, выполненные самыми современными методами получения и обработки спектральной информации, в частности, с применением метода комбинационного рассеяния света и Фурье-преобразования спектров [36,37].



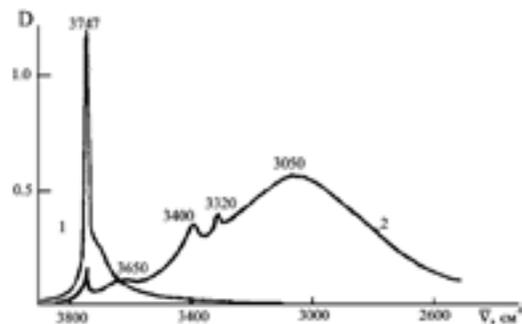


Рис.3. Спектры поглощения дегидратированного каолина до адсорбции аммиака (1) и после нее (2) [32].

Спирты, физически адсорбируясь на развитой поверхности кремнезема, смещают линию изолированных ОН групп примерно на  $330\text{ см}^{-1}$  [42, разд. 4.1 и 4.2]. Отмечается, что интерпретация возникающих дополнительных полос затруднена из-за влияния межмолекулярной водородной связи в спиртах. В монографии [26, с.133] указывается, в частности, на процесс метоксилирования поверхности, сопровождающий адсорбцию метанола. При этом отмечалось уменьшение интенсивности линии  $3750\text{ см}^{-1}$  и появление полос валентных колебаний связи С–Н в метильных группах, закрепленных на поверхности через атомы кислорода ( $2965$  и  $2862\text{ см}^{-1}$ ).

При адсорбции молекулы монооксида углерода, обладающей слабой электронодонорной способностью, в спектре появляется дублет  $2130$  и  $2150\text{ см}^{-1}$ , линия изолированных ОН групп  $3750\text{ см}^{-1}$  поверхности смещается и уширяется, а полоса  $3650\text{ см}^{-1}$  усиливается [32, разд. 4.2]. В том же источнике сообщается, что диоксид углерода дает слабую полосу при  $2345\text{ см}^{-1}$ , быстро удаляемую при откачке.

Таким образом, гидроксильированная поверхность ультрадисперсного кремнезема в условиях дегидратации проявляет высокую спектрохимическую активность по отношению к газовым молекулам самой различной природы. Во многих работах можно выявить качественную корреляцию между парциальным давлением пара или газа в смеси и интенсивностью (сдвигом) той или иной полосы в спектре поглощения образца. Однако с практической, эксплуатационной и технологической точки зрения, системы типа аэросила представляются недостаточно пригодными для целей газовой индикации, поставленных в данной работе.

Среди возможных способов достижения высокой степени дисперсности вещества одним из наиболее эффективных, как отмечено в предыдущем разделе, является метод создания кластеров и малых частиц в объеме твердотельной матрицы.

Метод матричной изоляции известен в исследовательской практике достаточно давно, появились и обобщающие монографии по этому вопросу [43,44]. Этот метод позволяет стабилизировать молекулы и частицы, в обычном состоянии нестабильные, а также синтезировать многие из них посредством реакций, при этом могут быть получены как мономерные, так и олигомерные системы.

В качестве материала матрицы используются инертные газы и газы, приближающиеся к ним по физическим свойствам (азот, монооксид, диоксид и тетрахлорид углерода, метан, кислород и др.), при температурах, составляющих одну треть и ниже от температуры замерзания газа-носителя.

В технике матричной изоляции находят применение следующие процессы:

- а) замораживания вместе с газом предварительно синтезированных частиц (обычно путем вакуумного испарения);
- б) генерации интересных частиц, непосредственно в замороженной матрице.

Варьированием температуры достигают необходимой жесткости матрицы, чтобы могла осуществляться диффузия и агрегация частиц внутри нее. Таким образом, в матрице могут быть сформированы оксиды и галогениды металлов (в том числе оксиды кремния, алюминия, фториды кальция, лития и др.) с различной степенью агрегации – от димерных до олигомерных ансамблей.

Среди прочих соединений особо отметим генерирование непосредственно в матрице (в данном случае это монооксид углерода) таких соединений, как карбонилы никеля и других переходных металлов [43, с.158]. В этой работе указывается, что тяжелые металлы, в частности палладий, простых стабильных карбонилы в матрице не образуют.

Метод матричной изоляции позволяет снизить до пренебрежимо малого уровня межмолекулярные взаимодействия и изучать молекулы и частицы, в том числе короткоживущие, без осложнений, неизбежных при других способах. Основным экспериментальным методом здесь является спектроскопия в широком диапазоне – от УФ до ИК. В упомянутых работах [43,44] и приведенных в них ссылках представлены уточненные молекулярно-спектроскопические данные по целому ряду полученных в матрицах соединений.

В качестве дисперсионной среды могут служить не только инертные кристаллы, но и полимеры [45]. Известны способы получения окрашенных полимеров, когда в исходную среду соответствующего мономера вводятся частицы красящего вещества либо в ионной (молекулярной) форме из раствора, либо в виде порошка. В ходе последующей полимеризации с красителем происходят преобразования, сопровождаемые агрегацией или сегрегацией введенных частиц.

Определенные возможности в этом направлении открывает применение стеклообразных матриц. Некоторые стекла, представляющие собой метастабильные системы, способны при определенном внешнем воздействии выделять в объеме аморфного материала кластеры и зародыши новой кристаллической фазы. Так, под действием УФ или рентгеновского излучения внутри фоточувствительного стекла возникают металлические кластеры (золота, серебра и др.) [20,46]. Отжиг стекла в течение семи суток при 550 °С приводит к росту частиц до размера 10 нм.

Мелкодисперсные частицы новой фазы могут быть синтезированы в объеме стекла, способного в определенных условиях (концентрация и температура) к метастабильной ликвации [47–49].

Расплавы целого ряда веществ, к которым среди прочих относятся стеклообразующие силикаты и бораты щелочных металлов, способны к спонтанному разделению на две фазы. Этот процесс называется ликвацией, термодинамически он обусловлен появлением двух минимумов на концентрационных зависимостях энергии Гиббса (рис.4,а) и куполообразной, бинадальной кривой (рис.4,б). Система, описываемая состояниями внутри купола, образует две несмешивающиеся жидкие фазы.

Выше температуры ликвации (рис.4,б) расплав с концентрацией  $C_1$  однороден, равновесие здесь является монотектическим, ниже  $T_1$  располагается метастабильная область несмешиваемости. Наличие или отсутствие ликвационных областей определяется составом и температурой охлаждаемой жидкости. Структура образуемых ликвационных областей определяется объемным соотношением каждой из несмешиваемых фаз. Взаимопроникающие сетки из двух жидкостей образуются, в частности, когда их объемные доли примерно одинаковы, причем при более низких температурах расслаивания ликвационные области имеют меньшие размеры. Оптические характеристики ликвировавших стекол определяются рассеянием на границах раздела несмешиваемых фаз и соотношением размеров областей и длин волн используемого света.

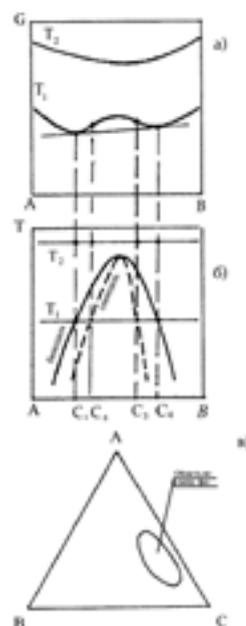


Рис.4. Зависимость свободной энергии Гиббса от состава (а) и диаграммы состояния для двойной (б) и тройной (в) систем с несмешиваемыми фазами (температура  $T_2 > T_1$ ) [49].

Для щелочносиликатных систем одна из ликвационных фаз является высококремнеземной, другая – высокощелочной. Первая образует каркасную структуру, вторая – слоистую или же иную, более сложную. Эти две фазы существенно различаются по своим свойствам и характеристикам, в частности, по растворимости. Это последнее обстоятельство открывает чрезвычайно важные возможности в интересующем нас направлении.

Обработкой ликвировавшего стекла в растворах кислот удается извлечь более растворимую щелочную фазу, оставив практически неизменной высококремнеземную. Если система образует, как говорилось выше, взаимопроникающие сетки, то после удаления высокощелочной фазы (после выщелачивания) кремнеземный каркас оказывается пронизан сквозной системой сообщающихся пор или каналов. Подбирая соответствующие составы и условия термообработки, удается получить объемно-пористые стекла с размерами пустот много меньшими, чем длины волн видимого света, так что образец остается оптически прозрачным. При таких размерах, пор результирующая удельная поверхность образца достигает значений 100 м<sup>2</sup>/г и более.

Первоначально такой прием применялся для получения высококремнеземных монолитных стекол: после выщелачивания образцы нагревались до температур 1000 °С и выше, при которых пористое стекло коллапсирует из-за так называемого "схлопывания" пор. В дальнейшем, однако, стали использовать и стекла с порами. Приоритет в разработке технологии такого стекла, получившего название Vycor [50] принадлежит специалистам фирмы Corning Glass (США). История вопроса и обзор свойств и характеристик, содержатся в статье двух авторов указанного изобретения [51].

В 50–60-х годах прошлого века пористые силикатные системы активно изучались в России и за рубежом (см., например, [49,52–57]). Разумеется, список публикаций, посвященных пористым силикатным стеклам, много обширнее, более или менее подробные обзоры помещены в статьях и монографиях последующих лет [24,42,46,52–64].

Разумеется, описанный метод не единственный для получения нано- и мезопористых силикатных систем, просто он представляется наиболее оптимальным с точки зрения поставленных перед началом данной работы задач. Для полноты обзора отметим, еще золь-гельный метод [24,г.1], в котором создаются условия для агрегации частиц кремнезема, осаждаемых из раствора кремневой кислоты, с последующим формированием полимерных цепочек и сеток. После удаления растворителя термообработкой получается пористое тело, где поры могут занимать до 60% от объема образца и выше. В последние годы найдены технологические способы изготовления таких образцы не в виде порошков, как обычно, а в виде механически прочных образований, из которых можно формировать пластины, стержни и т.д.

Упомянутый выше синтез микрочастиц аэросила пиролизом силанов в окислительной атмосфере может, очевидно, служить методом создания пористой структуры – за счет пустот между соприкасающимися частицами кремнезема.

Известны, помимо этого, способы достижения той же цели гидролизом тетрахлорсилана или некоторых кремнийорганических соединений с последующей полимеризацией частиц кремнезема [24, с.244–246].

Как это имеет место для стекла вообще, на свойства и характеристики поверхности пористых материалов оказывает влияние не столько химический состав каркаса и примеси в нем (разумеется, до определенных пределов), сколько способ приготовления и предшествующая химическая и термическая обработка, причем в значительно большей степени из-за высокой развитости поверхности.

Для охарактеризования рассматриваемых систем с геометрической точки зрения, общепринятой до недавнего времени считалась классификация пор по размерам, предложенная М. М. Дубининым: микропорами считаются те, что имеют размеры менее 2 нм, более 20 нм – это макропоры. Поры с размерами внутри этого интервала называли мезопорами [50,51,58,64,65]. При всей своей условности, такое разделение оправдано различием в адсорбционном поведении указанных классов пористых систем. Вместе с тем, в условиях интенсивного в последние годы развития нанотехнологий следовало бы уточнить терминологию: так или иначе до размеров 2-5 нм поры более логично причислять к нанопорам, начиная с 0,5 мкм (500 нм) – к микропорам, а в промежутке – к мезопорам. Это наше предложение.

Нанопористые тела (к ним относятся цеолиты и некоторые типы силикагелей) могут удерживать сорбат лишь в виде отдельных молекул или кластеров из немногих молекул – эти системы, в отличие от мезопористых, не поддаются капиллярным методам исследования. С другой стороны, в случае микропористых тел адсорбционные методы вообще теряют свою чувствительность и информативность.

Классификация, кроме сказанного выше, может быть проведена также по специфике механизма диффузии газа в пористую среду. Критерием здесь является соотношение размера пор и длины свободного пробега молекул. Так, в нормальных условиях для большинства газов длина свободного пробега молекул много больше размера нанопор – здесь воспроизводится кнудсеновский режим диффузии. В микропорах соотношение обратное, и мы имеем дело с чисто молекулярным режимом диффузии. Модели и математическое описание процессов в этих двух крайних случаях совершенно различны [66, с.141–144]. В этой же работе отмечается, что для переходного режима, имеющего место в мезопорах, строгая теория и математическое описание массопереноса практически не разработаны [66, с.144].

Очевидно, что весьма важным для процесса диффузии является, помимо указанного, также и соотношение размеров пор и сечения столкновения сорбируемых молекул, их дипольный момент и поляризуемость [58].

Существенный влияющий фактор в рассматриваемых процессах представляет собою форма пустот в пористых системах. У аэросилов и подобных материалов форма пустот инверсно повторяет форму образуемых в ходе синтеза частиц, как правило, выпуклую. В случае же ликвидировавшихся стекол условия формирования несмешиваемых фаз равноценны, и стенки пор могут быть и выпуклыми сфероидными, и цилиндрическими, и щелеподобными. Значительно большее разнообразие по сравнению с аэросилами представляют типы распределения пор по размерам в объеме лидировавшего выщелоченного стекла.

Весьма специфично сорбционное поведение пористого стекла, связанное с особенностями формирования поверхности кремнезема в ходе процесса кислотного вытравливания высокощелочной фазы. Удаление одного из взаимосвязанных компонентов системы влечет за собой обрыв существовавших до того связей, регибридизацию электронных орбиталей на поверхности сохраняющегося кремнекислородного каркаса, реконструкцию поверхности и реконструкцию каркаса. Установлено [67], что после вакуумно-термической обработки пористого стекла у поверхности развиваются поля напряженностью до  $10^7$  В/м.

Мезопористое стекло приобретает вследствие этого чрезвычайно высокую сорбционную активность. Поверхность активно гидроксيليруется и гидратируется, причем процессы эти протекают весьма специфически [52,56,58,61,63,64].

Рассмотрим некоторые сорбционные характеристики пористых тел.

На рис.5 представлены изотермы адсорбции для пористых тел. Характерной их особенностью является появление петель гистерезиса. Общепринято объяснение возникновения гистерезиса различной формой менисков при адсорбции и десорбции и, следовательно, различными давлениями пара над поверхностью [58,65]. Действительно, это объяснение довольно наглядно, но едва ли оно адекватно. Ведь сорбат, особенно в нано- и мезопористых системах, нельзя рассматривать как жидкость: когда вся система составлена из десятка или пусть даже сотни молекул, поведение ее определяется специфическими кооперативными эффектами, не сводимыми к известным для обычной жидкости и не описываемыми соответствующими формулами. Поэтому жидкостная теория адсорбции Поляни [65] не может быть принята без оговорок.

Тем не менее, расчеты по известному уравнению Кельвина

$$\ln(P/P_0) = (-2V\gamma \cos \phi) / rRT \quad (1)$$

позволяют получать более или менее согласующиеся с независимыми измерениями и расчетами распределения пор по размерам  $r$ .

К настоящему времени разработано несколько достаточно надежных методов определения удельной поверхности пористых тел по их изотермам адсорбции. Подробное описание и оценка этих методов приведены в работе [58].

Вид изотермы и форма петли гистерезиса соотносятся с предполагаемой формой нано- и мезопор. Так, большинство исследователей сходятся в том, что изотерма IV типа описывает «бутылкообразные» поры, а V типа – цилиндрические. Однако судить о форме пор априорно можно лишь с определенной долей вероятности. Эмпирическим критерием в ряде случаев

$$\text{может служить соотношение } \frac{P_{\text{дес}}}{P_0} = \left( \frac{P_{\text{дес}}}{P_0} \right)^2. \quad (2)$$

Если оно выполняется, то мы имеем дело с цилиндрическими сообщающимися каналоподобными порами. К построению моделей необходимо подходить с осторожностью, имея в виду хотя бы тот факт, что параметры и самый вид изотермы адсорбции одного и того же сорбента могут изменяться при варьировании вида сорбируемых молекул, а также предыстории образца. В свою очередь, сорбируясь, молекулы газов (паров) меняют свое энергетическое состояние, частоты и длины связей, дипольный момент и т.д. Поэтому эмпирические, экспериментальные методы остаются до настоящего времени единственно оправданными.

Процессы сорбции молекул различных газов на поверхности пористых стекол изучались многими исследователями. В этом направлении накоплен большой экспериментальный материал, полученный, главным образом, спектроскопическими измерениями в ИК области [24,26,31,32,68–70].

Объектом исследований служило либо стекло под фирменным наименованием Vucog (главным образом, в зарубежных работах), либо примерно соответствующий ему по составу и технологии, продукт выщелачивания ликвировавшего натриевоборосиликатного стекла [49] (в работах отечественных исследователей).

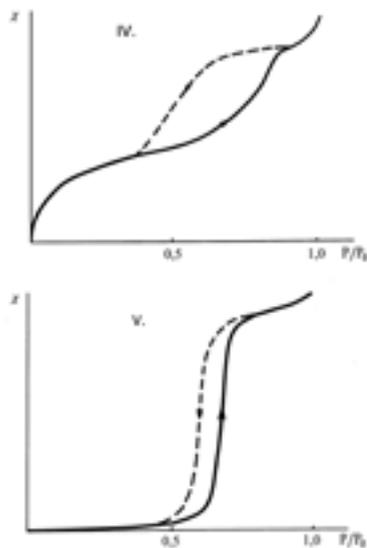


Рис. 5. Изотермы адсорбции IV и V типов для пористых тел [65].

Пористое стекло, синтезируемое по данной технологии, отличается по составу от аэросила присутствием остаточной примеси, прежде всего бора. Дело в том, что натриевооборотная фаза в соотношении примерно 1:3 в исходном ликвировавшем стекле, как понятно, полностью удалена быть не может. Составляя по массе примерно 25% от всего образца, боратный компонент имеет тенденцию к локализации по границам зерен, т.е. там, где в последующем формируется поверхность пор. Следует иметь в виду, кроме того, что растворимость в воде борной кислоты и ее солей весьма невысока.

Таким образом, поверхность кремнекислородного каркаса пористого стекла оказывается в значительной степени модифицирована бором, точнее, группами В–ОН [31, с. 105–107].

В спектре стекла Vucog 7930, как сообщено там же, наблюдалась несильная узкая полоса при  $3700 \text{ см}^{-1}$ , относимая к валентным колебаниям В–ОН групп поверхности. На эту же полосу при  $3703 \text{ см}^{-1}$  указывают и авторы монографии [32, гл. IV].

Атомы бора играют важную роль в сорбционных процессах, протекающих на поверхности пористого стекла. Ранее было установлено [71], что на непористой поверхности кремнезема примесные атомы алюминия и бора заметного влияния на адсорбционные процессы не оказывают, оставляя главную роль структуре и топологии Si–O фрагментов поверхности, несущих на себе ОН группы.

В противоположность этому, для пористых стекол установлено [31, 32 и др.], что именно атомы бора выступают в качестве сильных апротонных электронноакцепторных центров специфической адсорбции. Диссоциативная адсорбция молекул воды происходит в первую очередь на атомах бора с образованием В–ОН групп, играющих роль кислотных центров льюисовского типа. Полоса  $3600 \text{ см}^{-1}$  в ИК спектре пористого стекла принадлежит, как принято считать, молекулам воды, взаимодействующим с поверхностными борсодержащими группами [31, с. 209].

На рис. 6 представлены спектры пористого стекла из работы [32] при различных степенях гидратации поверхности. К сожалению, полоса В–ОН групп здесь маскируется поглощением молекул воды. В целом же, как видно из сопоставления рис. 1 и 6, спектры пористого стекла повторяют спектры аэросила; имеются, однако, и определенные различия.

Пористое стекло показывает, как правило, менее четкую, чем у аэросила, линию изолированных ОН групп ( $3749 \text{ см}^{-1}$ ). Имеет место лишь незначительное относительное смещение этой линии. Более выраженные различия наблюдаются при сопоставлении спектрального положения полосы попарно взаимодействующих ОН-групп: у аэросила это  $3600 \text{ см}^{-1}$ , а у пористого стекла –  $3665 \text{ см}^{-1}$ . Видимо, в пористых стеклах, как и в силикагелях, преобладают скорее внутриглобулярные ОН группы, связанные

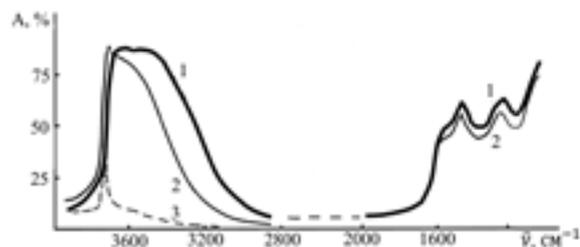


Рис.6. Спектры поглощения образцов пористого стекла, термообработанных при +100°C (1), +300°C (2), +400°C (3) [32].

друг с другом, а не группы, расположенные на поверхности частиц, как у аэросила [26,с.113–114]. Широкая полоса при 3400–3450 см<sup>-1</sup> присутствует у всех кремнеземов, если влажность атмосферы достаточно высока, она полностью исчезает после вакуумно-термической обработки образца, что дает основание приписывать ее невозмущенным колебаниям в молекулах воды, сорбированных на ОН группах поверхности [24,26,31,32,68].

Процессы гидратации существенно усложняются для образцов, предварительно обработанных при высоких температурах, т.е. при их регидратации [26,с.123–125]. Доказано, что дегидратация поверхности пористого стекла при температурах выше 400 °С происходит, в основном, за счет попарно взаимодействующих ОН групп, образующих при реакции между собой молекулы воды, удаляемые затем термообработкой. Соседние Si–O группы замыкаются в силоксановые мостики, поверхность реконструируется и уже не поддается последующей регидратации в мягких условиях. Поэтому в спектрах в этом случае наблюдаются необратимые изменения.

Представляет интерес изучение реакции поверхности пористого стекла с молекулами аммиака, часто используемыми как молекулярный зонд.

Из рис.7,а, видно, что аммиак устраняет линию 3749 см<sup>-1</sup>, подтверждая тем самым взаимодействие молекул аммиака прежде всего с изолированными ОН группами. Помимо сказанного, аммиак дает легко удаляемые при откачке полосы (3320 и 3400 см<sup>-1</sup>), относимые к симметричным и антисимметричным колебаниям N–H групп адсорбированных молекул. Наблюдается также общее возрастание оптической плотности.

Работами ряда исследователей [26,31,32,61,68–70] удалось прояснить механизмы сорбции на поверхности термообработанного пористого стекла и состав центров адсорбции. В статье [61] указывается на два типа адсорбированных частиц: молекулы NH<sub>3</sub> и ионы NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, координационно связанные с поверхностью. Причем молекулы сорбируются на льюисовских,

а ионы – на бренstedовских центрах. По интенсивностям соответствующих полос в ИК спектре установлено соотношение концентрации этих центров на поверхности пористого стекла – 4:1.

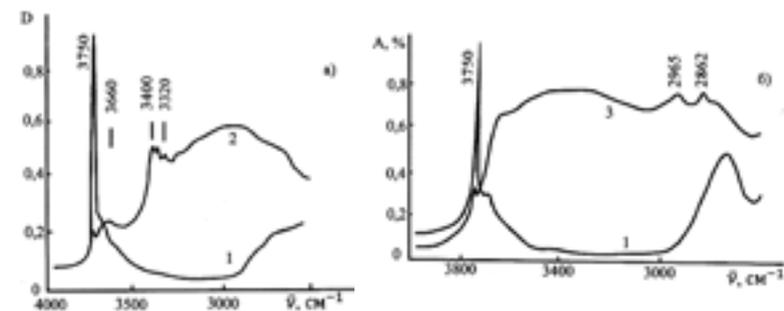


Рис.7. Спектры поглощения пористого стекла типа Усор после вакуумно-термической обработки (1), а затем в парах аммиака (2) и метанола (3) [26].

При дегидратации число льюисовских центров возрастало. Обнаружено, кроме того, еще несколько полос: 3341 и 3280 см<sup>-1</sup>, связываемых с валентными N–H колебаниями в молекуле и 3230 и 3195 см<sup>-1</sup> с колебаниями в ионе.

Интересно отметить, что в практически важном случае совместной адсорбции паров аммиака и воды усиливаются полосы, относимые к колебаниям в ионе аммония. Эти спектральные изменения оказались полностью обратимыми при удалении паров воды из атмосферы.

При повышенных температурах, с другой стороны, обнаруживалось образование поверхностных амидов, в которых атомы азота оказывались связанными непосредственно с атомами кремния или бора каркаса стекла [31,с.109].

Большинство исследователей [26,31,32,61,68–70] согласны в том, что льюисовские центры адсорбции образуются, в основном, атомами бора, а бренstedовские – протонируемыми Si–ОН группами на поверхности. При этом центры различных типов находятся в некотором равновесии между собой; их соотношение меняется в зависимости от условий вакуумной и термической обработки и от состава примесей.

Подобное только что рассмотренному взаимодействие с поверхностными ОН группами демонстрируют и молекулы простейшего из спиртов – метанола, как это видно на рис.7,б. Адсорбция метанола сопровождается частичным замещением (особенно при повышенных температурах) сорбционно-активных гидроксигрупп на метоксильные, что способствует пассивации поверхности. Физически адсорбированные

на ОН группах молекулы метанола проявляют себя полосами валентных колебаний С–Н связей в метильных группах ( $2965$  и  $2862$   $\text{см}^{-1}$ ) [26,с.133]. Адсорбция метанола также повышает общее поглощение пористого стекла, видимо, из-за дополнительного протонирования поверхности образца за счет диссоциативной адсорбции молекул метанола. Отмечена полная обратимость спектральных изменений.

Спектры обращались полностью и в случае работы с другими спиртами, а также с ацетоном. В монографии [31,с.118] высказывается предположение, что по причине экранирования ОН группами, принадлежащими поверхности, атомов кремния и бора, молекулы более крупные, чем у аммиака, неспособны из-за стерических ограничений реагировать непосредственно с атомами поверхности и формировать более стабильные сорбционные комплексы.

Химия поверхности кремнезема, включая поверхность мезопористого стекла, и ее спектроскопическое поведение представлялись достаточно полно изученными к середине 70-х годов XX века, и интерес к этим проблемам постепенно снижался.

Новый импульс дальнейшему развитию исследований в этом направлении был дан после ряда публикаций, появившихся почти одновременно в начале восьмидесятых годов, посвященных исследованиям и прикладным разработкам пористых оксидных катализаторов с нанесенным металлическим слоем и пористых силикатных систем с модифицированной поверхностью [67,72–82]. Для рассматриваемой нами проблематики наибольшее значение имеют работы [74,75,77–79], а также более поздние [80–89], в которых показано, что закрепленные (иммобилизованные) на поверхности пористого стекла ионы и соединения (органические и неорганические), во-первых, существенно модифицируют свойства такого стекла, а во-вторых, сами приобретают черты, несвойственные исходным веществам.

Само по себе модифицирование поверхности пористых тел с целью получения того или иного эффекта используется уже давно: общеизвестна, например, обработка силикагелей-осушителей в растворах солей кобальта(II) для цветовой индикации влажности в осушаемом сосуде [83]. Вообще, закрепление катионов металлов, а также неорганических и органических групп на поверхности кремнезема с целью достижения специфической чувствительности к тому или иному виду адсорбата описано в монографии [24,с.799–803]. Основной путь подобного закрепления – это ионный обмен между раствором и протонами поверхностных ОН групп.

Там же [24,с.827] указано на применение силикагелей как носителей закрепленных органических красителей – фталоцианина меди и флуоресцирующего родамина. Такого рода гетерогенные системы нашли достаточно разнообразные практические применения. Однако изучению их оптических свойств и проявлений, а также использованию в оптических

устройствах (в частности, в сенсорах) препятствовала несвязность частиц силикагеля (образцы представляют собой порошок).

Значительно более перспективными, как с исследовательской, так и с прикладной точки зрения, оказались пористые, главным образом, мезопористые стекла. Именно в порах с размерами 2–20 нм сорбат при достаточной концентрации находится в состоянии, близком к критическому зародышу, когда свойства материала особенно чувствительны к действию приповерхностных полей. Кроме того, мезопористые стекла могут быть изготовлены в виде удобных для исследовательских и прикладных задач блоков, пластин, стержней и т.д., обладающих высоким оптическим пропусканием в видимой области спектра и в отдельных участках ИК спектра.

В работах проф. И. К. Мешковского с сотрудниками были, в частности, исследованы важные черты взаимодействия адсорбируемых органических и неорганических молекул и частиц с поверхностью нанопористого стекла [67,75,77–80,82,84]. В ходе исследований эффективно применялись оптические методы: измерение спектральных характеристик пористых матриц и диспергированных в их объеме красителей по поглощению, флуоресценции, комбинационному рассеянию света, поляризации. Показано, что при взаимодействии адсорбата с поверхностью реализуются две–три возможные ориентации молекул по отношению к поверхности, причем переход от одной к другой ориентации имеет активационный характер. Обнаружены специфические черты безызлучательного переноса энергии возбуждения молекул красителя в пористом стекле, проявляющиеся в аномальных концентрационных зависимостях ряда характеристик флуоресценции. Эти аномалии предложено объяснять образованием одномерных нитевидных структур, составленных из молекул красителя в порах стекла (фрактальная размерность 1,2). Независимыми экспериментами, однако, такие структуры не изучались, так что данное предположение требовало дальнейшего подтверждения и детализации. Требовали выяснения причины такого резкого изменения характера распределения частиц в пористом стекле, имеющем, как это будет определено в гл. 4 настоящей работы, фрактальную размерность  $D = 2,2$ .

Группой английских и канадских исследователей [81,82] обнаружено сильное смещение фундаментальной полосы ( $2076$   $\text{см}^{-1}$ ) колебаний в цианидных комплексах калия, натрия и меди после их адсорбции на поверхности силикагеля и сажи. Предложены структурные модели поверхностных комплексов. Обнаружены кристаллиты в порах глинозема размером 4 нм при высоких концентрациях реагента.

Широко изучались оптические свойства пористых стекол в связи с технологией их обработки [85,86]. Сообщалось, в частности, что

мезопористое стекло, полученное из заготовки с соотношением компонентов в щелочно-боратной фазе 1:3, показывало коротковолновый край поглощения при 300 нм и закономерное рэлеевское рассеяние в видимой области, осложненное, однако, межчастичной интерференцией [86].

Исследовались специфические особенности, в том числе неоднородности структуры, мезопористых стекол [87,88], изучались кинетические зависимости, механизмы процессов выщелачивания и формирования пористой структуры [89–91].

Появилось большое число публикаций, в которых сообщалось об особых свойствах и разнообразных применениях пористых стекол с модифицированной поверхностью или с наполнителем. Среди них укажем фотохромные системы, активированные хлоридом серебра [92], флуоресцентные системы на основе красителей [92], лазерные элементы с родамином 6Ж [84], полимерные системы на основе пористого стекла [93]. К этому же периоду времени относятся и работы по созданию микропористых газочувствительных элементов, проводимые как в России (см. итоговую статью [94] и ссылки в ней), так и за рубежом [95,96].

При рассмотрении этих публикаций, следует иметь в виду, что они появились позднее представленных в монографии исследований, так что последние имеют во многом приоритетный характер.

### **§ 1.3. Предпосылки создания ультрадисперсных цветоиндикаторных композиций на основе мезопористых матриц**

Анализ литературных данных доказывает, что к началу обсуждаемых в настоящей монографии исследований имелись некоторые наработки, на основании которых могли быть найдены пути решения поставленных здесь задач. Назовем наиболее важные из таких предпосылок, в некоторых случаях повторив уже сказанное.

Имелась достаточно широкая номенклатура сорбентов с различной активностью и с удельной поверхностью, варьирующей в широких пределах вплоть до самых высоких (сотни м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>). Были детально исследованы как геометрические параметры поверхности сорбентов, так и физико-химические их характеристики, позволяющие оценивать и предсказывать сорбционные свойства поверхности по отношению к адсорбату того или иного вида, включая интересующие на пары (воды, аммиака, спиртов некоторых растворителей) и газы (оксиды углерода, азота и др.).

Для высокоразвитой поверхности кремнезема изучены состав и структура силанольного и гидратного покрова поверхности, а также природа кислотных центров адсорбции двух типов (льюисовского и бренстедовского). Доказана высокая информативность спектральных, главным образом инфракрасных методов исследования поверхностных явлений. Прослежено смещение и изменение интенсивности линий и полос поглощения различных молекул в результате их адсорбции на поверхности сорбентов.

Само по себе уже эти спектральные изменения могут, в принципе, служить целям индикации наличия или отсутствия соответствующих молекул в окружающей среде. Сорбент играет здесь роль элемента конденсации разреженных молекул газа в небольшом объеме.

Практически же использовать характеристические линии и полосы в качестве аналитических невозможно из-за малой интенсивности, а также по причине отсутствия необходимых технических средств обработки малых сигналов в средней ИК области (узкополосных источников и приемников излучения, линз и т.д.).

Весьма перспективным представляется использование (в качестве сорбента и носителя активатора) пористого продукта кислотной обработки ликвидированного натриевоборосиликатного стекла. Получаемое в виде пластин, блоков, стержней пористое стекло может, в принципе, использоваться как основа оптического газочувствительного сенсора или анализатора.

Ряд предшествующих работ был посвящен исследованиям и некоторым практическим приложениям сорбентов с нанесенными на поверхность органическими и неорганическими молекулами, ионами, комплексами. Проанализированы некоторые, в том числе оптические, свойства подобных систем. Показано (в применении к анализаторам), что протекание химической реакции на модифицированной поверхности имеет специфический характер и имеются возможности направлено управлять этими реакциями, подбирая селективно действующие модификаторы.

С другой стороны, в аналитической химии давно известны методы определения кислотности среды, а также определения концентрации тех или иных ионов в растворе с применением цветных индикаторов – это методы так называемого титрования [7]. Хорошо изучены, в частности, механизмы цветоизменения кислотно-основных индикаторов в ходе протолитических процессов в растворах. Анализ газовой среды с помощью таких методик неизбежно включает в себя процедуру растворения газа в растворе индикатора, что существенно ограничивает возможности метода. Известны, впрочем, примеры самопроизвольного растворения газов (в частности, углекислого) в растворе индикатора (фенолфталеина), что сопровождается изменением окраски (обесцвечиванием) раствора [7, т.1, с.103].

Достаточно близко по принципу действия к интересующим нас системам адсорбционные индикаторы [7, т.2, с.5–43]: в растворе индикатора создаются условия для выпадения осадка в присутствии одного из ионов, чаще всего серебра. Цветоизменение красителя на поверхности осадка происходит при иных значениях pH, чем в обычных растворах того же красителя. Одна из теорий адсорбционных индикаторов исходит из Льюисовской концепции кислот и оснований.

Имеются также окислительно–восстановительные индикаторы поверхностного типа.

Для индикации может использоваться изменение не только цвета, но и характеристик флуоресценции некоторых поверхностных красителей (родамина 6Ж, трипафлавина, умбеллиферона и др.) при изменении кислотности среды. Отметим, что все эти реакции протекают в растворе и для газовой индикации практически неприменимы.

Значительный интерес представляют металлохромные индикаторы, используемые в комплексонометрическом титровании [7, т.1, с.289–494]. Здесь решается, в сущности, задача, обратная нашей, а именно: проводится титриметрическое определение ионов металла, образующего окрашенные комплексы с лигандами, присутствующими в растворе индикатора. Тот же процесс, сопровождаемый цветоизменением, может быть, в принципе, использован и для титрования лиганда ионом металла, ион металла при этом виде титрования находится, естественно, в жидком растворе.

Нами же выдвинута идея закрепить титрующий ион металла на поверхности, скажем, пористой матрицы, а титруемым лигандом сделать молекулу определяемого компонента газовой смеси.

Проблемы возникают с лигандами: известные в комплексонометрическом титровании окрашенные комплексы возникают с участием лишь хелатных соединений, не являющихся определяемыми компонентами обычной газовой среды.

С принципиальной точки зрения, однако, было существенно, что происходящие процессы комплексообразования могли рассматриваться на основе теории Льюиса: акво–ион металла как электроноакцепторная частица представляет собой кислоту, а лиганд, напротив, основание, взаимодействие между ними есть реакция нейтрализации.

Общей чертой всех методов с применением цветных индикаторов является, как правило, визуальная оценка изменений окраски растворов, что придает результатам анализа в определенной мере субъективный характер. Однако сейчас все чаще начинает использоваться титрование с фотометрированием анализируемого раствора [7, т. 1, с. 307, 310–312; т. 2, с. 409]. В частности, для регистрации возникающего свечения в хемилюминесцентных индикаторных системах применялись фотоэлементы

и фотоумножители, причем в схеме была предусмотрена обратная связь для контроля работы устройства, дозирующего подачу в сосуд индикаторного раствора.

Фотометрирование растворов индикаторов способствовало повышению точности и надежности титрования, но не устраняло ручных операций, производимых квалифицированным персоналом.

К началу описываемых здесь исследований анализ газов с применением цветных индикаторов проводился, в основном, линейно–колористическим методом [6]. Газочувствительная смесь, заполняющая индикаторную трубку, состояла из сухого индикаторного вещества и неорганического носителя, измельченного до той или иной степени дисперсионности. Ампула перед измерением вскрывалась и прокачивалась ручным насосом, изменение окраски фиксировалось визуально.

Это эксплуатационное неудобство устранялось в автоматических фотоколориметрических газоанализаторах [1, 3]. Чувствительным элементом здесь служила бумажная или тканая лента, пропитанная раствором индикаторного вещества и высушенная. Анализируемая проба газа направляется в течение определенного времени на участок ленты, который затем формируется. Цветоизменение в этом случае тоже необратимо, поэтому следующий цикл измерения происходит после перемещения ленты.

Таким образом, несмотря на наличие определенных предпосылок, а также ряда предшествующих исследований и разработок, задача создания оптических газовых сенсоров, удовлетворяющих целому комплексу требований, часто противоречивых, оставалась весьма актуальной.

Среди этих требований назовем следующие:

- достаточная чувствительность к анализируемому газу;
- возможно низкая постоянная времени;
- высокая селективность действия;
- обратимость (реверсивность) действия;
- длительный срок службы без замены чувствительного элемента;
- отсутствие деградации в течение срока службы;
- возможность работы в автоматическом режиме;
- совместимость с современными электронными средствами регистрации и обработки сигнала;
- технологичность;
- удобство в обслуживании;
- экономичность.

Задача усложнялась еще тем, что чувствительный элемент сенсора должен был находиться в непрерывном контакте с контролируемой атмосферой. В противном случае необходима система пробоподготовки,



*Доцент А.Ф. Новиков читает лекцию в ЛИТМО по строению атома, 1985 г.*



*В химической лаборатории ЛИТМО у преподавателей всегда хорошее настроение, 1991 г.*

которая значительно усложняет и удорожает все устройство. Помимо неясности совокупного влияния компонентов атмосферы, поверхность сорбционного чувствительного элемента в реальных условиях всегда покрыта слоем адсорбированной воды.

Между тем, во всех предшествующих работах объектом служили сорбенты, предварительно термообработанные или вакуумированные, так что получаемые результаты к сильно гидратированным поверхностям оказываются неприменимыми или применимыми с ограничениями.

Таким образом, возникла необходимость в проведении дополнительных исследований межмолекулярных взаимодействий и процессов, протекающих на поверхности в условиях реальной окружающей среды.

Техническое применение результатов данной работы требовало разработки основ технологии изготовления и конструкции сенсоров, методов обработки сигнала, измерения характеристик и параметров разрабатываемых устройств, всесторонней их оценки с точки зрения целесообразности использования в настоящем и в перспективе.

В целом, проведенный анализ состояния вопроса подтверждал необходимость и актуальность проведения комплекса исследований и разработок, направленных на решение поставленных в данной работе проблем.

## **ГЛАВА 2 НАНОРАЗМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ИНДИКАТОРОВ**

### **§ 2.1. Структура стеклообразных матриц, изучение методами физического и физико-химического анализа**

Как было показано ранее на основе анализа литературных данных и результатов предшествующих исследований, пористые, в частности, нанопористые стекла являются оптимальной матричной средой для закрепления молекул и ионов индикаторного вещества, способных взаимодействовать с окружающей газовой и жидкофазной средой.

Пористое стекло (ПС) может быть изготовлено в виде жесткого монолитного образца, обладающего достаточным оптическим пропусканием в видимой и, частично, инфракрасной (ИК) области спектра.

Однако подобные пористые матрицы к моменту постановки настоящего исследования еще не применялись в устройствах, где бы требовалось сочетание специфических сорбционных и оптических свойств. Кроме того, как это было отмечено ранее (гл.1,§2), предшествующие исследования проводились с дегидратированной или даже дегидроксилированной поверхностью ПС. Названные обстоятельства обусловили необходимость проведения обстоятельного исследования свойств и реакций поверхности в условиях реальной атмосферы, с тем чтобы сделать вывод о применимости ПС в качестве носителя в сорбционных индикаторных системах.

Данная глава содержит описание и результаты проведенных в ходе работы исследований исходного ПС.

### § 2.1.1. Состав и обработка нанопористых матриц

Объектом настоящего исследования служили ПС (мезо- и микропористого типа). Состав стекла ДВ-1 согласно техническим условиям [97] отвечал нижеприведенному (по массовой доле):

- кремнезем – 66,0 %;
- окись бора – 26,7 %;
- окись натрия – 6,8 %;
- окись мышьяка – 0,5 %.

Указывалось [97], что в случае варки стекла в керамических тиглях поступление окиси алюминия из материала тигля не должно превышать 1,5 %, а при использовании кварцевых тиглей добавляется окись алюминия в количестве 1% от общей массы шихты.

Для уточнения этих данных нами проведен анализ состава получаемых с завода заготовок стекла ДВ-1 с использованием рентгеновского микрондогового анализатора JXA-733 (производство Великобритании), позволяющего выполнять качественный и количественный анализ поверхности с высоким разрешением (100Å) в режиме сканирования (1–400 мм/мин).

На поверхности образцов наносилось токопроводящее покрытие в виде пленки золота или углерода для снятия объемного заряда, индуцируемого зондирующим потоком электронов.

Получены следующие результаты для стекла заготовок ДВ-1:

- кремнезем – 67,173 %;
- окись натрия – 7,04 %;

- окись мышьяка – 0,62 %;
- окись алюминия – 0,541 %;
- окись калия – 0,1 %;
- окись кальция – 0,047 %.

Содержание окиси бора как слишком легкого по атомной массе элемента анализу с помощью использованного прибора не поддавалось, однако вычитанием получилась величина 24,479 %.

Сопоставляя результаты проведенного нами анализа и данные технических условий, отметим значительно более низкое содержание в имевшихся в распоряжении образцах окиси бора и окиси алюминия.

Соотношение концентрации боратной и силикатной компонент в исходном стекле, имеющее большое значение для формирования в дальнейшем кислотных центров обоого типа на поверхности ПС, у наших образцов составляло 1:2,74, в то время как согласно техническим условиям это соотношение было всего 1:2,47. Как показано в работе [24,с.561–563], соотношение этих компонент на поверхности кремнезема и соответственно льюисовских и брэнстедовских центров адсорбции не превышало 1:3.

Для обеспечения требуемого разделения фаз и условий ликвации исходного стекла ДВ-1 заготовки подвергались термообработке по схемам, приведенным в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Режимы термообработки стекла ДВ-1-М

Температура, °С			Время выдержки, ч	Скорость снижения температуры °С/ч, не более
выдержки	снижения	предельное отклонение		
530	от 530 до 465	±5	70 – 72	5
465	от 465 до 350	±5	3–4	для заготовок диаметром (стороной) до 25 мм и толщиной до 3 мм – инерционно; для остальных заготовок – 5
–	от 350 до 30	±5	–	инерционно

Для получения пористой структуры исходные заготовки подвергались химической обработке в растворе кислоты (серной, соляной или уксусной).

В наших экспериментах применялось, как правило, травление (выщелачивание) заготовок в 3 н. растворе соляной кислоты при комнатной или повышенной (40–50 °С) температуре в течение 2–4 суток в зависимости от толщины пластины. Затем следовала промывка в сменяемой дистиллированной воде до получения отрицательной реакции промывной воды на хлорид-ионы. После этого образцы высушивались и подвергались отжигу на воздухе при 550 °С для стабилизации пористой структуры.

Таблица 2

### Режимы термообработки стекла ДВ-1-Ш

Температура, °С			Время выдержки, ч	Скорость снижения температуры °С/ч, не более
выдержки	снижения	предельное отклонение		
650	от 650 до 530	±5	24	6–5
530	от 530 до 465	±5	24 – для заготовок диаметром (стороной) до 25 см и толщиной до 3 мм; 70–72 – для остальных заготовок	5
465	от 465 до 350	±5	3–4	для заготовок диаметром (стороной) до 25 мм и толщиной до 3 мм – инерционно; для остальных заготовок – 5
–	от 350 до 30	±5	–	инерционно

В результате описанной обработки в объеме образца создавалась система сквозных сообщающихся пор, характеризующаяся, по данным работы [79], моодисперсным распределением по размерам: 7,5–8,0 нм и 100 нм в диаметре, соответственно. Поры в стекле ДВ-1-М занимали 28 %, а в стекле ДВ-1-Ш – 45 % от объема образца.

В ряде экспериментов требовалась кислотная проработка заготовки стекла не по всему объему, а лишь на определенную глубину. Для этой цели проводилось травление обрабатываемой поверхности 0,33 об.% раствором ледяной уксусной кислоты в течение определенного времени. В литературе [49] приведена линейная зависимость квадрата глубины выщелоченного слоя стекла от времени травления: пять минут дают глубину 20 мкм, 20 минут – 40 мкм и т.д.

Последующая обработка была той же, что и для объемно-пористых образцов.

Нами был проведен анализ состава ПС после его стандартной обработки, применялся тот же рентгеновский микронзондовый анализатор JXA-733. результаты анализа сведены в таблицу 3. Эти данные по составу ПС свидетельствуют о том, что в результате кислотной обработки заготовки стекла наиболее полно выщелачивается оксид натрия, в то время как содержание боратного компонента снижается примерно на 30 %.

Отметим, что ПС Vусог 7930, выпускаемое и продаваемое в США, содержит 96,30 % диоксида кремния и 2,95 % оксида бора [24, с.760–761]. Ряд работ [88–91] посвящен изучению механизма извлечения из ликвидированного натриевоборосиликатного стекла нестойкой фазы. Показано, в частности в [98], что в растворах азотной кислоты сначала образуются  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , а затем идет гидратация бората натрия с образованием  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , растворение его лимитируется диффузией кислоты в поры. С этим связывается неполнота удаления бора из выщелачиваемого стекла. Видимо, аналогичные процессы протекают и в случае обработки соляной кислотой, только вместо нитрата образуется хлорид натрия. Известно [99], что растворимость  $\text{NaCl}$  примерно в 13 раз выше, чем  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (36,0 и 2,7 г на 100 г воды, соответственно). Разумеется, присутствие сильной кислоты подавляет диссоциацию хлорида натрия, однако не сказывается заметным образом на растворении гидрата указанной соли натрия.

Таблица 3

### Состав стекла заготовки ДВ-1 и полученного из него мезопористого ДВ-1-М и микропористого ДВ-1-Ш стекла

Анализируемый компонент	Концентрация оксида, масс. %		
	ДВ-1	ДВ-1-Ш	ДВ-1-М
$\text{SiO}_2$	67,173	75,392	81,834
$\text{Na}_2\text{O}$	7,040	0,579	0,163
$\text{As}_2\text{O}_5$	0,620	0,255	0,064

Таблица 3 (продолжение)

Анализируемый компонент	Концентрация оксида, масс. %		
	ДВ-1	ДВ-1-Ш	ДВ-1-М
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,541	0,220	0,088
K <sub>2</sub> O	0,100	0,041	0,010
CaO	0,047	0,122	0,024
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (вычисл.)	24,479	23,391	17,817
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :SiO <sub>2</sub> (вычисл.)	1:2,744	1:3,223	1:4,593

Имеются данные [69] относительно кислотных центров на поверхности ПС: льюисовских центров, приписываемых бору, в 4 раза меньше, чем бренстедовских, приписываемых силанольным группам поверхности. Полученное нами соотношение 1:4,6 заставляет предполагать для исследуемого ПС меньшую, но еще довольно значительную концентрацию центров льюисовского типа.

Для описания поведения закрепленных на поверхности ПС частиц и вообще для изучения гетерогенных взаимодействий на поверхности такой высокодисперсной системы, как ПС, принципиальное значение имеют размеры и конфигурация пор. Ввиду чрезвычайно малого размера пор, особенно в мезопористом стекле, вопрос этот решался до последнего времени посредством анализа весовых изотерм сорбции, а для микропористого стекла – применением ртутной порометрии [65,100]. Непосредственные микроскопические измерения остаются серьезной методической и экспериментальной проблемой до сих пор.

## § 2.1.2. Физические исследования структуры нанопористых матриц

### Измерение адсорбции

В настоящей работе проведены как косвенные оценки, так и прямое наблюдение структуры ПС.

На рис.8 показана полученная нами изотерма адсорбции паров воды на мезопористом стекле ДВ-1-М [75]. Наблюдаемая форма изотермы и петли гистерезиса позволяет с уверенностью отнести полученную изотерму к V типу по принятой классификации Грегга (см. рис.5), то есть к системе сквозных цилиндрических пор. К характерным особенностям

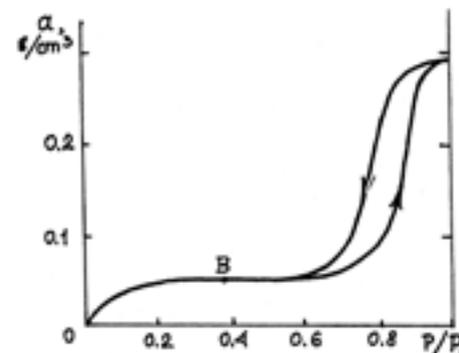


Рис.8. Изотермы адсорбции мезопористого стекла ДВ-1-М, измеренные по весу (1); по диэлектрической проницаемости (2); по диэлектрическим потерям (3).

изотермы следует отнести крутизну хода ветвей адсорбции и десорбции, а также узость петли гистерезиса при капиллярной конденсации. Следует отметить, помимо этого, положение точки перегиба кривой («точки В») при сравнительно высоком относительном давлении (0,35).

Положение «точки В» на изотерме позволяет определить удельную поверхность ПС по известной формуле [65, ур.(2.60)]:

$$S_{уд} = \frac{\chi_m}{M} \cdot N \cdot A_m \cdot 10^{-20}, \quad (3)$$

где  $S_{уд}$  – удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г;

$\chi_m$  – емкость монослоя, г/г;

$M$  – молярная масса адсорбата, г/моль;

$N$  – число частиц адсорбата (число Авогадро);

$A_m$  – площадь, занимаемая частицей адсорбата в монослое, Å<sup>2</sup>.

По изотерме адсорбции на рис. 8 может быть найдено значение  $\chi_m = 0,06$  г/см<sup>3</sup>, что в пересчете составляет 0,033 г/г. Величина  $A_m$  для молекулы воды, сорбированной на поверхности пористого стекла, составляет согласно [65, ур. (2.64) и табл.13] величину 9,588 Å<sup>2</sup>.

Расчет удельной поверхности по ур. (3) дает значение 106,410 м<sup>2</sup>/г.

По десорбции ветви изотермы может быть найден наиболее вероятный радиус пор, если использовать уравнение Кельвина (1). После подстановки в него соответствующих параметров уравнение примет вид [65,с.187]:

$$r = 4,05 / \lg (P_{нас}/P), \quad (4)$$

что в нашем случае дает радиус 40,75 Å, или диаметр 81,50 Å.

Полученный результат хорошо согласуется с данными для ПС, приведенными в статье [100]. В этой статье указывается среди прочего,

что распределение пор по размерам имеет моодисперсный характер. Графическое дифференцирование десорбционной ветви экспериментальной изотермы дает аналогичный результат.

Особое значение, как нами уже указывалось, имеет вопрос о форме пор в ПС. Поскольку полученная нами изотерма относится к V типу [65, с. 198–200], есть основание предполагать формирование в объеме ПС сообщающихся цилиндрических пор с открытыми концами. Кроме того, положение точек перегиба ветвей адсорбции и десорбции на экспериментальной изотерме удовлетворяет критерию, справедливому для пор цилиндрической формы, см. уравнение (2).

$$\frac{P_{\text{дес}}}{P_{\text{нас}}} = \left( \frac{P_{\text{адс}}}{P_{\text{нас}}} \right)^2$$

Согласно правилу Гурвича, масса адсорбата при давлении насыщения, поделенная на плотность жидкости, в данном случае – воды, определяет суммарный объем пор. Таким образом, изотерма на рис. 8 дает объемную пористость исследуемого ПС на уровне 28%.

В случае микропористого стекла с размерами пор около 1000 Å изотерма адсорбции соответствует типу II для непористых тел, гистерезис практически не проявляется вплоть до давлений насыщенного пара. Для оценки размеров пор применяется метод ртутной порометрии [58,65]. Характеристики использованного нами микропористого стекла ДВ-1-Ш взяты из работы [100]: средний диаметр пор 100 нм, объемная пористость 45%. Поскольку удельная поверхность обратно пропорциональна диаметру частиц, ее величину можно оценить относительно мезопористого стекла как 8,7 м<sup>2</sup>/г (ориентировочно).

### Электронная микроскопия

Нами предпринята попытка непосредственного наблюдения пористой структуры исследуемых ПС с использованием методов электронной микроскопии.

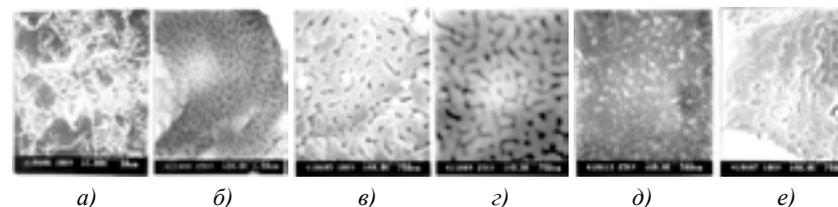
К сожалению, при фокусировании на образце пучка электронов в трансмиссионном микроскопе, ПС переходит температурный предел констрикции («схлопывания») пор и размягчения стекла. Угольные же реплики не воспроизводили микротопологию пор мезопористого стекла.

Положительные результаты получены с помощью сканирующего растрового электронного микроскопа типа S-570 (производство Hitachi Corp., Japan). Прибор обеспечивал максимальное разрешение элементов изображения (для вторичных электронов) – 30 Å.

Для исключения образования объемного заряда на малопроводящем ПС образец предварительно покрывался слоем катодного золота толщиной

около 50 Å. Поверхность образцов перед выщелачиванием подвергалась механической полировке до 13–14 класса и последующей спиртовой промывке.

На фотографиях 1–3 представлены полученные нами микрофотографии поверхности исходной непористой заготовки из стекла ДВ-1 и ПС, изготовленных из нее (с различными увеличениями). Непористое стекло (фотография «д») показало однородную поверхность вплоть до самых больших увеличений. Микропористое стекло, напротив, имело поверхность сильно дефектную (фотография «а»), наблюдается слоистость. На поверхности различаются слабо связанные с материалом бесформенные частицы стекла. Дело в том, что образцы с достаточно крупными порами обладают пониженной механической прочностью, особенно на истирание. При последовательном увеличении на поверхности ПС проявляется пористая структура (фотографии «б»–«г»), наглядно наблюдаемая на фотографии «г» (увеличение 40000). Наиболее оптимальные углы для вторичных электронов получаются на периферии снимка: в левом верхнем углу особенно четко видна пора неправильной формы размеров примерно 100–150 нм, сообщающаяся с другими порами, каналами или отверстиями меньшего размера (около 75 нм). На другом образце (фотография «е») получен удачный срез сечения каналов, пронизывающих образец.



Отчетливо видимая картина каналоподобной структуры пор в микропористом стекле может быть сопоставлена со структурой мезопористого стекла (фотографии «д» и «е»). К сожалению, работа на предельных увеличениях микроскопа дает недостаточно резкие изображения, однако и на приведенном снимке «е» ясно видны выходы на поверхность более или менее протяженных каналов, средний диаметр которых по доступной оценке составляет величину как раз около 8 нм.

Таким образом, наблюдаемая непосредственно каналоподобная структура согласуется с выводом, полученным из анализа изотермы адсорбции, о наличии в ПС сообщающихся цилиндрических пор с открытыми концами.

Данное заключение представляется чрезвычайно важным для трактовки явлений, происходящих на поверхности ПС, и для построения моделей протекающих процессов.

Оставался недостаточно проясненным вопрос о распределении размеров каналов в ПС. Компьютерная обработка полученных изображений не дала достоверных результатов, ибо градации серого цвета большей или меньшей глубины не всегда коррелируют с высотой (глубиной) тех или иных участков поверхности.

### **Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения**

Более определенные данные были получены нами при использовании методики и аппаратуры малоуглового рассеяния рентгеновского излучения.

Этот метод в последние годы получил развитие благодаря вычислительным возможностям современных ЭВМ [101,102], он применялся среди прочих для исследования стекол, в частности, пористых [103].

Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения позволяет получать распределение по размерам диспергированных частиц как раз в диапазоне 1–1000 нм, т. е. анализировать мезо- и микропористые стекла.

Метод основан на получении и анализе функций рассеяния от так называемого радиуса гирации:  $I_s = f(R_0)$  [102].

Рассеяние  $I_s$  и вектор рассеяния  $S^2$  связаны прямолинейной зависимостью согласно теории Гинье [104]. Тангенс угла наклона этой прямой определяет радиус гирации:  $R_0 = \sqrt{7} \operatorname{tg} \alpha$ . Радиус сферы  $R$ , которой моделируется частица, и радиус гирации  $R_0$  соотносятся как:  $R = 1,291 R_0$ .

Нами предпринята серия экспериментов с использованием рентгенодифрактометра D/MAX-RB (производства RIGAKU Согр., Япония) [105] по малоугловому рассеянию рентгеновского излучения образцами интересующего нас ПС. Параметры рентгенодифрактометра приведены в §4.1.2 настоящей работы.

В аппаратуре RIGAKU используется пакет прикладных программ, включающий в себя 13 подпрограмм, причем приоритетность каждой из них определяется оператором, исходя из особенностей образца и предполагаемой модели его структуры. Данные обрабатываются компьютером с учетом длины волны излучения источника ( $\text{CuK}_\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ ). При компьютерной обработке реализуется алгоритм Фанкчена.

Процедура с участием оператора сводится к проведению касательной к кривой функции  $I_s = f(S^2)$  в области высоких значений  $S$  до пересечения с осью ординат. Полученное значение  $\operatorname{tg} \alpha_1$  позволяет вычислить  $R_{01}$ . затем производится геометрическое вычитание касательной из начальной кривой, к разностной кривой вновь проводится касательная и получается  $\operatorname{tg} \alpha_2$  и, соответственно  $R_{02}$  и т.д.

При измерениях необходимо было учитывать рассеивающую способность частиц окружающего воздуха. Для этого в отсутствие исследуемого образца проводились соответствующие измерения, и данные

вводились в отдельный файл, что учитывалось при окончательной обработке результатов. Флуоресценция, комптоновское рассеяние и нелинейные эффекты учитывались введением поправочных коэффициентов.

По результатам пробной серии экспериментов были выбраны оптимальные режимы измерений:

- угловой диапазон 0,05–0,40 град;
- скорость сканирования 0,01 град/мин;
- шаг сканирования 0,001 град;
- применяемые щели: апертурная 1 град;  
принимаящая 0,4 мм;  
рассеивающая 1 град.

Для мезопористого стекла найден гирационный радиус 36,36  $\text{\AA}$ , а характерный размер неоднородностей в ПС 93,88  $\text{\AA}$  (см. рис.9,а).

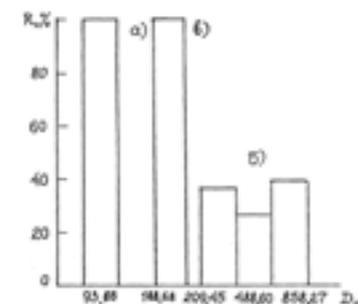


Рис.9. Гистограммы распределения пор по размерам для мезопористого стекла ДВ-1-М (а), для микропористого стекла ДВ-1-Ш (б), и для пористого стекла, содержащего в порах хлорид кобальта(II) (в), найденные методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения.

Для микропористого стекла, согласно полученной гистограмме (рис.9,б), обнаружилось три характерных размера фракций: 209,45  $\text{\AA}$  (38,5%); 488,60  $\text{\AA}$  (25,2%); 858,27  $\text{\AA}$  (39,1%).

При анализе экспериментальных данных возникает вопрос об отнесении полученных размеров неоднородностей к тем или иным компонентам гетерогенной системы ПС.

Согласно представлениям Порода [102,с.15–52], эти размеры характеризуют двухфазную систему, где электронная плотность внутри каждой фазы остается постоянной, а на границе фаз меняется скачкообразно. Таким образом, для микропористых стекол, у которых твердая и газообразная фазы примерно равны по объему (55% и 45% соответственно), найденное распределение по размерам с одинаковым основанием может быть отнесено как к частицам каркаса, так и к порам.

Иная ситуация складывается для мезопористых матриц. Как явствует из микрофотографии «е» на фото 1, средний размер частиц кремнекислородного каркаса составляет около 500–700 Å, что примерно на порядок превышает диаметр каналов и в несколько раз выше диаметра неоднородностей, найденных из гирационного радиуса. В любом случае диаметр, найденный в экспериментах по малоугловому рассеянию, ближе к диаметрам пор, наблюдаемым непосредственно и вычисленным по изотермам адсорбции, чем к размеру частиц каркаса. Таким образом, результаты экспериментов по малоугловому рассеянию рентгеновского излучения совпадают с точностью до 20% с результатами электронно-микроскопического анализа и расчетами по весовым изотермам адсорбции для мезопористых стекол. Для мезопористых стекол согласование еще лучше.

### Рентгенофазовый анализ матриц

Помимо малоуглового рассеяния, для исследования образцов ПС широко применялись и традиционные методы рентгенофазового анализа с использованием аппаратуры высокого уровня, где получение и обработка дифрактограмм, а также представление результатов анализа осуществлялись с помощью компьютера.

В работе использовался упомянутый ранее рентгенодифрактометр D/MAX-RB (RIGAKU Corp., Япония) [105], параметры которого и принципы обработки сигнала приведены ниже (§4.1.2). Дифрактограммы снимались в угловом диапазоне 5–100 град посредством гониометрической системы при стандартной скорости сканирования 10 град/мин и шаге 0,02 град.

Все процедуры обработки выполнялись посредством специализированного персонального компьютера FP 6000. На жестком диске была записана библиотека файлов стандартных порошковых дифрактограмм – 34191 карточка Комитета JCPDS [106].

Результаты анализа распечатывались в виде последовательности встречаемости фаз в образце, ранжированных по убывающим значениям фактора надежности определения RF (Reliability Factor) [105, 107].

В табл. 5 и 6 даны для примера распечатки некоторых из идентифицированных фаз в исходном ПС.

Фактор RF, коррелирующий с вероятностью присутствия той или иной фазы в образце, имеет довольно низкие значения, что связано с аморфным по преимуществу характером структуры стекла. Вместе с тем, анализ дифрактограмм приводит к выводу о существовании кристаллической фазы в объеме ПС. На уровне качественного рассмотрения это подтверждается тем, что дифрактограммы образцов ПС повторяют огибающую набора пиков из стандартного файла из оксида кремния, например, тридимита (карт. 270605).

По методу Руланда [108] проведено количественное определение степени кристалличности аморфного по преимуществу стекла, составившей для мезопористого стекла примерно 6%, для микропористого – 9%.

Среди фаз, представленных в распечатках RF, рассматривались только имеющие смысл и значение фазы диоксида кремния, силикатов и бората натрия.

Различия в режимах термообработки стекол ДВ-1-М и ДВ-1-Ш (ср. табл. 2 и 1) вызывают различия и в их фазовом составе. Так, в кристаллической фазе микропористого стекла (образец №9) преобладает модификация тридимита (Tridimite, Tridimite Syn.), формируемая, вероятно, при более высоких температурах. Мезопористому стеклу, в свою очередь, более свойственны фазы SilicaX и Cryst. low. Syn. Здесь же отмечается наличие боратов и силикатов натрия, а в редких случаях – кристаллического оксида бора. У отдельных образцов зарегистрировано присутствие кристаллической фазы состава  $0,5\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3$  (карт. №290085) вместо чистого оксида кремния. Все эти фазы практически полностью отсутствуют у стекла ДВ-1-Ш.

Таблица 4

### **Результат рентгенофазового анализа стекла ДВ-1-Ш (100 нм). Интересующие фазы отмечены значком \***

JCPDS № карт.	Химическая формула	RF
10674	$\text{NH}_4\text{Cl}$	511
150806	Co	499
270605	* $\text{SiO}_2$ (Tridimite)	461
160116	CoN	445
340717	* $\text{SiO}_2$ (Tridimite Syn.)	368
610586	* $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	357
300443	$\text{Co}(\text{OH})_2$	324
21154	$\text{SiF}_4$	313
261107	$\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	309
70169	$\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	287
240069	$\text{HClO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	281
300421	$\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)$	278
290506	$\text{Co}_2\text{SiO}_4$	273
30913	$\text{Co}(\text{OH})_2$	262
270021	$\text{HClO}_4$	261
200771	$(\text{NH}_4)_2\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	247

Таблица 4 (продолжение)

JCPDS № карт.	Химическая формула	RF
220584	$(\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$	244
90250	$\text{Si}_3\text{N}_4$	241
181170	* $\text{SiO}_2$ (Tridimite)	237
240320	$(\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4)\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	237
50727	Co	234
40359	* $\text{SiO}_2$ (Stichovite)	232
320292	$\text{CoF}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	232
150329	$\text{NH}_4\text{ClO}_3$	228
260480	$\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	222
291129	* SiC	214
221317	* SiC	210
340717	* $\text{SiO}_2$ (Tridimite Syn.)	209
21458	$\text{Co}_4\text{S}_3$	202

Таблица 5

**Результат рентгенофазового анализа стекла ДВ-1-М (8 нм).  
Интересующие фазы отмечены значком \***

JCPDS № карт.	Химическая формула	RF
300458	$\text{Co}_4\text{S}_3$	107
50727	Co	94
330487	$\text{CoSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	93
220889	$\text{NaBN}_3$	91
80077	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	79
160488	$\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	77
300672	$\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)\text{Cl}$	71
250833	$\text{NaHSO}_4$	59
60691	$\text{Co}_3\text{N}$	57
140732	$\text{CH}_3\text{COONa}$	55
120708	* $\text{SiO}_2$ /Silica X/	49
160380	* $\text{SiO}_2$ /Low Syn./	47
90014	* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	46

Таблица 5 (продолжение)

JCPDS № карт.	Химическая формула	RF
150806	Co	46
310580	* $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	46
351292	$(\text{BN})_{0,26}\text{C}_{0,74}$	44
10621	$\text{NaB}_{14}$	44
300430	$(\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4))\text{BF}_4$	44
331216	$\text{Na}_3(\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$	42
221346	* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	42
321163	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	42
260235	$\text{ClF}_2\text{OBF}_4$	42
230063	* B	40
140600	$\text{Na}_2\text{CS}_3$	40
311234	* $\text{SiO}_2$ /Low Syn./	39
270656	* $\text{Na}_3\text{B}_4\text{O}_7$	37
230657	* $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	36
110252	* $\text{SiO}_2$ /Low Syn./	36
220584	$\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	36

Полученные значения фактора надежности RF для мезопористого стекла невысоки, вспомним, однако, что найденная степень кристалличности исследуемых ПС составляла всего 6%. В то время как идентификация фаз проводилась по характеристикам как раз объемных кристаллов. Поэтому, несмотря на низкие значения фактора RF, проведенный нами рентгенофазовый анализ ПС в сочетании с другими независимыми методами исследования позволил получить ценную и во многом уникальную информацию о фазовом составе и структуре рассматриваемых пористых матриц.

### § 2.1.3. Химический аспект поверхностных явлений

Отдельного рассмотрения заслуживает проблема нахождения степени кислотности поверхности кремнезема, имея в виду дальнейшие исследования ее реакционной способности. В работе [24] проанализированы имеющиеся данные по этому вопросу. Вообще, поверхность кремнезема,

как установлено, несет на себе отрицательный заряд, возникающий либо за счет частичной диссоциации силанольных и силандиольных групп, либо за счет некоторого повышения координационного числа атома кремния, соседствующего с ОН группой (группами). Последнее предположение находит себе подтверждение в работах проф. А.А. Чуйко с сотрудниками [39,71,109], установившими координационную ненасыщенность поверхностных атомов кремния.

Р. Айлер [24,гл.4] приводит доказательства того, что отрицательный заряд локализуется не над поверхностью кремнезема, а именно под ней. Этим может быть объяснена, в частности, существенная роль в химическом поведении поверхности кремнезема таких однозарядных ионов малого размера, как  $\text{Na}^+$ : они могут легко диффундировать в подповерхностные области отрицательного заряда, нейтрализуя его.

Альтернативной возможностью для иона натрия является образование ионной пары с подповерхностным зарядом, причем ион натрия не диффундирует вглубь, а закрепляется вблизи специфических центров на поверхности стекла. Не следует исключать здесь также ионообменный процесс с участием протонов ОН групп. Для поверхности раздела кремнезем–вода было найдено положение точки нулевого заряда (и изоэлектрической точки) в районе рН 2. Для монолитного кварцевого стекла в капилляре получено значение рН  $2,5 \pm 0,2$ , указывается при этом, что для зелей и гелей рН ближе к 2.

Если окружающая среда имеет значения рН выше, чем приведенные, плотность поверхностного заряда возрастает за счет отрицательных ионов гидроксила, однако существенной величины она достигает при рН 10,7 и выше. Дело осложняется тем, что при рН 8–9 начинается растворение кремнезема с образованием, ионов  $\text{HSiO}_3^-$ . При повышении рН концентрация отрицательных зарядов поверхности экспоненциально нарастает, составляя при рН 8 величину  $0,76 \text{ OH}^-/\text{nm}^2$ , а при рН 10 –  $2,52 \text{ OH}^-/\text{nm}^2$ .

Для химического поведения поверхности важна константа диссоциации поверхностных силанольных групп: на начальных этапах процесс характеризуется показателем  $\text{pK}_a$  6,5. В случае 50% нейтрализации получено значение  $\text{pK}_a$  9,2.

Существенной особенностью кремнезема является значительное отстояние точки нулевого заряда (рН 2) и константы диссоциации силанольных групп ( $\text{pK}_a$  6–7). Этот факт может серьезно сказываться на донорно-акцепторном взаимодействии поверхности с адсорбатом.

С целью дальнейшего изучения спектрохимического поведения поверхности и имея в виду назначение ПС как матрицы-носителя в газовых сенсорах, были исследованы реакции образцов на некоторые пары и газы, представляющие интерес с точки зрения изменения окраски образца, по

которой судят о кислотности поверхности. Выше, в §2.1.1, отмечалось, что поверхность кремнезема характеризуется такой особенностью, как значительное отстояние изоэлектрической точки нулевого заряда (рН 2) от величины степени диссоциации силанольных групп поверхности (рК 6,5–9,2).

По данным работ [24, 49], кислотность пористого кремнезема оценивалась при помощи раствора индикатора метилового красного (рН 4,4–6,2).

Исследуемые образцы мезопористого стекла показали в растворе рекомендуемого состава красный цвет, т.е. кислую реакцию. Минимальные количества раствора щелочи, добавляемые в раствор, тотчас приводили к желтой окраске. Таким образом, поверхность имела рН ниже 5. Для большей определенности нами были использованы растворы универсальных индикаторов с более четкой градацией окраски, в частности, состав, приведенный в [7, т.2, с.228]: тимоловый синий, метиловый красный, бромтимоловый синий, фенолфталеин, ализарин СС.

Прежде всего обнаружилось различие в окраске образца в иммерсии с раствором индикатора ("мокрого") и образца, термообработанного для удаления растворителя при  $+80^\circ\text{C}$  ("сухого"). И "мокрый", и "сухой" образцы показывали окрашивание, соответствующее более низким значениям показателя кислотности, чем исходный раствор индикатора.

После выдержки образца в течение одних суток в растворе индикатора желтого цвета (рН 6,5), образец сразу после изъятия имел красноватый оттенок (рН 5), а после сушки давал четкое окрашивание, отвечающее рН 4,0–4,5.

Обработка в подщелоченных растворах индикатора (рН 10, рН 11, рН 12) выявила ту же закономерность: раствор и "мокрый" образец различались по величине рН на 1–1,5 единицы, а "мокрый" и "сухой" – на 1 единицу.

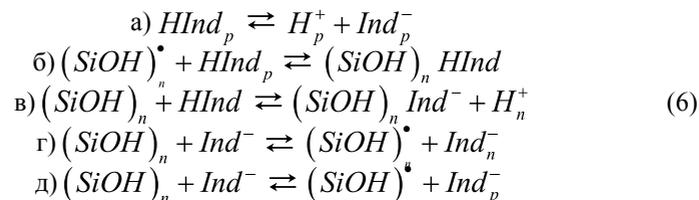
Здесь необходимо сделать некоторые замечания относительно полученных показателей кислотности поверхности.

Дело в том, что регистрируемые величины рН в случае образцов ПС ни в коей мере не отражают концентрацию собственно ионов водорода на поверхности. Смещение окраски в "кислую" сторону никак не свидетельствует о возрастании степени диссоциации поверхностного комплекса с участием иона индикатора и протона поверхностной силанольной группы. Наблюдаемое изменение окраски индикатора говорит лишь о степени связывания на поверхностных кислотных центрах ионов индикатора, ответственных в свободном состоянии за "щелочную" окраску образца.

Таким образом, вместо известного из классической теории кислотно-основных индикаторов протолитического равновесия в растворе [7, т.2, с.92–93]:



необходимо рассматривать равновесия с участием активного кислотного центра поверхности в случае "мокрого" образца (индекс "p" относится к раствору, а "n" – к поверхности):



Окраска и визуально найденные значения pH для раствора определяются равновесиями (6,а) и (6,д), в точке перехода окраски соотношение концентраций следующее:

$$[Ind_p^-] \approx [HInd_p] + [(SiOH)_n HInd]. \quad (7)$$

Для "мокрого" образца окраска связана с равновесием на поверхности (6,г), а концентрации ионов в точке перехода оказываются примерно равными:

$$[Ind_n^-] \approx [(SiOH)_n Ind^-] \quad (8)$$

В этом случае константа диссоциации для равновесия (6,г) может быть представлена как:

$$K_A = \frac{[(SiOH)_n^*][Ind_n^-]}{[(SiOH)_n Ind^-]} \approx [(SiOH)_n^*], \quad (9)$$

т.е. она определяет концентрацию активных кислотных центров адсорбции по отношению к индикатору. В этом случае наблюдаемый pH = pK<sub>a</sub>.

Для "сухого" образца обмен с жидкой средой отсутствует, индицируемую кислотность здесь определяют лишь равновесия (6,в) и (6,г), так что в точке перехода:

$$[Ind_n^-] \approx [(SiOH)_n HInd] + [(SiOH)_n Ind^-] \quad (10)$$

или, если предположить адсорбцию индикатора только в ионной форме (6,г), то:

$$[Ind_n^-] \approx [(SiOH)_n Ind^-] \quad (11)$$

То есть и в случае "сухого" образца pH = pK<sub>a</sub>, а константа диссоциации соответствует концентрации кислотных центров поверхности, способных к адсорбции ионов индикатора, но не занятых ими.

Однако не имеется оснований отождествлять эти незанятые центры, участвующие во взаимодействии с индикаторами, и кислотные центры поверхности, способные к адсорбции из окружающей среды, вообще. Видимо, определенная корреляция здесь имеется, но имеющихся данных для расчета количественных соотношений недостаточно.

Пока с определенностью можно лишь утверждать, что поверхность ПС имеет кислую реакцию, характеризуемую показателем активных (по отношению к индикатору) кислотных центров  $p[(SiOH)_n] \approx 4$ .

Из сказанного выше относительно кристаллической поверхности очевидно, что и сорбционные свойства поверхности стекла (в том числе – модифицированного) по отношению к компонентам окружающей среды различной природы могут быть трактованы в рамках представлений о бренстедовских и льюисовских центрах, причем активность центров того или иного типа, как и многих других свойств, должна зависеть от состава стеклообразующих соединений и примесей, а также от предшествующей химической и термической обработки. Априорные суждения оказываются здесь весьма рискованными – в каждом конкретном случае требуется прежде всего тщательное экспериментальное изучение объекта.

## § 2.2. Спектральные свойства и характеристики поверхности матриц, влияние газовой среды

### § 2.2.1. ИК спектры образцов в исходной атмосфере

Как показано в §1.3, спектральные методы (в видимом и ИК диапазонах), представляют собой эффективный инструмент исследования поверхности ультрадисперсных и пористых материалов. Поэтому спектральным, в том числе ИК методам отведено было в исследовательской программе данной работы одно из приоритетных мест.

Для измерений в видимой области спектра (300–700 нм) использовался, в основном, серийный спектрофотометр отечественного производства СФ-26 (ЛОМО).

Представляло интерес и имело практическую значимость исследование спектральных проявлений бренстедовских и льюисовских центров адсорбции в условиях общей кислотности поверхности ПС.

Для дальнейшего изучения этих проблем были поставлены эксперименты по фотометрическому титрованию растворов индикатора и образцов ПС, обработанных в этих растворах. В качестве индикатора использовался хорошо изученный водно-спиртовой раствор фенолфталеина. Отметим, что для подщелачивания индикатора использовался раствор соды ( $Na_2CO_3$ ). Щелочной раствор фенолфталеина имеет характеристическую полосу

поглощения в видимой области (560 нм), интенсивность ее закономерно снижается при увеличении кислотности вплоть до полного обесцвечивания, то же и для мезопористых образцов [94,109].

В эксперименте варьировалась величина рН растворов и снимались значения оптической плотности в максимуме полосы поглощения в видимой области спектра.

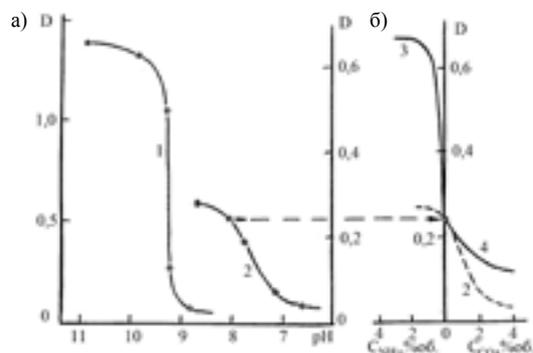


Рис.10. а – кривые фотометрического титрования растворов фенолфталеина с содой (1) и образцов мезопористого стекла, обработанных в них (2). б – зависимости оптической плотности в максимуме поглощения от концентрации аммиака (3) и углекислого газа (4) для образца мезопористого стекла.

На рис.10 приведены кривые фотометрического титрования растворов фенолфталеина и обработанных в них "сухих" образцов ПС. Образцы ПС показывают более пологую кривую титрования, смещенную относительно растворной в кислую сторону на 2,5–3 единицы рН, что согласуется с результатами опытов с универсальным индикатором.

Оптическая плотность образца ПС в точке перехода примерно в 5 раз ниже, чем раствора, в щелочной области (рН 10,5) это отношение равно примерно 6. Таким образом, константа Генри для применяемой системы на основе фенолфталеина составляет величину:

$$\gamma = \left[ \text{Ind}_n^- \right] / \left[ \text{Ind}_p^- \right] \approx 0,2 \quad (12)$$

Наряду с фотометрированием, наиболее полную и ценную информацию о поверхностных свойствах ПС удалось получить благодаря использованию ИК спектрометра типа 5 DXB (Nicolet Anal. Instrum., USA) с Фурье-преобразованием спектров и с расширенными возможностями компьютерной обработки и представления спектров [110].

Поскольку этот спектрометр представляет собой далеко не рядовой прибор, приведем его основные характеристики.

По принципу действия – это интерферометр Майкельсона с непрерывным сканированием по спектру.

Спектральный интервал	4000 – 400 см <sup>-1</sup>
Возможное расширение	5800 – 200 см <sup>-1</sup>
Спектральное разрешение	2 – 64 см <sup>-1</sup>
Точность измерений по всей шкале волновых чисел	0,01 см <sup>-1</sup>
Частота сканирования спектра	1 с <sup>-1</sup>
Интервал измеряемых значений:	
- по шкале пропускания	0 – 100 %
с точностью не хуже, чем	0,1 %
- по шкале оптической плотности	0 – 8
при гарантированной надежности	0 – 6
Диаметр пучка/диаметр изображения	32 / 8 мм

Прибор снабжен гелий-неоновым лазером для автоматической калибровки и эталонирования длины волны, при этом луч лазера проходит через центр пучка ИК излучения.

Источником ИК излучения служит глобар, приемником – пироэлектрический детектор на основе деитерированного триглицинсульфата (ДТГС).

Наиболее серьезным достоинством прибора является расширенный диапазон измеряемых оптических плотностей, что достигается благодаря большому сечению пучка и образца, отсутствию формирующих пучок щелей и, разумеется, благодаря применению Фурье-преобразования спектров [35,36]. Все это позволило исследовать даже такие слабо пропускающие образцы, как пластины исследуемого ПС. Повышению точности измерений способствует наличие всего лишь одной движущейся части – зеркала. В конструкции прибора решены проблемы посторонних засветок и собственного излучения образца благодаря специальным режимам модуляции.

Программа измерений и обработка спектров контролируются миникомпьютером Nicolet 1280. Весьма полезными оказались режимы вычитания спектров, в том числе – для исключения влияния фона.

Спектрометр снабжен цветным дисплеем для вывода графической и цифро-знаковой информации, а также 8-перьевым цифровым плоттером типа 7470А фирмы Hewlett-Packard (США).

При проведении измерений с ПС использовались, как правило, следующие режимы:

- измерение оптической плотности в интервале	0–4
- спектральный диапазон	4000–400 см <sup>-1</sup>
расширение	5800

- спектральное разрешение	200 см <sup>-1</sup>
рабочее	4 см <sup>-1</sup>
для усреднения разбросов	32 и 64 см <sup>-1</sup>
- число сканирований	
рабочее	50
дополнительное	1000

Спектры, представленные в дальнейшем в виде рисунков в тексте, являются результатом комбинирования и разумной коррекции полученных распечаток с плоттера.

Исследуемые образцы ПС изготавливались в виде пластин с размерами не менее 8 мм (по диаметру изображения в спектрометре). Толщина образцов составляла обычно 0,5 мм, в случае более или менее тонких пластин производилась нормировка спектров на толщину 0,5 мм.

При измерениях образцы крепились в специальных держателях, помещаемых в газовые кюветы, где создавалась атмосфера требуемого состава. При необходимости держатель с образцом мог быть нагрет.

В видимой области (рис. 11) спектры образцов показывали характерное рэлеевское понижение поглощения с длиной волны. Наблюдаемые небольшие величины поглощения определяются, в основном, рассеянием на неоднородностях структуры стекла.

Значительно более информативны ИК спектры.

На рис. 12 показан ИК спектр типичного образца ДВ-1-М в нормальной атмосфере лабораторного помещения (+20 °С, 50% отн. влажн.). В дальнейшем измерения проводились, в основном, в интервале 4000–1500 см<sup>-1</sup>.

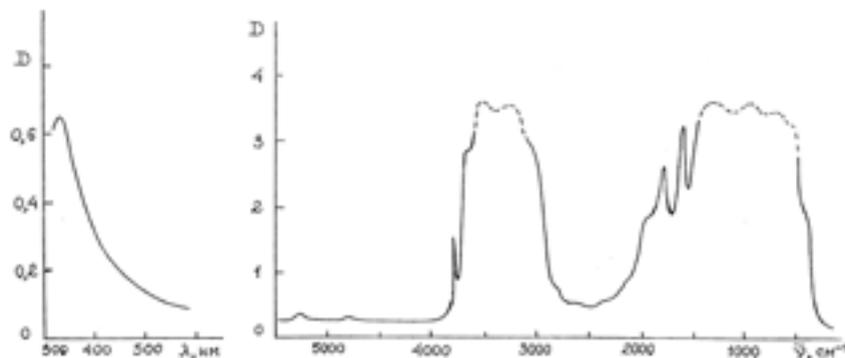


Рис 11. Спектры поглощения мезопористого стекла ДВ-1-М в видимом диапазоне

Рис 12. Спектры поглощения мезопористого стекла ДВ-1-М в ИК диапазоне

При рассмотрении спектра на рис. 12 обращает на себя внимание длинноволновая граница доступной для анализа области: 1800–1500 см<sup>-1</sup> – практически для всех образцов. Проблематичной, кроме того, оказывается работа с ПС на участке примерно 3600–3200 см<sup>-1</sup> из-за нестабильности измерений при очень высоких оптических плотностях. Эти нестабильности частично устраняются повышением числа сканирований, а также понижением разрешения, но при этом теряются важные детали спектра. Тем не менее, здесь оказывается возможным получать спектры широких полос, применяя разрешение 32 см<sup>-1</sup> вместо обычного 4 см<sup>-1</sup>. Правда, при такой замене узкие линии не регистрируются, но широкополосный спектр гидроксильного и гидратного покрова поверхности воспроизводится вполне удовлетворительно. Комбинация различных значений разрешения применялась при обработке представляемых спектров.

На рис.13 показаны в сопоставлении спектры образцов непористого стекла ДВ-1 (1), пористого ДВ-1-М (2), ДВ-1-Ш (3) и образца, выщелоченного с поверхности на определенную глубину (4). Наиболее существенны различия между ними на участке 3650–3000 см<sup>-1</sup>.

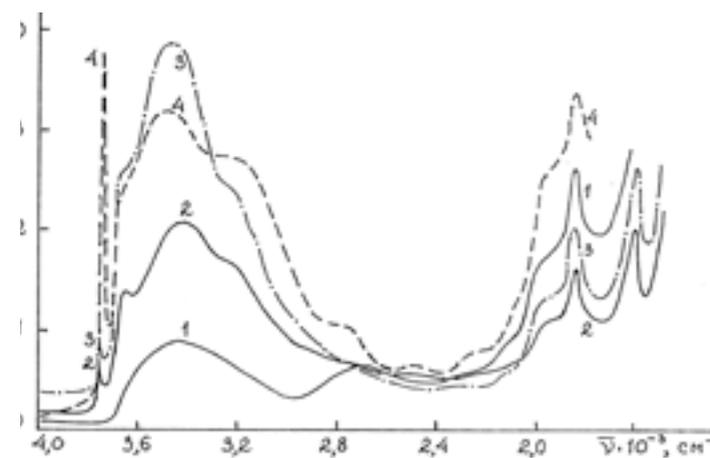


Рис.13. Спектры поглощения стекла ДВ-1:  
1 – непористого;  
2 – мезопористого;  
3 – микропористого;  
4 – мезопористого на глубину 50 мкм.

Полосы поглощения ПС в интервале 3800–2800 см<sup>-1</sup> связаны, как это было показано в §1.2, с колебательными состояниями ОН групп поверхности и сорбированных на ней молекул воды. Наиболее выражена широкая полоса

адсорбированных молекул воды с максимумом при  $3400\text{ см}^{-1}$ , что связывается обычно с колебательными состояниями в молекулах воды, адсорбированных на ОН группах поверхности [24,26].

Полоса попарно взаимодействующих ОН групп при  $3650\text{ см}^{-1}$  особенно четко проявляется в виде плеча у мезопористого стекла (спектр 2 на рис.13). Примечательно, что полоса таких попарных взаимодействий на поверхности ПС практически не возмущена в условиях значительного увлажнения поверхности, т.е. при относительных давлениях выше, чем "точка В" на изотерме адсорбции (рис.8), отвечающая завершению монослоя.

Полоса при  $3200\text{ см}^{-1}$  приписывается обычно [24,26] колебаниям в молекулах воды второго и последующих адсорбционных слоев, не связанных с ОН группами поверхности.

Непористые или частично пористые образцы (рис.13, спектры 1 и 4) показывают выраженную полосу с максимумом при  $2750\text{ см}^{-1}$ , которую можно предположительно отнести к составным колебаниям боратных групп каркаса стекла ( $1380\text{--}1310\text{ см}^{-1}$ ). Слабая полоса ОН групп, связанных с бором ( $3300\text{ см}^{-1}$ ), на спектрах ПС маскируется более сильными полосами от прочих колебательных состояний поверхности.

Характерная линия В–ОН групп при  $3700\text{ см}^{-1}$  регистрируется лишь при числе сканирований 1000 и более.

Отчетливо проявляет себя линия изолированных ОН групп поверхности на  $3746\text{ см}^{-1}$ : у мезопористого стекла – в виде слабого пика, а у частично пористого стекла – в виде сильной узкой линии. Подобное проявление невзаимодействующих ОН групп на поверхности ПС в присутствии более чем монослоя воды представляется неожиданным. Связано это может быть лишь с колебаниями внутри глобулярных или внутри ненаблюдаемых, более мелких, чем в среднем, пор в ПС, куда диффузия молекул воды ограничена геометрически или стерически.

Ниже  $2000\text{ см}^{-1}$  у всех образцов наблюдаются две полосы, одна из них ( $1650\text{ см}^{-1}$ ) определенно относится к деформационным колебаниям молекулы сорбированной воды. С основными и обертовыми колебаниями кремне- и борокислородных элементов структуры каркаса стекол связываются полосы при  $1790$  и  $1625\text{ см}^{-1}$ , причем последняя накладывается на полосу деформационных колебаний в молекуле воды ( $1650\text{ см}^{-1}$ ) [26].

Отмечаемые на рис.12 слабо выраженные максимумы относятся к составным тонам валентных и деформационных колебаний ( $\nu_{\text{ОН}} + \nu_{\text{ОН}}$ ) силанольных групп –  $4530\text{ см}^{-1}$  и адсорбированной воды ( $\nu_{\text{H}_2\text{O}} + \delta_{\text{H}_2\text{O}}$ ) –  $5265\text{ см}^{-1}$ .

Особенность рассмотренных спектров состоит прежде всего в том, что, несмотря на высокую степень гидратации поверхности ПС, колебательные состояния поверхностных ОН групп (как изолированных,

так и взаимодействующих) спектрально проявляют себя вполне отчетливо, что может свидетельствовать о присутствии на гидроксированной поверхности ПС участков либо не покрытых гидратным слоем, либо недоступных для диффузии молекул воды. Этот вопрос требует дальнейшего специального исследования.

Ввиду того, что ПС как носитель в газовом сенсоре предназначено для работы в атмосфере с более или менее высокой влажностью, представлялось весьма важным изучить спектральное поведение пористой матрицы в реальных условиях гидратированной поверхности, а также (для сопоставления с уже имеющимися данными) при де- и регидратации поверхности.

С этой целью поставлены необходимые эксперименты, результаты которых отображены на рис.14. Дегидратированная поверхность, как это явствует из спектра 1, проявляет себя в виде сильной узкой линии изолированных одиночных ОН групп при  $3746\text{ см}^{-1}$ , по мере регидратации эта линия ослабляется. Кроме того, у дегидратированного образца наблюдается остаточная полоса попарно взаимодействующих ОН групп при  $3650\text{ см}^{-1}$ , ср. с рис.1.

Спектры 1–4 на рис.14 наглядно демонстрируют последовательность стадий регидратации поверхности.

Отметим прежде всего, что в результате проводимой термообработки ( $500\text{ }^\circ\text{C}$ , 15 минут) успевает пройти только дегидратация (без

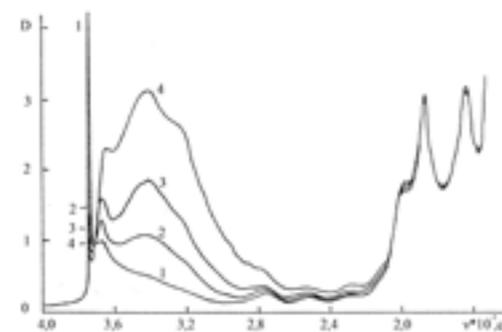


Рис.14. Спектры поглощения мезопористого стекла при его регидратации после термообработки при  $+500\text{ }^\circ\text{C}$  (1 час) спустя:

- 1 – 10 с;
- 2 – 5 мин;
- 3 – 15 мин;
- 4 – 60 мин.

дегидроксилирования!) поверхности. Об этом свидетельствует полная обратимость наблюдаемых спектральных изменений.

Далее. По мере подавления линии изолированных ОН групп усиливается полоса попарно взаимодействующих. Показательно, что полоса сорбированных на ОН группах молекул воды (или воды, ассоциированной с этими группами, см. рис.2,д) при  $3400\text{ см}^{-1}$  быстро догоняет и постепенно обгоняет по интенсивности полосу попарно взаимодействующих ОН групп ( $3650\text{ см}^{-1}$ ). Таким образом, эти два процесса протекают не последовательно один за другим (согласно идеализированной модели БЭТ), а одновременно. Предполагая, что адсорбция молекул воды может происходить лишь на ОН центрах, из вышесказанного следует сделать вывод о присутствии на поверхности участков, не покрытых слоем сорбированной воды. Вероятно, это имеет место и при нормальных для лабораторного помещения влажностях воздуха.

Теперь некоторые замечания относительно роли бора в рассматриваемых процессах.

Представляется весьма существенным факт отсутствия на полученных спектрах линий и полос, связанных с активностью В–ОН групп, несмотря на экспериментально подтвержденное высокое (17,8%) содержание оксида бора в каркасе матрицы. Если же учесть еще известное свойство бора мигрировать при термообработке к границе раздела фаз, то относительная поверхностная плотность В–ОН групп должна быть, еще больше. Фактически же ни линия ( $3703\text{ см}^{-1}$ ), ни полоса ( $3200\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ ), отвечающие колебаниям В–ОН групп, в спектрах не обнаруживаются.

В монографии [26, с.193–209] отмечается, что примесные атомы бора представляют собой сильные апротонные центры специфической адсорбции типа льюисовских, электроноакцепторные по своему характеру. Сообщается также, что на этих центрах происходит диссоциативная адсорбция молекул воды с образованием В–ОН групп. Заметим, что такое поведение поверхностных атомов бора проявляется в том случае, когда они составляют небольшую примесь в кремнеземе. В той же монографии отмечается: спектральное исследование образцов, содержащих уже 5%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , становится проблематичным.

На данном этапе вопрос о роли бора в сорбционных процессах с определенностью решен быть не может. Можно лишь предположить, что оксид бора и бораты сохраняются из-за малой своей растворимости при выщелачивании в наименее доступных для молекул, в частности, воды и, вследствие этого, гидратации поверхности здесь не происходит. Не исключено, что участки поверхности, не покрытые слоем сорбированной воды (косвенные свидетельства этого обсуждались выше), суть именно выходы на поверхность боратной фазы каркаса.

## § 2.2.2. Зондирование поверхности молекулами газов

Наиболее ценную информацию о состоянии поверхности способно предоставить зондирование поверхности ПС простыми молекулами газов из окружающей среды. В качестве зондирующих частиц использовались молекулы аммиака и диоксида углерода, а также метанола, этанола, ацетона, монооксида углерода и некоторых других [94].

На рис.15 приведены спектры образца ПС в атмосфере паров аммиака и изменение спектров с течением времени в случае дегидратированной поверхности.

При напуске паров аммиака (и неизбежно – определенного количества водяных паров) в осушенную атмосферу над дегидратированной поверхностью образца ПС немедленно начинается подавляться линия изолированных ОН групп ( $3746\text{ см}^{-1}$ ) и усиливается полоса попарно взаимодействующих ( $3650\text{ см}^{-1}$ ), при этом постепенно повышается общее поглощение, на фоне которого более или менее отчетливо выделяются две узкие полосы поглощения ( $3410$  и  $3320\text{ см}^{-1}$ ) и одна широкая ( $2800\text{ см}^{-1}$ ). На основе проведенного другими исследователями анализа подобных ПС [26, 31, 32] две первых полосы можно отнести к симметричным и антисимметричным колебаниям растяжения-сжатия в адсорбированной молекуле аммиака. Полоса же при  $2800\text{ см}^{-1}$  должна быть приписана [31] колебаниям попарно связанных ОН групп, она испытывает смещение на  $850\text{--}900\text{ см}^{-1}$  относительно своего обычного положения в спектре гидратированного образца. Общее повышение оптической плотности объясняется влиянием ионов аммония и образованием охватывающей всю поверхность образца водородной связи. Полученные нами спектральные

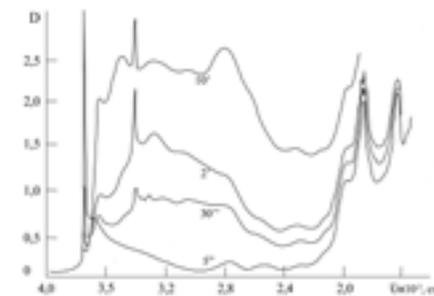


Рис.15. Спектры поглощения дегидратированного образца ПС в атмосфере паров аммиака. Цифры у кривых – время выдержки в секундах (") и в минутах (').

реакции ПС достаточно близко соответствуют приведенным на рис.3 литературным данным для кабосила.

Анализ спектров ПС в атмосфере паров аммиака позволяет сделать некоторые заключения об относительном вкладе в рассматриваемые процессы брэнстедовских и льюисовских кислотных центров. Результаты приводимых здесь измерений и их предлагаемая трактовка опубликованы в наших работах [111–115].

По всей видимости, аммиак адсорбируется на поверхности кремнезема в двух формах: ион аммония – на брэнстедовских кислотных центрах, а молекулы аммиака – на льюисовских.

На полученных нами спектрах (рис.15) с полной определенностью, подкрепленной литературными данными, к проявлениям активности льюисовских центров можно отнести выраженную и усиливающуюся со временем выдержки ПС в парах аммиака полосу при  $3410\text{ см}^{-1}$ . Полоса при  $3320\text{ см}^{-1}$ , также приписываемая центрам данного типа, выражена слабее. Льюисовская полоса при  $1640\text{ см}^{-1}$  на спектрах исследуемых образцов ПС, к сожалению, не регистрируется на фоне полосы деформационных колебаний воды.

Полоса с максимумом на  $2800\text{ см}^{-1}$  может быть результатом совокупного влияния центров обоого типа.

Мерой активности центров Брэнстеда может служить степень общего повышения поглощения образца, так как это повышение определяется охватывающей всю поверхность водородной связью с участием ионов аммония, образуемых при адсорбции именно на центрах Брэнстеда. Темпы нарастания интенсивностей полосы  $3410\text{ см}^{-1}$  и общего поглощения образца, как видно из рис. 15, практически одинаковы.

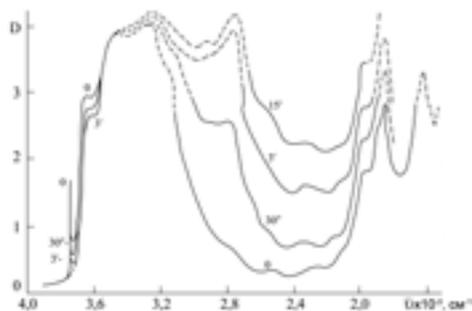


Рис.16. Спектры поглощения гидратированного образца ПС в атмосфере паров аммиака. Цифры у кривых – время выдержки в секундах (") и в минутах (').

На рис.16 приведены спектры образца ПС на воздухе с нормальной влажностью (50 %, 20 °С), а также спектры того же образца, помещенного в атмосферу паров аммиака.

Первое, что обращает на себя внимание, это сильное возрастание общего поглощения образца, что говорит о преобладающей адсорбции аммиака на брэнстедовских центрах в виде ионов аммония.

Второе – это выраженное усиление полосы при  $2800\text{ см}^{-1}$ , связываемой со взаимодействием поверхностных ОН групп с сорбированными молекулами аммиака.

Для микропористого стекла (рис.17) эти эффекты выражены значительно слабее, а полоса при  $2800\text{ см}^{-1}$  не проявляется вовсе, что может быть объяснено меньшими значениями удельной поверхности образцов.

Отметим, что во всех случаях спектры возвращались к исходному виду через 3–5 мин. после удаления аммиака из атмосферы.

Обнаружено, что эффект резкого возрастания общего поглощения образца в парах аммиака может быть ослаблен посредством обработки поверхности ПС солями щелочных и щелочноземельных металлов [94,115]. На рис.18, в частности, показан спектр образца ПС, обработанного после обжига 2 мас. % раствором карбоната натрия с последующей сушкой. Отмечается небольшое повышение общего поглощения и появление сильной узкой полосы при  $3680\text{ см}^{-1}$ , связываемой с колебаниями силанольных групп, возмущаемых в присутствии ионов натрия.

В атмосфере аммиака, в отличие от не обработанных содой образцов, спектр ПС показывает лишь слабое общее возрастание оптической плотности в полосе прозрачности, что может свидетельствовать о сокращении числа или уменьшении активности брэнстедовских кислотных центров. Характерные льюисовские полосы аммиака в интервале  $3450\text{--}3300\text{ см}^{-1}$  и  $1640\text{ см}^{-1}$  маскируются полосами колебаний гидратного покрова и воды.

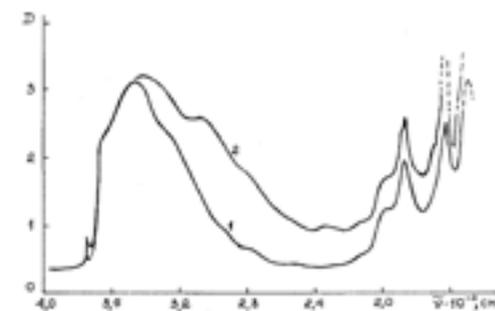


Рис.17. Спектры поглощения образца микропористого стекла в исходной атмосфере (1) и в парах аммиака (2).

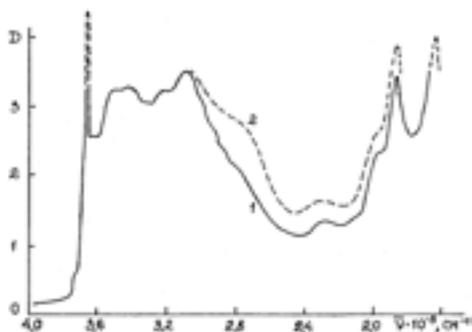


Рис.18. Спектры поглощения мезопористого стекла, обработанного в растворе карбоната натрия (2 масс.%):  
1 – на воздухе с 50 % отн. влажн., 20 °С;  
2 – в атмосфере аммиака (10 об. %).

Вообще, молекула аммиака сама по себе весьма специфический объект спектральных исследований, и трактовка его сорбционных состояний должна подкрепляться анализом спектров ПС с другим сорбатом.

На спектре, рис.19 (спектр 2) отмечается четкий пик ( $2340\text{ см}^{-1}$ ) при напуске диоксида углерода в газовую кювету с образцом. Общее поглощение при этом возрастает незначительно. Наблюдаемые спектральные изменения могут быть истолкованы как проявление активности не только бренстедовских, но и льюисовских кислотных центров на поверхности ПС.

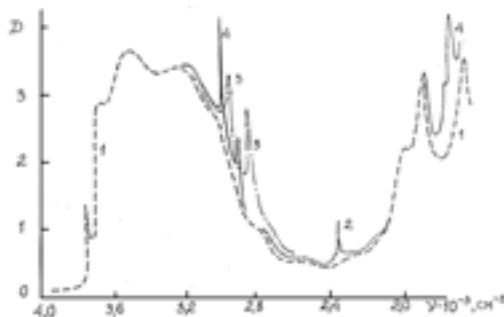


Рис.19. Спектры поглощения мезопористого стекла:  
1 – на воздухе, 50 % отн. влажн., +20 °С;  
2 – в атмосфере углекислого газа;  
3 – в парах метанола;  
4 – в парах ацетона.

Подобный же вывод следует из анализа спектров ПС в атмосфере метанола, этанола и ацетона (рис.19, спектры 3,4): везде наблюдается слабое повышение поглощения в целом и на его фоне – те или иные колебательные линии полосы ( $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ - групп).

Таким образом, проведенное спектрохимическое исследование поверхностных свойств мезопористого стекла позволило получить ряд существенных для дальнейшего данных о ПС:

Поверхность ПС имеет общий кислотный характер с показателем диссоциации цветного индикатора (кислотного типа)  $\text{pK}_a$  4,0–4,5.

Кислотная реакция дегидратированной поверхности связана с активностью кислотных центров адсорбции обоого типа (бренстедовской и льюисовской).

Гидратация не подавляет полностью линий и полос ОН групп поверхности, оставляя возможность для их взаимодействия как между собой, так и с сорбируемыми из окружающей среды молекулами паров и газов. Полученные косвенные данные дают некоторые основания предполагать наличие на поверхности ПС участков, не покрытых гидратным слоем или не взаимодействующих с сорбируемой водой (возможно, это выходы на поверхность атомов бора).

Адсорбция молекул паров и газов происходит преимущественно на бренстедовских центрах поверхности, однако спектрально проявляет себя активность и льюисовских.

Наблюдаемая спонтанная (без нагрева и вакуумирования) обратимость спектральных изменений при сорбции молекул и газов свидетельствует о том, что адсорбция имеет преимущественно физический характер и мало связана с процессами в слое сорбированной воды (близком по своим свойствам к монослою). Это, впрочем, не исключает и проявлений протолитических процессов на поверхности, на которые можно влиять дополнительной химической обработкой ПС.

### § 2.2.3. Кинетика сорбционных процессов

Изучение процессов адсорбции и десорбции в их динамике позволяет делать некоторые важные заключения о механизмах взаимодействий на поверхности и, кроме того, имеет исключительное значение для определения одного из важнейших параметров сенсоров ПС – их инерционности.

Нужно отметить, прежде всего, что, как и на прочих параметрах сорбции, на ее кинетических характеристиках в решающей степени сказываются свойства поверхности. Поэтому не только теоретическое представление этих процессов, но и прямое сопоставление экспериментальных данных, получаемых различными исследователями, оказывается проблематичным.

В монографии [116, с. 3–5] прямо указывается, что теория взаимодействия молекул с поверхностью в настоящее время только начинает развиваться. Прогресс в этом направлении тормозится отсутствием надежных данных о структуре и химическом составе поверхности, о потенциале взаимодействия сорбируемых молекул с атомами. Для развития теории и практики этих процессов необходимо дальнейшее накопление экспериментального материала.

В соответствии с вышесказанным в данном разделе внимание уделено представлению результатов исследований главным образом на качественном уровне.

### **Экспериментальный материал**

Если начать с инерционности изучаемых процессов, то первое представление о ней уже можно составить по данным рис.14 для сорбции паров воды и рис.15–17 – для паров аммиака.

В качестве наиболее показательной характеристики адсорбции воды в ПС может служить поглощение в максимуме полосы при  $3400\text{ см}^{-1}$  (колебания в молекулах воды, связанных с ОН группами поверхности). Спектр 1 на рис.18 представляет временную зависимость оптической плотности образца ПС при  $3400\text{ см}^{-1}$ , характерную для сорбционной экспоненты. Время полного установления сорбционного равновесия с окружающей средой с относительной влажностью 50% при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (исходная – около 0%) составляет примерно 1 час. Если же принимать в расчет достижение 63% от предельного значения оптической плотности, то время установления оптического сигнала составляет 15 мин.

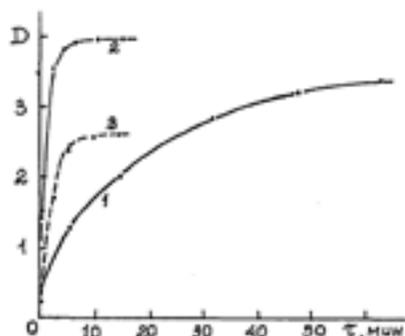


Рис.20. Кривые установления сорбционного равновесия на поверхности дегидратированного мезопористого стекла: в атмосфере паров воды (1) и аммиака (2); и на поверхности гидратированного мезопористого стекла в атмосфере паров аммиака (3).

Аналогично, для сорбции паров аммиака (спектры 2 и 3 на рис.20) времена полного и условного установления сигнала равны 10 и 2,5 мин, соответственно.

Для образцов, находящихся в атмосфере с обычной влажностью, инерционность сорбционных процессов при изменении влажности или концентрации газа практически остается той же, что и для предварительно осушенных образцов, пока сорбционная система не достигнет области капиллярной конденсации. В последнем случае возникают проблемы не только с инерционностью процесса установления сорбционного равновесия, но и с возникающей необратимостью спектральных изменений, если не применяется принудительное осушение образца нагревом или вакуумированием.

Если говорить о спонтанных процессах, в частности в случае сорбции паров воды, то, в общем, инерционность при снижении влажности выше, чем при ее нарастании. Причем с приближением к области капиллярной конденсации это различие усиливается.

Имея в виду дальнейшее использование сорбента как элемента оптической схемы, проведены измерения оптической плотности в области, переходной к капиллярной конденсации. Фотометрирование проходящего через образец ПС интегрального потока света показало резкое понижение поглощения начиная с относительных влажностей 80% (см. рис.21). Причина этого явления – иммерсия капиллярно сконденсированной влаги в порах ПС.

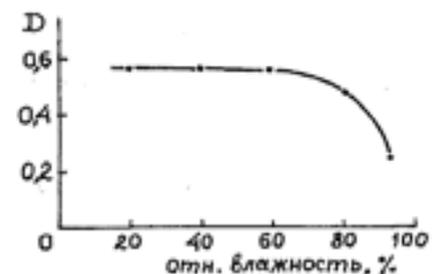


Рис.21. Изменение поглощения мезопористого стекла при изменении влажности воздуха.

Таким образом, безопасным, с этой точки зрения, пределом для работы ПС в качестве материала-носителя для газовых сенсоров являются относительные влажности не выше 70% ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Выше было уже показано, что молекулы различных газов и паров (например, воды и аммиака) взаимодействуют с поверхностью ПС с

различной скоростью, причем процесс гидратации оказывался значительно затянутым по времени, что отмечается и в литературе [117]. В ходе анализа возможных причин этого было выдвинуто предположение о существенной роли рассеяния и поглощения теплоты сорбции воды в кинетике процессов на поверхности ПС.

Ранее приводилось уже значение теплоты сорбции молекул воды для практически реализуемых условий гидратации–дегидратации, когда ПС находится в равновесии с атмосферой нормальной влажности. Это значение для сорбции молекул воды поверх сформированного нижнего монослоя воды составляет  $-44,1$  кДж/моль [24, с.863–865]. Для метанола имеются данные по теплотам сорбции на дегидратированной поверхности кремнезема  $-89,5$  кДж/моль [78, с. 122–125], для ацетона  $-60,8$  кДж/моль [26, табл.12], для диоксида углерода  $-3,5$  кДж/моль [40, с.220] и т.д.

Эти величины достаточно существенны, и для рассеяния теплоты могло потребоваться достаточное время, лишь по истечении которого равновесие с окружающей воздушной средой устанавливалось бы окончательно. Подобные явления в пористых телах исследовались ранее. В частности, в монографии [117, с.129] приведен результирующий график изменения температуры со временем при поглощении паров воды из воздушного потока, омывающего гранулу силикагеля: приращение температуры достигает величины  $15$  °С в первые минуты, затем идет ее экспоненциальное снижение в течение 20 мин и более.

В связи с тепловыми эффектами гидратации нами были поставлены эксперименты по измерению температур поверхности исследуемых пластин ПС в процессе адсорбции–десорбции.

Контактирование шарикового сляя термпары непосредственно с поверхностью пластины ПС, даже через специальное углубление в ней, не обеспечивало оптимальных условий измерения, хотя определенное изменение температуры и было зарегистрировано.

Значительно более эффективным оказалось измерение температуры поверхности посредством термовидеосистемы, для чего была сконструирована и изготовлена ячейка 1, схематически изображенная на рис.22. Пластины ПС, применяемые в этих экспериментах, имели толщину 2 мм и размеры  $20 \times 25$  мм. Пластина 6 крепилась на передней стенке ячейки, закрывая прямоугольное окно в ней через теплоизолирующую прокладку. В ячейку при помощи капельницы могло подаваться необходимое количество испаряемой жидкости 4.

Адсорбция пара происходила с внутренней стороны пластины ПС, в то время как визирование осуществлялось с наружной, что вносило, разумеется, определенные погрешности, но они неизбежны при использовании имевшейся в распоряжении аппаратуры.

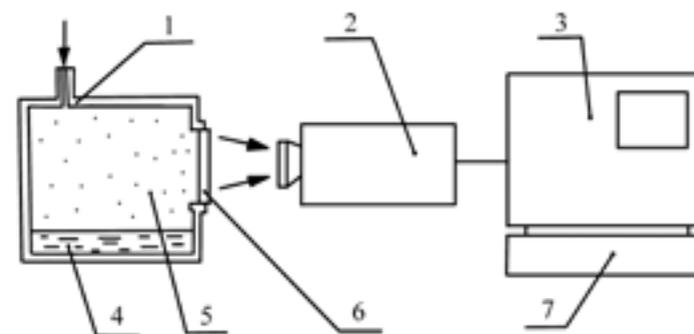


Рис.22. Установка для регистрации изменений температуры пористых образцов в процессе сорбции паров.

- 1 – испарительная ячейка с капельницей;
- 2 – ИК видеокамера;
- 3 – устройство обработки и отображения;
- 4 – испаряемая жидкость;
- 5 – паровая фаза;
- 6 – измеряемый образец;
- 7 – компьютер.

Измерения температуры проводились посредством термовидеосистемы производства Hughes Aircraft Corp. (США), модель 4500.

Система включала в себя ИК видеокамеру 2, специализированный компьютер 7, а также устройство обработки и отображения термографической информации 3 с цветным телемонитором.

ИК видеокамера обеспечивала получение термоизображения с помощью твердотельного шестиэлементного ИК детектора на основе антимоноида индия. Спектральный диапазон детектора  $2,0-5,6$  мкм, регистрируемый диапазон температур поверхности –  $20 \div +950$  °С. В диапазоне  $+10 - +50$  °С разрешающая способность по температуре составляла  $0,2$  °С. Система обеспечивала регистрацию и отображение термограмм с частотой 20 кадров/с.

Видеокамера имела угловое поле зрения  $15 \times 7,5$  град с разрешением  $0,126$  град. Диапазон фокусировки – от 10 см до бесконечности.

Показания температуры снимались по шкале на телеэкране монитора в заданной точке поверхности (на перекрестье двух штрихов) через определенные промежутки времени.

Были получены фотографические изображения получаемых термограмм (в данном случае – для сорбции метанола) на последовательных этапах сорбционного процесса. Показания температуры, представленные на термограммах T1, T2 и т.д., нанесены для примера в виде точек на

кинетической кривой адсорбции-десорбции (рис.23,б). Вообще же, отсчеты температуры в данной точке (вблизи центра образца) снимались через каждые 5 с.

Полученные зависимости для мезо- и микропористых стекол приведены на рис.23. При анализе их следует учитывать, что температура окружающего воздуха во время экспериментов составляла всего +11–12°C при относительной влажности 60%. Таким образом, перепад по влажности между внутренним объемом ячейки к окружающей атмосферой составлял около 40%. Кроме того, пониженная температура воздуха способствовала активизации процесса адсорбции по сравнению с десорбцией.

Что касается времени установления состояния насыщения паров над жидкостью внутри объема ячейки, экспериментальным путем найдено, что оно достигается (по крайней мере, на 63%) за 1,5–2 мин. Конечно, за это время определенное количество теплоты успевает рассеяться, так что реальные разности температур несколько выше измеренных. Последний фактор может быть учтен экстраполяцией ветви теплорассеяния после адсорбции пара на середине интервала  $\Delta T_{\text{алс}}$ . Например, для сорбции метанола это дает увеличение  $\Delta T_{\text{алс}}$  примерно на 12%.

Как видно из приведенных на рис.23,а,б, графиков, всплеск температуры при адсорбции паров воды составляет (с учетом поправки) 1,7 °С, а метанола – +5 °С, что коррелирует с данными по теплотам сорбции паров воды и метанола. Время нарастания температуры составляет около 1 мин, затем, по мере прохождения процесса теплорассеяния пластиной ПС, начинается медленный спад температуры, характеризующийся постоянными времени порядка 20 мин.

Процесс десорбции, начиная с момента, когда пластина ПС извлекается из ячейки на воздух, протекает за времена около 7–10 мин.

Для микропористого стекла (рис.23,в) получены более низкие значения  $\Delta T_{\text{алс}}$  и фронты их нарастания оказались затянутыми по времени (2 мин). Десорбционные процессы протекают примерно с той же скоростью, что и у мезопористых образцов. Наблюдаемое снижение разности температур можно объяснить меньшей удельной поверхностью микропористого стекла по сравнению с мезопористым, хотя более высокие значения относительного объема пор дают снижение теплопроводности и кажущееся понижение теплоемкости.

#### Теплофизическая интерпретация наблюдаемых явлений

Для интерпретации наблюдаемых явлений привлечены модели и математическое описание, представленные, в общем виде, в монографиях [118,119].

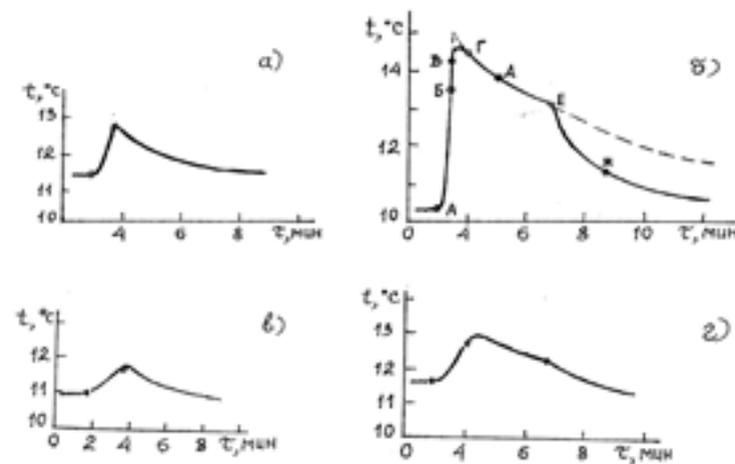


Рис.23. Темпы установления температуры ПС в процессе сорбции в системах:

- а) мезопористое стекло – пары воды;
- б) мезопористое стекло – пары метанола;
- в) микропористое стекло – пары воды;
- г) микропористое стекло – пары метанола.

Движущая сила процесса массообмена, в частности сорбционного, представляет собой разность равновесной  $C_p$  и текущей  $C_c$  концентраций газа (под текущей концентрацией мы имеем в виду изменяющуюся во времени концентрацию газа непосредственно у поверхности ПС). Средняя по поверхности скорость массопередачи описывается уравнением [118, с.92– 94].

Процесс, диффузии в ПС может быть представлен уравнением следующего вида:

$$\frac{dm}{F d\tau} = K_c (C_p - C_c), \quad (13)$$

где  $dm/d\tau$  – переносимая в единицу времени масса;  
 $F$  – площадь поверхности сорбента;  
 $K_c$  – коэффициент массопередачи.

В стационарном режиме в пластине сорбента устанавливается градиент концентрации пара, как показано на рис.24.

Из четырех известных видов диффузии при адсорбции (свободная, кнудсеновская, поверхностная и твердотельная) в мезопористом стекле реализуются кнудсеновская и поверхностная, а в микропористом – свободная [119].

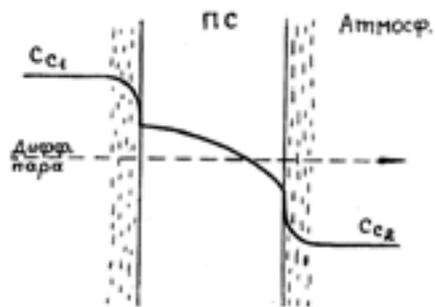


Рис.24. Распределение концентрации паров в процессе сорбции пористым стеклом в схеме по рис. 30.

Процесс диффузии в ПС может быть представлен уравнением следующего вида:

$$\frac{dC_c}{d\tau} + \frac{d\alpha}{d\tau} = \text{div}(D \text{grad} C_c) \quad (14)$$

Здесь  $D$  – коэффициент диффузии;  
 $\alpha$  – величина адсорбции.

При адсорбции выделяется теплота конденсации пара и теплота адсорбции:

$$q^* = q_{\text{конд}} + q_{\text{адс}} \quad (15)$$

Решение дифференциального уравнения теплопереноса в пластине ПС с учетом внутреннего источника для изотермических условий представляется в общем виде, как [157, с.136]:

$$t_c - \bar{t}(\tau) = \frac{r^*(C_p - C_c)}{C} \times \frac{R_v}{R} \cdot \frac{Lu}{Bi} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} B_n \mu_n^2 B_m \times \\ \times \frac{\mu_m^2}{\mu_n^2 - \mu_m^2 Lu} \cdot [\exp(-\mu_m^2 Lu Fo) - \exp(-\mu_n^2 Fo)], \quad (16)$$

где  $t_c$  и  $\bar{t}(\tau)$  – температуры окружающей среды и пористой пластины, соответственно;

$B_n, B_m$  – специальные функции массобменного критерия Био;

$\mu_n, \mu_m$  – корни характеристических уравнений;

$R_v$  – удельная поверхность;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$Lu, Bi, Fo$  – критерии физики тепло- и массопереноса.

Коэффициент массопроводности  $K \approx \partial C_c / \partial \alpha$ , соответствующий величине газопористости ПС, теплопроводность, температуропроводность

и прочие теплофизические характеристики ПС – взяты из работы [79]. Коэффициент распределения функции равновесия  $A_{\text{рн}}$  принят равным величине адсорбции паров воды в ПС – см. изотерму 1 на рис.8.

Расчет, проведенный по ур. (16) для адсорбции паров воды в заданном интервале относительных давлений (60–95%), дал величину  $\Delta T = 2\text{К}$ , удовлетворительно согласующуюся с экспериментальной (см. рис.8).

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования и расчеты позволили обнаружить тепловые эффекты в ПС, достаточно существенные в случае паров воды и метанола, и показать, что времена установления стационарного теплового режима и сорбционного равновесия образцов примерно одинаковы, так что тепловые процессы в значительной или даже в решающей степени определяют кинетику адсорбции паров и газов с высокими значениями теплот адсорбции на поверхности ПС [120].

Это заключение особенно существенно для сорбционных систем, работающих в контакте с атмосферой, влажность которой в реальных условиях может изменяться.

## § 2.2.4. Оценка матрицы как носителя молекул индикаторов

Представленный выше экспериментальный материал и его интерпретация дают возможность оценить перспективы применения натриевоборосиликатного ПС в качестве носителя (матрицы) чувствительного элемента газового сенсора.

В данном разделе будет сделана такая оценка ПС и подведены основные итоги его изучения.

1. Исследования химического состава исходного стекла ДВ-1 и мезопористого продукта его обработки ДВ-1-М показали повышенное по сравнению с прототипными материалами содержание оксида бора в ПС. Как известно, бор формирует на поверхности ПС, центры специфической адсорбции льюисовского типа, поэтому следует предполагать адсорбцию газовых молекул в значительной мере на центрах именно этого типа.

2. По преимуществу аморфное вещество боросиликатного каркаса ПС обладает все же некоторой долей, кристаллических областей – около 6%. Кристаллическим областям оказались более свойственны фазы типа Silica X, Cryst. low Syn., а также некоторых боратов и силикатов (в том числе – алюмосиликатов) и, кроме того, в ряде случаев – чистого оксида бора.

3. Найденные преимущественные размеры пор в мезопористом стекле составили (по оценкам различными методами) величины от 7,5 до 9,5 нм, распределение – моодисперсное. Размеры структурных элементов каркаса ПС примерно на порядок выше. Соотношение полученных размеров и длин

волн видимого света дало основание предполагать прозрачность образцов ПС в этом диапазоне спектра, что и подтверждено измерениями: оптическая плотность 0,5 мм пластин ПС составила около 0,1 на длине волны зеленого света. Довольно значительным оказалось рассеяние на крупномасштабных (порядка длины волны света) неоднородностях структуры ПС.

4. Получена обработкой изотерм адсорбции и подтверждена прямыми наблюдениями каналоподобная конфигурация пор, таким образом доказана справедливость для исследуемого ПС модели капилляров с открытыми концами. В мезопористом стекле, следовательно, должен осуществляться смешанный кнудсеновский и поверхностный тип диффузии, в то время как для микропористого – свободный тип.

5. Показано, что формирование монослоя воды на поверхности ПС завершается при относительной влажности около 40% (20 °С), а капиллярная конденсация начинается с 60 %. При капиллярной конденсации начинается постепенное просветление образца из-за иммерсии влаги в порах ПС.

6. Измерена сорбционная емкость ПС: 0,06 г/см<sup>3</sup> по образованию монослоя воды и 0,30 г/см<sup>3</sup> – по заполнению ПС капиллярно конденсированной влагой.

7. Кинетические кривые адсорбции–десорбции показали довольно значительные времена установления равновесия: 15 мин для паров воды, 2,5 мин – для метанола, 1 мин – для аммиака (по спектральным измерениям). В случае высокоэнергетической адсорбции кинетика процесса в значительной мере определяется временем рассеяния выделяемой теплоты адсорбции. Сорбированная на поверхности ПС вода существенно модифицирует все свойства и поведение поверхности.

8. Показано, что сорбируемые в ПС молекулы паров и газов дают более или менее выраженные спектральные проявления в ИК диапазоне. Продемонстрирована активность кислотных центров поверхности бренстедовского и льюисовского типов. Особенно существенно последнее: оказалось, что льюисовские центры проявляют себя не только на вакуумно-термически обработанной поверхности, но и на гидратированной – в случае монослоя вода и больше. Это очень важно для прогноза чувствительности сенсоров к тем или иным газам.

Показано, что на активность тех или иных центров можно влиять предварительной химической обработкой поверхности: например, сода подавляет бренстедовскую активность.

9. Обнаружена спонтанная обратимость спектральных изменений при удалении сорбируемого газа из атмосферы над образцом ПС – спектры восстанавливались с различной степенью полноты и с различными временами без специального нагрева или откачки.

Причем это наблюдалось лишь в случае гидратированной поверхности ПС. Данное свойство весьма ценно с точки зрения дальнейших разработок

газоанализаторов, действующих автоматически в реальном масштабе времени.

10. Экспериментами по фотометрическому титрованию образцов ПС продемонстрировано, что цветные индикаторы-красители, собираясь из растворов на поверхности пор ПС, показывают характерное цветоизменение в зависимости от рН раствора и параметр кислотности поверхности ПС. Показатель диссоциации цветного индикатора кислотного типа на поверхности ПС составляет величину  $pH_A$  4,0–4,5, т.е. на 2–3 единицы ниже, чем у пропитывающего раствора того же индикатора.

11. Получены экспериментальные данные, позволяющие предполагать несводимость происходящих гетерогенных процессов в «сухих» образцах ПС к реакциям в слое сорбированной воды, аналогичным протолитическим процессам в жидких растворах.

Все перечисленное только что дает основания считать ПС одним из оптимальных и перспективных материалов для дальнейшей разработки на его основе газочувствительных сенсоров, работающих обратимо. Особенно ценной при этом представляется обнаруженная принципиальная возможность перевести при помощи цветных индикаторов рабочий, спектральный диапазон сенсоров из плохо обеспечиваемой приборно ИК области в видимую.

В связи с этим выдвигается задача исследования спектрохимического поведения тройной гетерогенной системы: «ПС–сорбированный цветной индикатор–индицируемый газ», чему и посвящены последующие главы.

## **ГЛАВА 3**

### **ЗАКРЕПЛЕННЫЕ МОЛЕКУЛЫ**

### **ОРГАНИЧЕСКИХ ИНДИКАТОРОВ**

#### **§ 3.1. Спектрохимия молекул индикаторов фталеинового ряда**

Первые же визуальные наблюдения показали в ряде случаев отчетливую цветную реакцию образцов ПС, содержащего в порах индикатор без растворителя, на появление в атмосфере таких паров и газов, как аммиак, углекислый газ, сернистый газ и др. Иногда цветная реакция имела

обратимый характер, иногда – нет, и это явление с очевидностью требовало разностороннего исследования для выяснения потенциальной возможности применения подобных сорбционных систем в спектрально-оптических сенсорах состава газовой среды.

Среди первых была выдвинута гипотеза, что индикаторный краситель находится на поверхности ПС в виде раствора в слое сорбированной воды и воспроизводит известные цветоизменения, по мере того как газ растворяется в этом слое. Однако от этой гипотезы пришлось отказаться сразу же после экспериментов с образцами, нагретыми до +80 °С и выше: они продемонстрировали в этих условиях не снижение чувствительности – а как раз наоборот. Становилось ясно, что процессы здесь имеют иной характер и требуют иного подхода.

Для экспериментов были выбраны цветные индикаторы фталеинового ряда: фенолфталеин, тимолфталеин, бромкрезоловый пурпуровый и др. Так как поведение и реакции этого типа индикаторов хорошо изучены, экспериментальные данные достаточно полны, теория равновесия в растворах подробно разработана, фталеиновые красители в ПС представлялись наиболее удобным объектом для сопоставления и изучения специфических особенностей взаимодействия газ – сорбат.

Кроме того, для ряда газов эта индикаторная система показала обратимое цветоизменение с небольшими постоянными времени. Она же, как оказалось в дальнейшем, получила и большое практическое значение.

Исследованию поведения, свойств и реакций с газами индикаторов фталеинового ряда, сорбированных на поверхности ПС, и посвящена, главным образом, эта глава.

Фталеиновые индикаторы [7, т.1, с.133-168], пожалуй, наиболее широко применяются в практике кислотно-основного титрования в водных и неводных растворах. В воде фталеины трудно растворимы, в спиртах – легко.

В твердом состоянии названные реактивы, как правило, бесцветны.

В слабо и умеренно кислой среде фталеины не окрашены, в сильных кислотах приобретают слабую розовую окраску. В щелочной среде они показывают глубокую пурпурную или голубую окраску.

Наиболее характерно поведение фенолфталеина [121–123]. Химическое название его: ди-*n*-диоксидифенилфталид, брутто-формула – C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, молекулярная масса 318,3 а.е.м. Белый кристаллический порошок, неустойчивый на воздухе, плавится при температуре 250 °С. В воде нерастворим, но 1 г порошка растворяется в 13 мл этанола. Хорошо растворим в щелочных растворах.

В качестве индикатора обычно рекомендуется 0,1 масс.% раствор в этаноле (чистом или в 60% водном растворе). Интервал перехода окраски растворов фенолфталеина – от pH 8,2 (бесцветный) до pH 9,8 (пурпурный),

pH<sub>1/2</sub> = 9,5. Максимум поглощения окрашенного водно-спиртового раствора индикатора приходится на 553 нм [122,с.176]. В концентрированном спиртовом растворе индикатор показывает сине-фиолетовую окраску.

Интенсивность окраски обычного раствора в щелочной области на воздухе со временем уменьшается. Причин такого явления несколько: образование в растворе бесцветного карбинольного основания; окисление индикатора кислородом воздуха; растворение углекислого газа. Последние два процесса имеют необратимый характер, если не принимаются специальных мер для восстановления свойств индикатора.

По некоторым данным [7,т.1,с.136], раствор фенолфталеина дает характерную окраску при попадании на поверхность твердых оснований, даже в случае слабо растворимых гидроокисей таких металлов, как магний, цинк и пр.

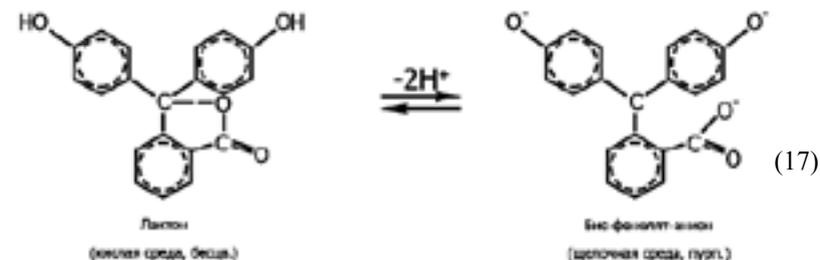
Проведенные нами опыты с твердым фенолфталеином показали, что при совместном растирании бесцветных порошков индикатора и соды (карбоната натрия) появляется слабая розовая окраска смеси, при воздействии паров аммиака она резко усиливается и сохраняется потом в течение нескольких суток, постепенно светлея. Пары кислот (соляной, уксусной) быстро и необратимо обесцвечивают исходную смесь, углекислый газ видимого действия не оказывает.

Эти непосредственно наблюдаемые явления полезны для понимания поведения осадков индикаторов на поверхности ПС.

В растворах фенолфталеина изменения в окраске происходят из-за смещения протолитического равновесия и вызываемых этим структурных изменений.

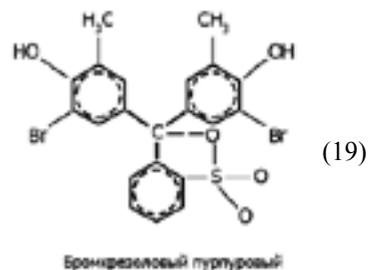
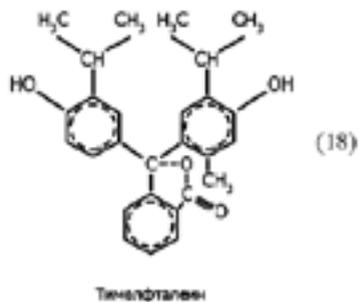
Исходная лейкоформа, сохраняемая в кислой среде, представляет собой лактон, характерным признаком которого является связь С–О–С, замкнутая на центральный атом углерода ("лактонный мостик"). В щелочном растворе отщепляются два иона водорода, и образуется бис-фенолят-анион. Связь С–О центрального атома подвергается внутримолекулярному гетеролизу, так что на атоме углерода возникает положительный заряд.

Схема процесса такова [7,т.1,с.133; 123,с.187]:



Положительный заряд центрального атома углерода нейтрализуется отрицательным зарядом одного из фенольных атомов кислорода, что приводит к образованию хинон-метидной связи. Таким образом, появление окраски данного соединения определяется формированием двух переходящих друг в друга хиноидных кольцевых систем с нарушением плоскостности молекулы, а также появлением двух отрицательных зарядов с усилением электронодонорности функциональных групп. Это находится в согласии, соответственно, с шестым и четвертым положениями теории цветности органических соединений [123].

Подобные же механизмы цветоизменения реализуются и в других исследованных индикаторах фталеинового ряда: тимолфталеин, тимол- и бромтимолсульффталеин, дибром-*o*-крезолсульффталеин (бромкрезоловый пурпуровый) и т.д. Существенным для дальнейшего рассмотрения отличием от фенолфталеина перечисленных только что индикаторов является наличие в их молекулах метильных групп в роли заместителей водорода в фенольных кольцах, например:



### § 3.2. Взаимодействие с молекулами, находящимися в газовой фазе

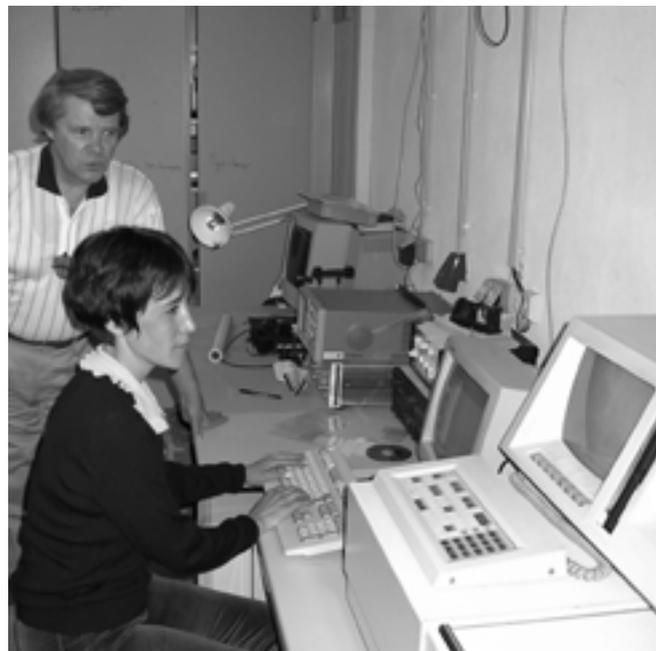
Отдавая в спиртовых и водно-спиртовых растворах протон, индикаторы фталеинового ряда проявляют себя как слабые кислоты. В растворах устанавливаются равновесия типа:



Для фенолфталеина и тимолфталеина в точке перехода происходит изменение окраски от бесцветной («кислой») к пурпурной или синей («щелочной»), для бромкрезолового пурпурового и тимолового синего «щелочная» окраска та же, а «кислые» среды имеют желтый цвет.



*Делегация ученых из Университета ИТМО (проректор профессор Ю.Л. Колесников, профессора А.Ф. Новиков и В.И. Земский) на приеме у ректора Университета города Зиген (ФРГ), 2000 г.*



*В лаборатории Университета г. Зиген (ФРГ), 2002 г.*

В отличие от выведенного в [7, т.1, с.92-93], для двухосновных кислот-индикаторов в точке перехода будет иметь место:

$$pH = -\frac{1}{2} \lg K_A = \frac{1}{2} pK_A = \frac{1}{2} pK_{инд.} \quad (21)$$

Для приготовления образцов использовался метод объемной диффузии индикатора в ПС из раствора в течение времени, необходимого для установления сорбционного равновесия – от 24 часов и более, в зависимости от толщины образца.

Образцы затем извлекались из раствора, подсушивались на воздухе при комнатной температуре 1 час, после чего проходили сушку при +80 °С, 1 час, для удаления остатков растворителя с поверхности.

Перед измерениями образцы пористых индикаторов выдерживались в нормальной атмосфере лабораторного помещения – для исключения влияния на результаты переходных процессов при сорбции влаги из воздуха.

Для приготовления растворов использовались покупные индикаторы и реактивы с максимально доступной степенью чистоты. В частности, применялся фенолфталеин марки ч.д.а., соответствующий требованиям ГОСТ 5850-72.

Растворителем служил 60% раствор этанола в воде. Фенолфталеин растворялся до состояния насыщения, после чего осадок отфильтровывался. В полученном растворе (это соответствовало концентрации 0,1 масс.%) проводилась пропитка образцов ПС, приготовленных, как описано в §2.1.1.

Исходный раствор фенолфталеина имел pH 6,5. Варьирование величины pH обеспечивалось добавлением в раствор необходимого количества либо гидроксида, либо карбоната натрия.

На рис. 10, кривая 1, уже приводилась зависимость оптической плотности исходного раствора в максимуме поглощения (560 нм) от показателя кислотности, из нее видно, что  $pH_{1/2} = 9,3$ .

Как уже отмечалось, появление этого пика поглощения связывается с раскрытием и с замыканием лактонного мостика, см. формулу (17).

Для получения окраски у образцов ПС они обрабатывались в щелочных растворах, так как реакция поверхности ПС кислая (см. §2.1.2). При этом обнаружилось непредвиденное осложнение [112].

Обработка образцов в растворах фенолфталеина, подщелоченных едким натром, не давала окраски вообще вплоть до pH 12. Выше начиналось уже растворение силикатного каркаса матрицы. Ни вариации pH, ни воздействие паров аммиака, имеющего основную реакцию, практически не влияли на спектры.

Проведенные исследования показали, что ответственным за подобное поведение образцов ПС является вещество-источник гидроксид-ионов. Из серии исследованных веществ к окрашиванию образцов приводили

лишь карбонаты натрия и калия, их фториды, а также некоторые другие гидролизующие соли.

Серия проведенных экспериментов позволила, в частности, выявить оптимальную, с точки зрения величины оптической плотности образца и кинетики ее установления в атмосфере интересующих газов, концентрацию соды в растворе – 2 масс.%.

Обсуждавшаяся ранее в §2.1.2 зависимость поглощения от величины pH (рис. 10, кривая 2) получена на образце ПС, обработанном в растворе именно этого состава: 0,1 масс.% фенолфталеина, 2 масс.% соды в 60 об.% этаноле.

Спектры пропитывающих растворов различной кислотности показаны на рис.25, спектры обработанных в этих растворах ПС в видимом диапазоне представлены на рис.26. Спектр окрашенного раствора (pH 10,5) демонстрирует узкую сильную полосу при 560 нм с коэффициентом молярного поглощения 133 л/мм·моль и более широкую и слабую полосу с максимумом при 325 нм.

На пористом образце воспроизвелась практически с той же интенсивностью эта последняя полоса (рис.26). Длинноволновая же полоса, сниженная в 4 раза по интенсивности, испытала уширение и гипсохромный сдвиг примерно на 10 нм.

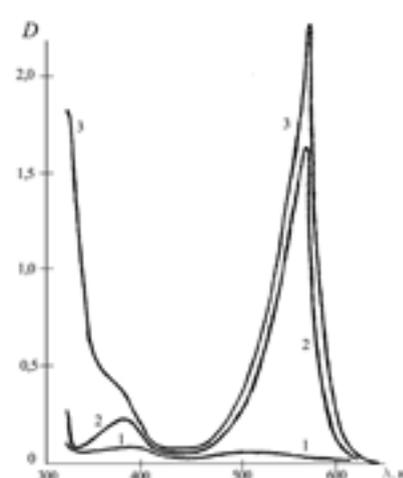


Рис.25. Спектры поглощения пропитывающих растворов, имеющих кислотность: 1 – pH 3,5; 2 – pH 9; 3 – pH 10,5.

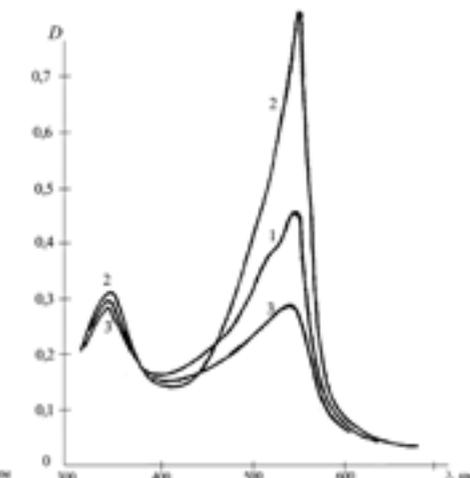


Рис.26. Спектры поглощения образца мезопористого стекла, обработанного в 0,1 масс.% фенолфталеина с добавлением 2.масс.% соды (pH 10,5): 1 – в исходной атмосфере; 2 – в атмосфере паров аммиака (10 об.%) 3 – в атмосфере углекислого газа (10 об.%).

Коротковолновая полоса, по всей видимости, относится к  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходу в замкнутых системах сопряженных двойных связей ("ароматических ядрах") внутри молекулы фенолфталеина – переходу типа  $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$  [123, с.41–45]. Поскольку при адсорбции плоскостность ароматических ядер, очевидно, не нарушается, сохранение этой полосы у закрепленной на поверхности ПС молекулы вполне закономерно.

С другой стороны, наиболее значительное влияние поверхность должна оказывать на состояние лактонного мостика, именно об этом свидетельствует изменение полосы при 550–560 нм. Поверхностные группы в порах ПС, видимо, участвуют в переносе заряда с атома кислорода на центральный атом углерода, что эквивалентно замыканию лактонного мостика, сопровождаемому обесцвечиванием индикатора, см. структурную формулу (17). Наиболее вероятно, что такими поверхностными группами являются силанольные группы ПС, об этом говорит наблюдаемое отсутствие окраски при добавлении в исходный раствор небольших количеств едкого натра. Окраска появляется, как указывалось, лишь в присутствии карбоната натрия (2 масс.%), приносящего на поверхность избыточное количество ионов натрия. Роль их может быть различной.

Во-первых, путем ионного обмена они способны замещать протоны в силанольных группах, изменяя энергию и длину связи между сорбированной молекулой фенолфталеина и поверхностью поры и повышая тем самым степень свободы лактонной группы.

Во-вторых, ионы натрия могут замещать протоны в ОН группах молекулы фенолфталеина, образуя динариевую соль. Такое замещение может изменять (усиливать) колебательную активность хромофорной группы сорбированной молекулы.

В-третьих, не исключена локализация окрашенной формы фенолфталеина на гипотетических негидратированных участках поверхности ПС. Возможно, именно здесь, в местах выхода на поверхность боратной фазы каркаса ПС, осаждаются ионы натрия, активирующие хромофорную группу сорбируемых молекул фенолфталеина.

Спектральные реакции образцов ПС, содержащих фенолфталеин и соду, представляет рис.26 [112–114]. Коротковолновая полоса ароматических ядер остается, как и следовало ожидать, невозмущенной, изменение интенсивности испытывает лишь полоса при 550 нм: пары аммиака ее усиливают, а углекислый газ ослабляет вплоть до полного обесцвечивания образца. Эти изменения оказались обратимыми: после удаления паров аммиака спектр образца полностью восстанавливается за 5 мин (ср. с 10 мин для чистого ПС, §2.2.2), после углекислого газа – за 6 минут (для чистого ПС – за 2 минуты).

Из этих наблюдений можно сделать следующие выводы.

Молекулы аммиака, как и диоксида углерода, взаимодействуя с закрепленными на поверхности молекулами фенолфталеина, оказывают влияние, главным образом, на состояние хромофорной группы (лактонного мостика). Очевидно, влияние это осуществляется непосредственно, без участия протолитических процессов, известных для растворных реакций. Количество растворителя (воды в монослое) явно недостаточно для такого рода процессов. К тому же подтвердилось сохранение и даже возрастание чувствительности образца к газам при повышении температуры.

Обнаруженное различие в скоростях процессов, протекающих на поверхности чистого ПС и ПС, модифицированного фенолфталеином, может также свидетельствовать о различных механизмах сорбции в том и в другом случае.

Неожиданный результат дало сопоставление спектрального отклика образцов на рН пропитывающих растворов и на концентрацию газообразных кислоты и основания (углекислого газа и аммиака).

Если бы дело было в растворении газа в слое сорбированной воды и последующих, известных для растворов процессах, то поглощение образца при адсорбции газов должно было бы следовать вдоль кривой оптического титрования. Эксперимент же показывает иное: на рис.10,б, видно, что оптическая плотность образца при напуске в кювету аммиака совершенно не укладывается на кривую зависимости от величины рН раствора. В «кислом» участке кривой подобное же несоответствие.

Таким образом, есть все основания утверждать, что газовые молекулы взаимодействуют непосредственно с лактонной группой закрепленной молекулы фенолфталеина. Квадрупольная молекула диоксида углерода, сорбируясь, замыкает локальный диполь  $C^+ - O^-$ , образуемый центральным атомом углерода и концевым атомом кислорода карбокси-анионной группы, см. структурную формулу (17). Это эквивалентно замыканию лактонного мостика, влекущему за собой обесцвечивание образца.

С другой стороны, полярная молекула аммиака, взаимодействуя с сорбированным фенолфталеином в его лейкоформе, видимо, оттягивает на себя электронную плотность атомов кислорода в замкнутом до того лактонном мостике, давая эффект его размыкания. Тем самым подтверждается механизм взаимодействия, за который ответственны льюисовские кислотные центры поверхности.

Данный вывод находится в определенном противоречии с литературными данными [24,26,31,32,69,70], согласно которым льюисовские центры имеются лишь на дегидратированной поверхности кремнезема, в частности ПС, а на гидратированной, как в нашем случае, только бренстедовские.

Все вышесказанное позволяет считать, что в изучаемой системе мы имеем дело, главным образом, с апротонным механизмом гетерогенных

реакций, и здесь более применима теория кислот и оснований Льюиса, развитая в дальнейшем Пирсоном [124–126].

Аналогичное спектральное поведение демонстрируют образцы ПС, обработанные в 0,1 масс.% растворе тимолфталейна с добавлением соды (2 масс.%), см. рис.27. Переход цвета здесь происходит от бесцветного («кислая» область) к синему («щелочная»). Коротковолновая полоса здесь bathochromно смещена и более интенсивна по сравнению с тем, что наблюдается у фенолфталейна. Видимо, причина состоит в действии ариметильных заместителей вокруг ароматических ядер в молекуле тимолфталейна. Адсорбированный аммиак усиливает и смещает эту полосу к фиолетовому краю спектра, влияние аммиака на полосу лактонного мостика аналогично наблюдаемому для фенолфталейна.

Спектральное поведение бромкрезолового пурпурового, имеющего переход окраски от желтого к пурпурному в нейтральной области, показывает некоторые специфические особенности (рис.28). Концентрация здесь та же, что и у других индикаторов, однако выраженная цветная реакция на газы у образцов ПС не требовала вводить в исходный раствор значительные количества соды, достаточно было нескольких капель раствора едкого натра (0,2%).

Полоса, связанная с ароматическими ядрами в молекуле, по своей длине волны и интенсивности занимает среднее положение между фенолфталейном и тимолфталейном, ибо ароматические кольца менее отягощены заместителями, чем у тимолфталейна, см. формулу (19). Вторая полоса, связанная с состоянием сульфогруппы, исходно более слабая.

Аммиак, сорбируясь, возбуждает эту последнюю полосу и одновременно подавляет коротковолновую. Если у фенол- и тимолфталейна лактонный мостик перекрывается молекулой аммиака, практически не затрагивая ароматические кольца, то у бромкрезолового пурпурового

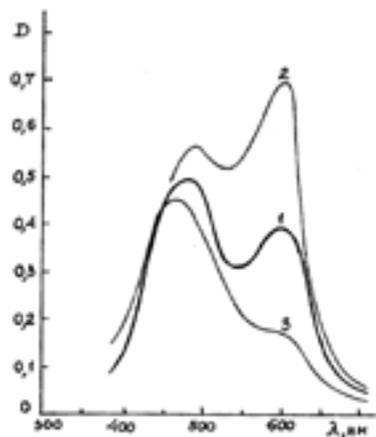


Рис.27. Спектры поглощения образцов мезопористого стекла, обработанных в растворе тимолфталейна с добавлением едкого натра:  
1 – образец из раствора с pH 3,5; 2 – то же с pH 9; 3 – то же с pH 10,5; 4 – то же в атмосфере паров аммиака (10 об.%).

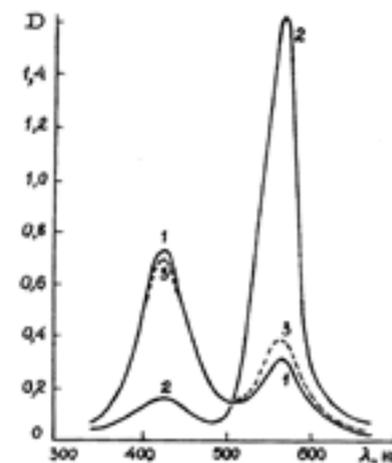


Рис.28 (Рис.38) или Рис. 37 (Рис.28)???  
Спектры поглощения образцов мезопористого стекла, обработанных в 0,1 масс.% растворе бромкрезолового пурпурового индикатора (pH 6,5):  
1 – в исходной атмосфере;  
2 – в атмосфере паров аммиака (1 об.%);  
3 – в атмосфере углекислого газа (10 об.%).

цепи сопряженных связей, видимо, накладываются друг на друга, так что происходит «перекачка» интенсивностей полос.

Таким образом, здесь мы имеем две аналитические полосы, что весьма перспективно для повышения чувствительности и селективности действия сенсоров на основе этого индикатора.

Специфичной является реакция на углекислый газ образцов ПС, содержащих в порах бромкрезоловый пурпуровый: коротковолновая полоса остается практически невозмущенной, а длинноволновая показывает изменение того же знака, что и в случае аммиака, но значительно слабее. Уже один этот факт достаточно убедительно подтверждает аprotонный характер гетерогенных взаимодействий в рассматриваемой системе.

Проведенные нами далее ИК измерения подтверждают и расширяют изложенные выше представления [113–115].

Фенолфталейн без добавок, закрепленный на поверхности ПС, тем более в малых концентрациях, практически никак не сказывается на спектральном поведении, повторяя картину, свойственную чистому ПС (рис.19). Подавляется лишь пик изолированных ОН групп (3746 см<sup>-1</sup>).

То же можно сказать и о поведении бромкрезолового пурпурового в ПС.

Присутствие фенолфталейна не сказывается на ИК спектре образцов с содой, ср. рис.18 и 29.

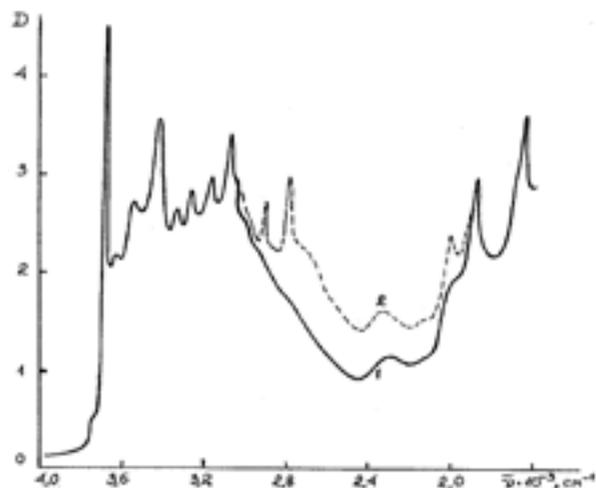


Рис.29. Спектры поглощения образца мезопористого стекла, обработанного в 0,1 масс.% раствора фенолфталеина с добавлением 2 масс.% соды:  
1 – в исходной атмосфере;  
2 – в атмосфере паров аммиака. (10 об.%).

Помещение образца с фенолфталеином в атмосферу углекислого газа на ИК спектре никак не отражается, а вот действие аммиака оказывается существенно отличным от того, что свойственно чистому ПС (рис.16). Если в видимой области спектра (рис.26) реакция выражена сильно, то в ИК области – очень слабо. Похоже, что активность бренstedовских центров подавлена. В еще большей степени это справедливо для бромкрезолового пурпурового (рис.30).

К сожалению, полоса колебаний сорбированного аммиака в молекулярной форме ( $3410\text{ см}^{-1}$ ) полностью замаскирована колебательными состояниями ОН групп и воды.

Отмечено, однако, некоторое взаимодействие колебательных состояний поверхностных групп и аммиака. Спектры, полученные в ближней ИК области на спектрофотометре UV-360, показывают возрастание интенсивности полосы составных (валентных и деформационных) колебаний в ОН группах как силанольных, так и гидратных ([27], табл.3.2) на частотах около  $5000\text{ см}^{-1}$  (2 мкм) и  $4350\text{ см}^{-1}$  (2,2 мкм) (см. рис.31).

Зафиксировано также появление в присутствии аммиака полосы, отвечающей обертоны ( $2\nu_{\text{N-H}} = 6660\text{ см}^{-1}$ ) валентных колебаний молекулярного аммиака [32–35], что может служить косвенным подтверждением активности поверхностных кислотных центров льюисовского типа.

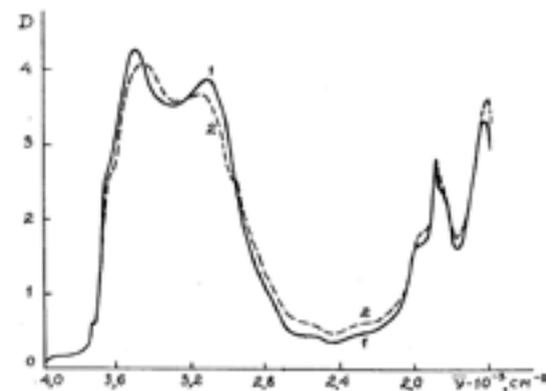


Рис.30. Спектры поглощения образца мезопористого стекла, обработанного в 0,1 масс.% растворе бромкрезолового пурпурового:  
1 – в исходной атмосфере;  
2 – в атмосфере паров аммиака (10 об.%).

Таким образом, данные спектральных измерений в видимом и ИК диапазоне, рассматриваемые в комплексе, приводят к следующему заключению: визуальная цветная реакция индикатора, закрепленного на поверхности ПС, проявляется при условии подавления активности бренstedовских и сохранения льюисовских кислотных центров. Это может достигаться благодаря имеющимся в молекуле индикатора специальным

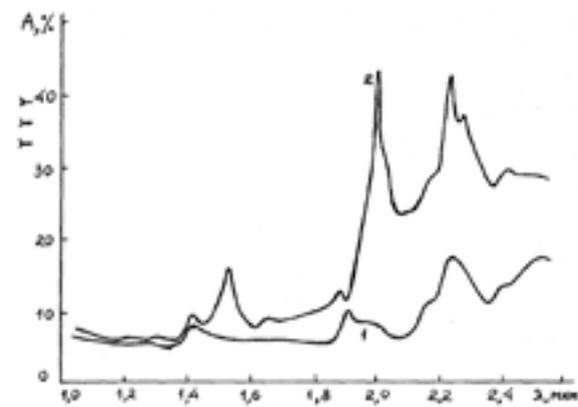


Рис.31. Спектры поглощения образца мезопористого стекла, содержащего 0,1 масс.% индикатора бромкрезолового пурпурового:  
1 – в исходной атмосфере;  
2 – в атмосфере паров аммиака (10 об.%).

группам (вроде метильных у бромкрезолового пурпурового) или благодаря специальной химической обработке поверхности (например, в содовом растворе в случае фенолфталеина). Взаимодействия молекул газа и закрепленного индикатора являются по преимуществу апротонными и могут быть отнесены к межмолекулярным, когда газовая молекула сорбируется непосредственно на индикаторной.

В заключение данного раздела приведем для сопоставления ИК спектры осадка на стекле KRS-5, остающегося после испарения растворителя индикатора, применяемого для пропитки ПС (рис.32).

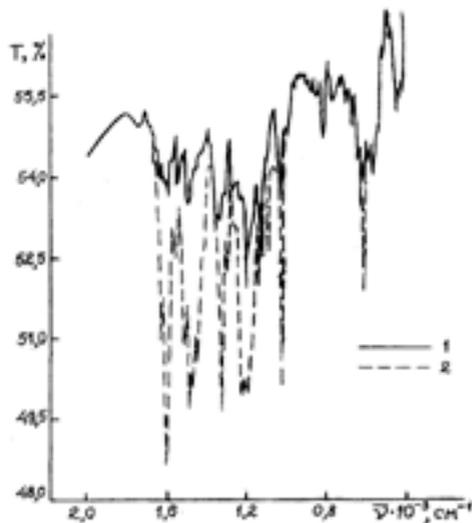


Рис.32. Спектры пропускания– свободного осадка после испарения 0,1 масс.% раствора бромкрезолового пурпурового на поверхности стекла KRS – 5;  
1 – в исходной атмосфере;  
2 – в атмосфере паров аммиака (10 об.%).

Как можно видеть из рис.32, адсорбция аммиака на поверхности осадка бромкрезолового пурпурового проявляет себя в спектре в виде широкой полосы деформационных колебаний в ионе  $\text{NH}_4^+$   $1500\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ , на которую накладываются линии возмущаемых групп молекулы:  $1325\text{ см}^{-1}$  (зонтичные колебания  $\text{CH}_3$  групп) и наиболее резко – линия  $1020\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C--SO}_3\text{--H}$  группы), а также  $620\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания связи  $\text{C--Br}$ ).

Очевидно, и в случае осадка наблюдается проявление взаимодействия как бренстедовского, так и льюисовского типа: наблюдается ионизация поверхности за счет ионов аммония и взаимодействие молекулы аммиака непосредственно с функциональными группами молекулы индикатора.

Таким образом, несмотря на некоторые общие черты, процессы, протекающие с участием закрепленного в матрице индикатора, не сводятся к обычным сорбционным взаимодействиям на поверхности осадка, чем в очередной раз подтверждается исключительная роль поверхности мезопористого стекла.

### § 3.3. Предпосылки создания сенсоров на данной основе

Результаты исследований, представленные в данной главе, в целом подтверждают, что закрепленные на поверхности индикаторы кислотно-основного, а также окислительно-восстановительного (акридиновые красители) типов сохраняют с теми или иными модификациями спектральные проявления, свойственные сольватным индикаторным системам. Однако процессы на поверхности протекают, как правило, по иным, чем в растворе, механизмам.

Закрепленная на поверхности молекула индикатора находится в специфических условиях (энергетических и стерических), и ее реакции с окружающими газовыми молекулами, в общем, не сводятся к известным протолитическим процессам в растворах и не воспроизводят их в спектрах. Спектрохимическое поведение молекул индикатора на поверхности требует особого подхода при исследованиях и обнаруживает в ряде случаев новые черты и специфические особенности индикаторов.

С другой стороны, индикаторы на поверхности пористой матрицы открывают целый ряд новых возможностей для газового анализа, создавая предпосылки для дальнейшей разработки на их основе сенсоров, чувствительных к тем или иным компонентам газовой смеси.

Среди этих предпосылок назовем следующие.

Исследованные индикаторные системы обладают, по крайней мере в принципе, достаточно сильной зависимостью спектрального поглощения или флуоресценции от концентрации того или иного газа в атмосфере. Кривые 3 и 4 на рис.22 и кривая 1 на рис. 33,б представляют собою, в сущности, градуировочные графики по отношению к парам аммиака, углекислого газа, кислорода. Важно подчеркнуть при этом, что рабочие длины волн находятся в видимом диапазоне спектра, приборно обеспеченном достаточно хорошо.

Упомянутые выше зависимости имеют экспоненциальный характер, свойственный сорбционным процессам, в принципе. Поэтому здесь важно правильно выбрать рабочий участок кривой, для чего имеются возможности (модифицирование поверхности; варьирование концентрации индикатора и проч.). Вместе с тем здесь мы неизбежно сталкиваемся с проблемой

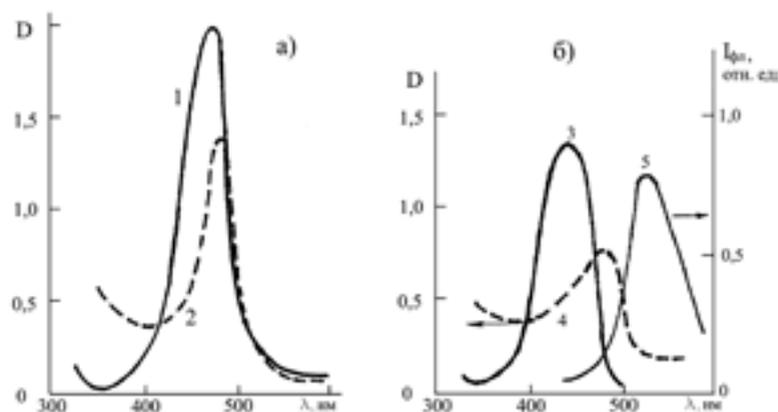


Рис. 33. Спектры поглощения и флуоресценции 0,1 % раствора кумарина КН-30 и мезопористого стекла, обработанного в нем, в кислотной (а) и основной (б) среде:  
 1 – раствор в кислотной среде;  
 2 – образец, обработанный в растворе 1;  
 3 – раствор в основной среде;  
 4 – образец мезопористого стекла, обработанный в растворе 3;  
 5 – спектр флуоресценции образца 4.

ограничения измеряемого рабочего диапазона со стороны высоких концентраций газа, что следует учитывать в каждом конкретном исполнении сенсора.

Кроме того, чувствительность оказывается зависимой от концентрации газа, уменьшаясь с ее увеличением, однако эта проблема легко решается современными компьютерными средствами. Свойство представляется весьма ценным, если иметь в виду возможность создания автоматических анализаторов.

Как и любой сорбционный процесс, цветные реакции на поверхности довольно инерционны, см. §2.2.3 и §3.2. Установлено, однако, что постоянные времени процессов не чрезмерно велики, составляя для разных газов и индикаторов величины от 3 до 30 минут, для флуоресцентных индикаторов еще меньше, и на длительность этих процессов можно влиять конструктивными и технологическими средствами при разработках сенсоров в дальнейшем.

Одной из принципиальных проблем при создании любых сенсорных систем является избирательность, или селективность их реакции на данный газ в присутствии иных компонентов в смеси. При разработках сорбционных

сенсоров, предназначенных для реальных условий эксплуатации в атмосфере, более или менее увлажненной, первоочередное значение имеет возможная минимизация или компенсация влияния атмосферной влаги на выходной оптический сигнал. Содержание паров воды в воздухе не менее чем в 10 раз, превышает содержание примесей, подлежащих регистрации разрабатываемыми газоаналитическими системами.

Представленные выше экспериментальные данные, с одной стороны, говорят о том, что в действительности гидратация поверхности протекает весьма активно и в течение первых же минут (десятков минут) поверхность ПС оказывается покрытой как минимум монослоем сорбированной воды. С другой же стороны, как показано нами, в этих условиях спектральная реакция ПС на появление в атмосфере ряда паров и газов даже в незначительных концентрациях вполне выражена и легко регистрируется при помощи доступной спектральной аппаратуры.

Таким образом, задача выделения полезного сигнала на фоне маскирующего влияния влаги представляется вполне решаемой имеющимися техническими средствами.

Более серьезную проблему представляет совместное действие на закрепленный на поверхности индикатор двух или нескольких компонентов газовой смеси, одинаковых или близких друг к другу по своей химической природе. В рассмотренных нами случаях такими компонентами могут быть различные газы с основной реакцией (пиридин, аммиак, амины) и с кислотной реакцией (углекислый и сернистый газы, оксиды азота, сероводород и проч.).

Действительно, перечисленные газы способны интерферировать в своем действии на индикатор и в больших концентрациях просто отравлять его. Однако при концентрациях, имеющих место в большинстве практических задач анализа, проблема представляется небезнадежной.

При исследовании гетерогенных взаимодействий закрепленного индикатора и газовой молекулы нами было обнаружено, что изменение цвета или флуоресценции образца наступает не в результате общего неселективного протонирования (депротонирования) молекулы индикатора, а в результате непосредственного воздействия сорбируемой газовой молекулы на хромофорную группу. В результате начинают оказывать влияние наличие или отсутствие дипольного момента у молекулы газа, поляризуемость электронной системы и др., а не только кислотность или основность, даже в льюисовском смысле. Такая особенность протекающих процессов, в принципе, открывает возможность для спектрального выделения и различения молекул газов, одинаковых по обычным своим кислотно-основным проявлениям, при помощи индикаторов, индифферентно чувствительных к рН среды, но при закреплении на поверхности ПС приобретающих селективность чувствительности.

Имеется, помимо сказанного, еще один путь повышения селективности спектральных сорбционных сенсоров: применение не одного индикатора, а нескольких, имеющих переходы при различных рН либо в одном образце ПС, либо в разных, см. ниже в §6.2.3.

Эти и другие способы повышения чувствительности исследованы и реализованы в прототипных исполнениях сенсоров, как будет показано в последующих главах настоящей работы.

## ГЛАВА 4 ОКРАШЕННЫЕ КРИСТАЛЛОГИДРАТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ МАТРИЦЫ

В конце предыдущей главы обоснован вывод о принципиальной возможности и перспективности исследований и практических разработок сенсорных систем на основе закрепленных на поверхности индикаторов.

Вместе с тем круг газообразных веществ, поддающихся обнаружению с использованием индикаторов рассмотренного типа, оказался довольно ограниченным. Для расширения номенклатуры индуцируемых тазов следовало изыскать и исследовать индикаторные системы иного типа.

Возможности кислотно-основных индикаторов исчерпываются несколькими из указанных выше паров и газов, к тому же, каждый раз требуется решать проблему селективности отклика сенсора. При определенных достоинствах флуоресцентного метода, индикации здесь поддаются тоже лишь отдельные газы, способные тушить флуоресценцию, при этом проблема интерференции действия тушителей не снимается.

Для решения этих задач нами было предпринято поисковое исследование окислительно-восстановительных индикаторов, закрепляемых на поверхности пор ПС по методике, изложенной выше.

Среди индикаторов снизим (до 0,76 В) окислительно-восстановительным потенциалом проверены некоторые индигосульфокислоты (индигокармин), аминоксифенолы (феноловый синий), азины и тиазины (сафранин Т, тионин, метиленовый голубой) и др.

Приводить подробности поведения этих индикаторов в ПС здесь нецелесообразно ввиду полученного в итоге отрицательного результата поисков: реакций окрашенных пористых образцов ни на окисляющие газы

(кислород, оксиды азота и др.), ни на восстанавливающие (монооксид углерода, метан и проч.) не зарегистрировано. С другой стороны, такой сильный восстановитель, как водород, давал необратимое обесцвечивание метиленового голубого и тионина в порах ПС.

Дело здесь, видимо, в том, что индикаторы этого типа требуют присутствия на поверхности сильных восстановителей (ионы хрома(II), титана(III) и др.), которые неустойчивы в присутствии атмосферного кислорода.

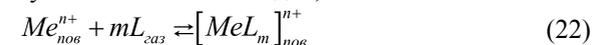
Не увенчались успехом и опыты с индикаторами, обладающими высоким формальным потенциалом, в частности, представлявшимися наиболее перспективными трифенилметановыми красителями (патентованный синий А, бриллиантовый зеленый, фуксин). В литературе [7, т.2, с.232] сообщалось об их хорошей обратимости, четком и быстром цветоизменении. Эти свойства, однако, реализуются в сильноокислых средах (например, в 2М растворе серной кислоты в присутствии иона  $Ce^{4+}$ ). Присущая поверхности ПС кислотность (рН 4,5) оказалась далеко не достаточной для активации закрепленных индикаторов.

Таким образом, от окислительно-восстановительных индикаторов пришлось отказаться.

В ходе дальнейшего поиска оптимальных индикаторных систем обратились к такому типу индикаторов, как металлохромные [7, т.1, гл. VI]. Интерес эти индикаторы представляли не потому, что с их помощью обнаруживаются кислотно-основные или окислительно-восстановительные процессы, которые можно было бы использовать в газовом анализе.

Напротив, такие индикаторы выявляют присутствие ионов металла того или иного рода по изменению окраски раствора при образовании комплекса со специально подобранным лигандом, в основном, хелатного типа.

Нами было выдвинута идея строить наши индикаторные системы на принципе, обратном описанному только что, а именно: титровать лиганды посредством ионов металла, причем ионы металла предложено высаживать на поверхность ПС. Предполагалось при этом, что ионы металла будут образовывать окрашенные комплексы с молекулами газовой среды, выступающие в данном случае в качестве лигандов, по схеме:



Фотометрическая индикация здесь могла бы проводиться либо по ослаблению исходной окраски образца ( $Me_{нов}^{n+}$ ), либо по усилению вновь появляющейся его окраски ( $[MeL_m]_{нов}^{n+}$ ).

Среди лигандов, способных испытывать нуклеофильное присоединение или замещение в координационной сфере центрального иона или атома, известны и те, что представляют собой молекулы паров и газов, являющихся объектом контроля на содержание в атмосфере или в технологических

газовых средах. Ряд таких молекул-лигандов включает в себя молекулы воды и других полярных растворителей, аммиака и аминов, монооксида углерода и др.

В качестве комплексообразователей с лигандами этого типа наиболее перспективными представлялись ионы металлов переходного ряда с незаполненными d-орбиталями, обуславливающими электронные межорбитальные переходы, при которых частота поглощаемого света (а следовательно, и цвет соответствующего соединения) определяется составом и структурой координационной сферы образуемого комплекса.

Согласно целям, поставленным в работе, закрепляемый на поверхности ПС ион металла-комплексообразователя должен удовлетворять ряду требований.

Назовем важнейшие из них.

Будучи сорбированным на поверхности применяемого ПС, ион не должен изменять в ходе эксплуатации сенсора свое окислительное состояние при взаимодействии с окружающей многокомпонентной газовой смесью. Он не должен также вступать в химическое взаимодействие с адсорбатом на поверхности ПС (например, в реакцию гидролиза и проч.).

Ион, закрепленный на поверхности, должен обеспечивать выраженное и воспроизводимое цветоизменение при комплексообразовании с индицируемыми газовыми молекулами и не реагировать на прочие. Этот ион должен присоединять или отщеплять интересующие молекулы-лиганды с возможно более низкими энергетическими эффектами и активационными барьерами для достижения необходимых реверсивности спектральных изменений и быстрейшего действия сенсора.

Поверхностный ион должен, по возможности, обеспечивать многоступенчатое комплексообразование с отчетливым цветоизменением на каждой ступени для достижения растянутой концентрационной градации по анализируемому газу. Для этого желательно иметь переменное координационное число с данным лигандом, максимально возможное в пределе.

По этим критериям были проанализированы металлы 3d- и 4d-ряда (5d-металлы не рассматривались ввиду редкости или коммерческой недоступности реактивов). Для дальнейшей экспериментальной работы отобраны и исследованы следующие ионы:  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ . В качестве лигандов были выбраны прежде всего наиболее доступные молекулы воды, обеспечивающие актуальную влажность атмосферы, а позднее – молекулы  $CH_3OH$  и  $CO$ . Эти системы нашли, как это будет показано ниже, и наибольшее практическое применение.

Начнем с гидратных комплексов на поверхности ПС.

## § 4.1. Идентификация фаз закрепленных на поверхности кристаллогидратов

### § 4.1.1. Общая характеристика модельного объекта

Наиболее полно, как представляется, удовлетворяет перечисленным выше требованиям ион  $Co^{2+}$  по отношению к молекулам воды из окружающей увлажненной атмосферы. В качестве модельной системы подробнее всего исследованы нами кристаллогидраты с общей формулой  $CoCl_2 \cdot nH_2O$ , закрепленные на поверхности пор ПС, причем координационное число  $n$  у этих комплексов изменяется от 1 до 6. Гидратные комплексы кобальта(II) в свободном состоянии и в растворах изучены достаточно полно, поэтому они представляют собой наиболее подходящий объект для сопоставления с закрепленными на поверхности комплексами.

Обработанные в растворах  $Co^{2+}$  силикагели и цеолиты традиционно применяются для визуальной индикации степени увлажнения осушителя в лабораторных эксикаторах: при увлажнении голубой сорбент розовеет или обесцвечивается [131–134]. Отметим, что для его регенерации требуется термическая или вакуумно-термическая обработка при 400 °С или выше.

Давно уже было установлено, что бумага, пропитанная раствором  $Co^{2+}$  и подсушенная, изменяет при увлажнении свой цвет от синего к розовому [131].

Химия кристаллогидратов кобальта(II) в свободном состоянии, к настоящему времени достаточно хорошо изучена [133–138].

Хлорид кобальта(II) и его кристаллогидраты образуют ряд комплексов с общей формулой  $CoCl_2 \cdot nH_2O$ , где  $n = 0, 1, 2, 4, 6$ . На рис.34 приведена диаграмма состояния растворов обсуждаемых кристаллогидратов. Из этого рисунка видно, что устойчивой формой в водном растворе при комнатной температуре является гексагидрат. Тетрагидрат занимает на поллитерме узкую область 48–57 °С.

Дигидрат, как видно из рис.34, является высокотемпературной фазой.

Все кристаллогидраты характеризуются достаточно высокими теплотами гидратации (в кДж/моль) [139, с.75]:



Тетрагидрат образуется из устойчивой гексагидратной формы после 24-часовой выдержки при +50 °С или из дигидрата, находящегося в контакте с сильно пересыщенным раствором хлорида кобальта(II).

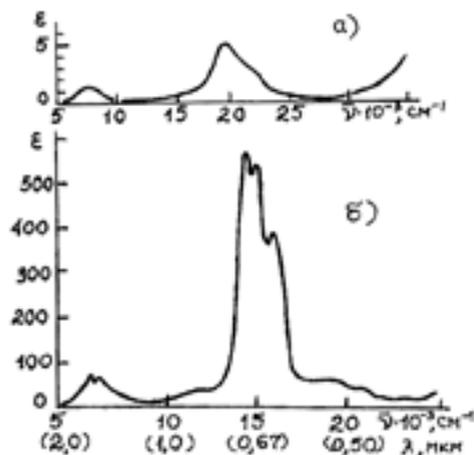


Рис.34. Полтерма для водных растворов хлорида кобальта(II) [165].

Игольчатые гигроскопичные агрегаты (0,5–2,0 мм) дигидрата  $CoCl_2 \cdot 2H_2O$  фиолетового цвета легко получаются из зеленого хлорида кобальта(III).

Известны, помимо этого, также: моногидрат, выпадающий в виде игольчатых кристаллов при растворении; гексагидрат в абсолютном этаноле или формируемый в ходе выдержки гексагидрата при температуре от +80 до +90 °С.

Дегидратация водных комплексов кобальта(II) последовательно происходит при следующих температурах [99, с.100]: 49 °С ( $-2H_2O$ ); 58 °С ( $-4H_2O$ ); 140 °С ( $-6H_2O$ ).

Основные кристаллографические характеристики некоторых из обсуждаемых комплексов, по данным [106], приведены в табл.6.

Кристаллография этих соединений обсуждалась в целом ряде работ [106,135,157–159]. Сообщалось, что ионы  $Co^{2+}$  имеют лигандное окружение приблизительно тетрагональной конфигурации. В гексагидрате окружение образуют четыре молекулы воды на расстоянии 2,12 Å, а ионы хлора находятся в осевой к ним позиции. Оставшиеся две молекулы воды отстоят на 4,07 Å от иона кобальта. Дигидрат также характеризуется псевдотетрагональной структурой решетки. Ионы кобальта образуют протяженные мостиковые (через хлорид-ионы) цепочки. Оси связей  $H_2O-Co^{2+}-H_2O$  перпендикулярны плоскостям хлорид-ионов.

Безводный хлорид кобальта(II) дает тетраэдрическую координацию хлорид-лигандов вокруг центрального иона, образуя устойчивую частицу  $[CoCl_4]^{2-}$ , сообщающую веществу голубую окраску. Розовые и фиолетовые

кристаллиты образуют протяженные цепи октаэдров, сочлененных противоположными ребрами [144, с.361-362]. Длина связи  $Co - Cl$  составляет около 2,0 Å.

Специальный интерес для настоящего исследования представляют, конечно же, спектральные свойства кристаллогидратов.

Вопросу цветоизменения при переходе от одной гидратной формы к другой в литературе уделялось достаточно внимания, начиная с самых ранних публикаций [131] и вплоть до позднейших [144,с.105–111]. Чисто качественно, красная или темно-розовая формы принадлежат, основному, гексагидрату  $[Co(H_2O)_6]Cl_2$ , голубое и близкое к нему окрашивание показывают несколько форм:

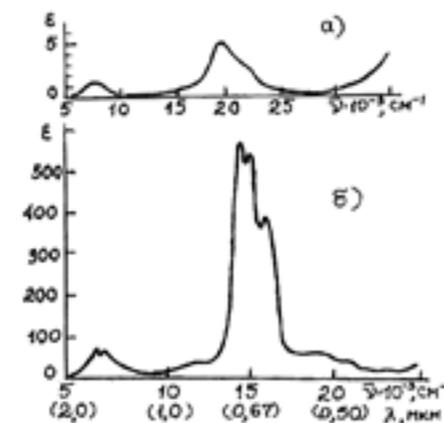
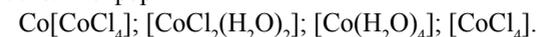


Рис.35. Электронные спектры растворов хлорида кобальта (II) в воде (а) и в хлористом водороде (б).

Электронные спектры растворов, приведенные на рис.35, характеризуется в коротковолновой области (около 20000  $cm^{-1}$  или 500 нм) широкой малоинтенсивной полосой, которая относится к электронному переходу в ионе  $Co^{2+}$  типа  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  [146, табл.6.19]. Заметим, что электронная конфигурация иона  $Co^{2+}$  относится к  $d^7$  типу и основное его состояние описывается термом  ${}^4T_{2g}^a$ . Дальнейшими исследованиями установлено [180], что эта широкая полоса может быть разрешена, и внутри нее обнаружены полосы с максимумами 444 и 538 нм, относимые, соответственно, к переходам из основного состояния иона  ${}^4T_{2g}^a$  в  ${}^4T_{2g}^b$  и  ${}^4T_{2g}^c$ .

В длинноволновой области проявляется хорошо структурированная полоса 14000–17000  $cm^{-1}$  (600–715 нм). Основная полоса при 14300  $cm^{-1}$

Таблица 6

### Основные кристаллографические характеристики кристаллогидратов хлорида кобальта(II).

Химич. формула	№ карточек по JCPDS	Сингония	Постоянные решетки, Å	Углы решетки
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290466	Монокл. I2 / m(12)	$a_0=8,898$ $b_0=7,066$ $c_0=6,644$	$\beta=97,25^\circ$
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	130339	Монокл. P2 <sub>1</sub> / c(14)	$a_0=8,898$ $b_0=7,066$ $c_0=6,644$	$\beta=97,25^\circ$
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30786	Монокл.	$a_0=8,898$ $b_0=7,066$ $c_0=6,644$	$\beta=97,25^\circ$
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	250242	Монокл. c2 / m(12)	$a_0=8,898$ $b_0=7,066$ $c_0=6,644$	$\beta=97,25^\circ$
$\text{CoCl}_2$	150381 220590	Гексагон. R 32 (155)	$a_0=8,898$ $b_0=7,066$ $c_0=6,644$	—

приписывается квартетному переходу  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2(P)$  в ионе  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ . Прочие полосы: 14900; 15750; 16230  $\text{cm}^{-1}$  (последняя в виде плеча) относятся к спин-орбитальному взаимодействию в ионе кобальта(II) [146, табл.6.22 и рис.6.45].

Только что названная серия полос проявляется лишь в солянокислых растворах хлорида кобальта. При разбавлении водой общее поглощение в этой области спектра понижается, и в чисто водных растворах сохраняется лишь полоса поглощения при 500 нм.

Оптические спектры дигидрата исследовались в работе [142]. К сожалению, полосы поглощения дигидрата (505 и 610 нм) маскируются полосами от других кристаллогидратов. Имеется, однако, одна сильная линия при 395 нм, принадлежащая переносу заряда лиганд-металл:  $\pi(\text{Cl}^-) \rightarrow d(\text{Co}^{2+})$ .

Непосредственное отношение к предмету нашего исследования имеет поведение иона  $\text{Co}^{2+}$  в сорбированном состоянии.

Целый ряд публикаций [24,83,147,156] посвящен свойствам систем на основе силикагелей и катализаторов, содержащих ионы  $\text{Co}^{2+}$ . Имеется

стандарт на силикагель-индикатор [134], изменяющий окраску с синей на бесцветную при увлажнении воздуха в замкнутой емкости химического эксикатора. В работе [83] обсуждаются типы связывания гидратированных комплексов  $\text{Co}^{2+}$  с поверхностью в среде водных растворов солей кобальта(II). При рН, близких к 6–7, ион кобальта взаимодействует непосредственно с силоксановой группой поверхности:  $\text{Si}-\text{O}_{\text{нов}}-\text{Co}^{2+} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . В более кислых средах осуществляется связь с силанольной группой через водород:  $\text{Si}-\text{OH}_{\text{нов}}-\text{Co}^{2+} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Отмечается, кроме того, что в растворах, близких по концентрации к насыщенным, в приповерхностном слое образуется полимерная форма:  $[\text{Co}^{2+}(\text{OH})_2]_n$ .

Следует заметить, однако, что имеющихся данных относительно таких систем явно недостаточно для понимания происходящих на поверхности матрицы процессов и для создания эффективных индикаторных композиций. С этой целью нами были проведены исследования состояния и поведения комплексов некоторых переходных металлов, закрепленных на поверхности ПС [176,177].

### Эксперименты с комплексами кобальта

Для получения поверхностных комплексов ПС выдерживалось в водных растворах хлорида кобальта(II) в течение суток или более в зависимости от толщины образца. Концентрации растворов варьировались от 0,5 М до 2 М, исходя из конкретной задачи эксперимента. В отдельных случаях применялись насыщенные растворы, и пропитка ПС проводилась при повышенных температурах. Для приготовления растворов использовался реактив  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки ЧДА по ГОСТ 4525-48.

Хлорид кобальта в водных растворах гидролизует, давая кислую среду с рН, равным примерно 4,5, что близко по значению к кислотности поверхности ПС, приведенной выше в §2.1.2. Для ослабления процесса гидролиза соли применялось подкисление раствора соляной кислотой.

Пропитанные в растворе образцы ПС подсушивались на воздухе, затем подвергались термообработке при +80 °С, 1 час, после чего помещались в эксикатор. Перед измерениями образцы как правило выдерживались в атмосфере лаборатории (20 °С, 50 % отн. влажн.), если по условиям эксперимента не требовалась специальная атмосфера.

Характер изотермы адсорбции у ПС, содержащего на поверхности ионы кобальта(II), существенно отличается от того, что наблюдалось у чистого ПС, ср. рис. 36 и 8 [80].

Прежде всего, отмечается значительно более высокая сорбционная активность модифицированного ПС, начиная уже с небольших влажностей. После 40% изотерма практически линейна. Обращает на себя внимание

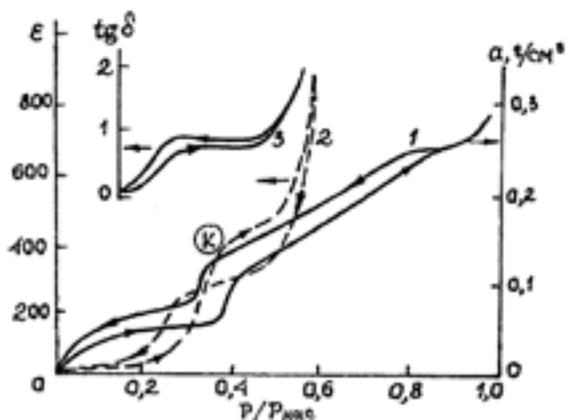


Рис.36. Изотермы адсорбции паров воды мезопористым стеклом, обработанным в растворе хлорида кобальта (II), измеренные:  
1 – по весу образца;  
2 – по диэлектрической проницаемости;  
3 – по диэлектрическим потерям.

ступень на изотерме в области К. Появление таких ступеней связывается обычно с последовательным заполнением поверхностных слоев или же с происходящими в адсорбате фазовыми переходами. В нашем случае последняя трактовка представляется более обоснованной, хотя бы с термодимической точки зрения: переход от дегидратированной формы комплекса к гидратной сопровождается скачкообразным тепловыделением (от 0 до 458,2 кДж/моль для дигидрата или от 0 до 1418,8 кДж/моль – до гексагидрата).

Связан ли наблюдаемый скачок адсорбции с формированием гексагидрата, или для этого имеются стерические ограничения на поверхности, предстояло исследовать независимыми методами.

В области К наблюдается, кроме того, обнаруженный нами [80] аномальный ход диэлектрической проницаемости в той же области изотермы (рис.36), здесь же проявляется и максимум диэлектрических потерь. Характерно, что резкий рост диэлектрической проницаемости начинается при влажности около 30% потом он несколько замедляется, но к 50% проницаемость вновь резко растет, приближаясь к значению 1000. Обратим внимание, что чистое ПС, даже в условиях капиллярной конденсации влаги, дает значение всего 250–300.

Анализ диэлектрической изотермы адсорбции в сопоставлении с весовой дает основание предположить следующую модель процесса, которая в дальнейшем изложении будет дополняться и уточняться.

На начальных этапах гидратации (до 30%) идет нормальная сорбция молекул воды на поверхности ПС. До того как будет сформирован монослой, влияние ионов кобальта на изотермах практически не сказывается (ср. рис. 8 и 36): ион связан с поверхностью непосредственно через силанольные группы. В области К энергия гидратации ионов становится выше, чем энергия их связи с поверхностью. Молекулы воды координируются вокруг ионов  $Co^{2+}$ , экранируя связь последних с поверхностью. Расстояние между ионом и поверхностью возрастает, что проявляется в виде ступени на изотермах. Об ослаблении связи с поверхностью могут свидетельствовать полученные нами дисперсионные зависимости диэлектрической проницаемости, не показывающие характерных релаксационных максимумов вплоть до самых низких частот (10 Гц) при различных влажностях во всем исследованном диапазоне.

Аномальный рост проницаемости при 50–60% отн. влажн. вместо ожидаемого монотонного увеличения определяется, по-видимому, формированием на поверхности участков жидкости с высокой, благодаря диссоциированным ионам кобальта и хлора, электропроводностью. В этом случае вступает в действие механизм Максвелла-Вагнера, приводящий к увеличению диэлектрической проницаемости по степенному закону [148]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 / (1 - \nu)^3, \quad (23)$$

где  $\nu$  – относительный объем сорбированной жидкости.

Особенности поведения названных проводящих слоев жидкости, вероятно, определяют также инверсный ход петли гистерезиса в области высокой влажности.

Специального рассмотрения требовал вопрос о составе и конфигурации поверхностных гидратных комплексов.

Прежде всего исследованы методами термогравиметрического дифференциально-термического анализа (ДТА) процессы дегидратации исходного реактива  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ . На ДТА-грамме (рис.37,а) отмечаются четыре дегидратационных минимума и два выраженных экзотермических пика при 76,5 и 139,0°C. Таким образом, имеются две области поглощения теплоты: 30–100 °C и 110–180 °C, экзотермические пики посередине каждой из областей свидетельствуют о морфотропных фазовых переходах структуры внутри обнаруживаемых двух основных гидратных форм. Проведенный в дальнейшем (см. §4.1.2) рентгенофазовый анализ подтвердил предположение, что такими формами являются гекса- и дигидрат хлорида кобальта(II), каждый из которых испытывает морфотропный фазовый переход с перестройкой кристаллической решетки.

В микропористом стекле ДТА-граммы также обнаруживают четыре минимума (рис.37,б, кривая 3), позволяющие сгруппировать их по двум

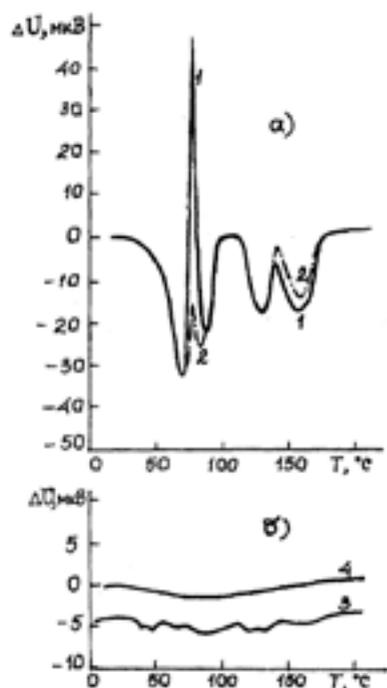


Рис.37. ДТА-граммы исходного реактива  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в виде порошка (а) и пористых стекол, обработанных в насыщенных растворах этой соли (б):

1 – образец без предварительной термообработки;

2 – образец после термообработки при  $+85^\circ\text{C}$ ;

3 – образец микропористого стекла, содержащего хлорид кобальта (II);  
4 – образец мезопористого стекла, содержащего хлорид кобальта (II).

гидратации, в процесс включаются все новые механизмы, сопровождаемые тепловыделением.

Несмотря на различие теплот гидратации поверхности самого ПС и адсорбированных на нем комплексов кобальта, изменение температуры образцов ПС с  $\text{Co}^{2+}$  лишь незначительно превышает полученное на чистом ПС.

Более того. Обнаружена аномальная концентрационная зависимость теплового эффекта (рис.38,б): при повышении содержания соли кобальта

температурным областям. Проявления процессов здесь, однако, размыты, и температурный интервал их, в общем, смещен в сторону более низких температур. Огибающая ДТА-граммы имеет минимум при  $+85^\circ\text{C}$ .

Для анализа мезопористого стекла разрешающей способности дериватографа оказалось недостаточно. Огибающая показывает минимум, смещенный уже до  $+75^\circ\text{C}$ .

В дополнение к этим измерениям были сняты также кинетические зависимости сорбции паров воды и метанола образцами ПС, содержащими хлорид кобальта(II), по методике, аналогичной описанной в следующем разделе.

На рис.38 представлены результаты кинетических экспериментов, показывающие ряд особенностей поведения образцов с  $\text{Co}^{2+}$  по сравнению с чистым ПС (ср. с рис.23). Прежде всего обращает на себя внимание значительно более длительный, чем для чистого ПС, период установления теплового равновесия – 3 мин (по сравнению с 1 мин и менее – для чистого ПС). Кроме того, изменяется сам характер изменения температуры: у чистого ПС нарастание сменяется снижением за счет рассеяния тепла, у ПС с ионами кобальта спадания не наблюдается в течение 20 минут. Видимо, с течением времени, по мере

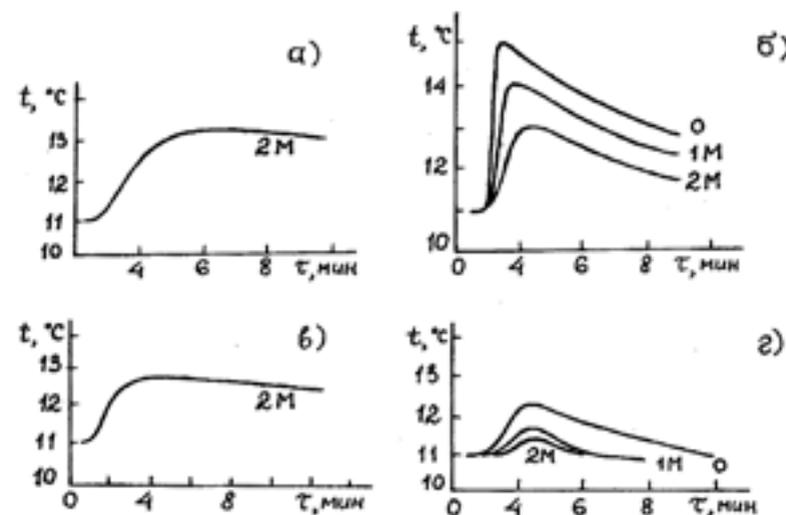


Рис.38. Температурно–временные зависимости для образцов пористого стекла в условиях:

а) мезопористое, изменение относительной влажности от 5 до 90%;

б) мезопористое, изменение концентрации паров метанола от 0 до 50 об. %

в) микропористое, изменение относительной влажности от 5 до 95 %.

г) микропористое, изменение концентрации паров метанола от 0 до 50 об. %  
(знаки у кривых – концентрация раствора хлорида кобальта (II), в котором обрабатывался данный образец).

измеренное изменение температуры понижается и меняется характер кинетической температурной кривой.

Очевидно, определяющую роль в сорбции паров воды играют именно комплексобразующие ионы  $\text{Co}^{2+}$ , закрепленные на поверхности ПС.

Проведено математическое моделирование процесса с использованием приведенного выше метода расчета по уравнению (25) из работы [118]. Подбором коэффициентов массопроводности  $K$  и распределения функции равновесия получено согласование расчетных и экспериментальных данных по изменениям температуры. По оценочным расчетам, длительность переходного процесса должна составлять около 2 мин, а реальные процессы тепловыделения длятся до 35–40 мин. Спектральные же изменения, как будет показано далее, продолжают до 60 мин и более. Это свидетельствует о том, что на инерционность процессов влияет также кинетика комплексообразования и структурных перестроек поверхностных комплексов с участием иона  $\text{Co}^{2+}$ .

## § 4.1.2. Идентификация фаз кристаллогидратов методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа

### Комплексы на основе кобальта

Обнаруженные в ходе настоящего исследования и представленные в предыдущем разделе особенности сорбционного поведения закрепленных на поверхности кристаллогидратов хлорида кобальта(II) требовали для своей интерпретации проведения анализа состава и структуры поверхностных комплексов в их динамике. Это могло быть реализовано лишь с применением современных физических методов анализа. Однако при исследованиях состава и структуры комплексов даже с помощью аппаратуры высокого уровня, используемой в данной работе, неизбежно возникала проблема устранения или учета влияния пористой матрицы на результаты анализа. Это – помимо того, что сами по себе размеры исследуемых кристаллитов или кластеров не могли быть более размеров пор, а скорее всего, составляли лишь небольшую долю их, не превышая 2–3 нм. Ранее, в §1.2, отмечалось, что у кластеров с размерами такого порядка величины структура решетки и динамика процессов переноса определяются уже не объемом, а поверхностью. Кристаллические фазы и их свойства могут уже не соответствовать тем, что имеют место в объеме. Справедливость этих предположений предстояло изучить рентгеновскими методами.

Представлялось, однако, целесообразным предварительно исследовать поведение интересующих объемных кристаллитов на поверхности непористой подложки. С этой целью нами проведена серия микроскопических исследований поверхностных комплексов на основе  $Co^{2+}$ .

Сначала на непористую поверхность стекла и полимера были нанесены объемные кристаллиты исходного реактива  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , которые подвергались воздействию паров воды и метанола, и с помощью оптического микроскопа высокого разрешения Leitz MM6 (ФРГ) наблюдались морфологические изменения, происходящие при этом. Установлено образование на поверхности осадков двух типов: а) изолированные кристаллические образования квадратно-пирамидальной (октаэдрической) конфигурации; б) пластинчатые образования, покрывающие поверхность и соприкасающиеся друг с другом более или менее отчетливо выраженными прямолинейными сторонами. Выяснить фазовый состав каждого из этих образований не удалось. Используя, однако, кристаллохимические данные из литературы (см. табл.4), предложено соотнести ограненные кристаллиты с гексагидратом моноклинной сингонии,

а пластинчатые образования, покрывающие поверхность между ними – с гидроксидом кобальта(II), имеющим слоистую структуру с гексагональной упаковкой структурных единиц.

Увлажнение окружающей атмосферы не сказывалось на наблюдаемой картине вплоть до момента конденсации влаги на поверхности, когда начиналось растворение кристаллитов. Осушение воздуха приводило к постепенному обезвоживанию поверхности кристаллита и образованию слоя вещества с более низким порядком кристаллогидрата.

Пары метанола, сорбируясь на поверхности, очень быстро растворяли кристаллиты, давая раствор синего цвета, из которого при удалении метанола из атмосферы происходила перекристаллизация вещества, сопровождаемая уменьшением с каждым разом размеров кристаллитов и уплотнением пластинчатых образований.

В пористых стеклах кристаллиты, ввиду их малости, наблюдать не удалось, визуально отмечался лишь переход окраски от синей к розовой при увлажнении воздуха, воздействие же метанола не изменяло исходной синей окраски образца.

Для исследования кристаллогидратов в порах была поставлена серия экспериментов с использованием упоминавшегося ранее рентгенодифрактометра D/MAX-RB (RIGAKU Corp., Япония).

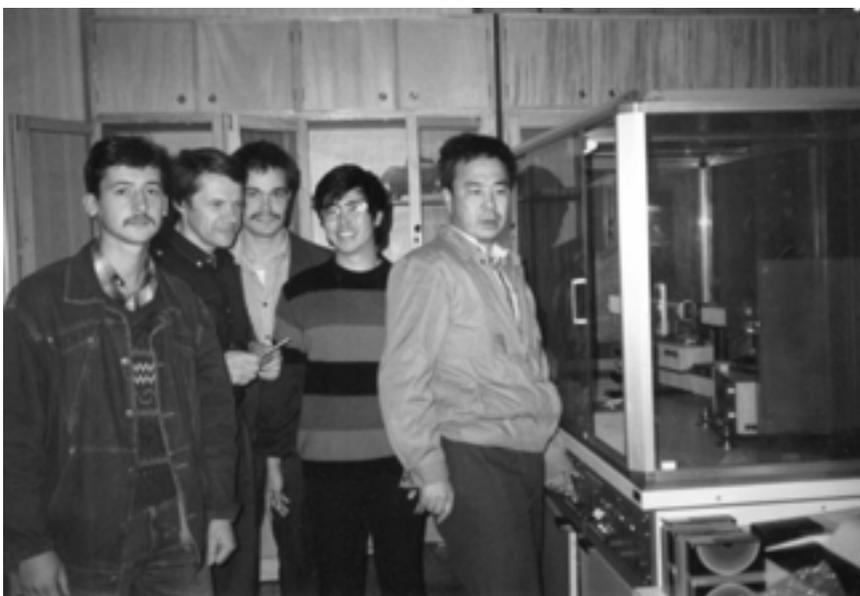
В общем, техника рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа дисперсных порошкообразных систем известна и применяется достаточно давно [149–152]. Проблему составляет идентификация структур и параметров ультрадисперсных кластеров с искаженной кристаллической или аморфизированной структурой, распределенных в матрице (как это отмечено в §2.1.2), не полностью аморфной, а имеющей определенную степень кристалличности.

Состояние кластеров на поверхности катализаторов и цеолитов исследовалось в целом ряде работ с применением, главным образом, методов малоуглового рассеяния рентгеновского излучения [154, с.25; 155–158]. Имеются также отдельные исследования [103, 158–162], посвященные двухфазным системам на основе микропористых стекол. В этих исследованиях определялась вероятностная функция расстояний друг от друга структур с характерными размерами до 100 нм и функция распределения плотности рассеивающих центров. В работе [158], также с помощью малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, дан метод определения площади поверхности воздух–носитель, металл–носитель и металл–воздух по начальному участку корреляционной кривой функции для пустого пористого носителя и металла на носителе.

При исследовании таких гетерогенных систем каждый раз приходится отрабатывать методику проведения экспериментов и интерпретировать результаты на конкретных моделях.



*А.Ф. Новиков у лабораторного корпуса Харбинского политехнического института (Китай), 1990 г.*



*Доцент А.Ф. Новиков с аспирантами ИТМО и с китайскими коллегами у рентгенодифрактометра в лаборатории Харбинского политехнического института (Китай), 1990 г.*

Анализ рассматриваемой в данной работе системы на основе ПС, содержащего закрепленные на поверхности гидратные комплексы кобальта(II), проводился рентгенодифракционными методами как в широких углах, так и в малых углах [176,177].

В широких углах анализировался фазовый состав поверхностных комплексов.

Рентгенограммы снимались на рентгенодифрактометре D/MAX-RB производства RIGAKU Corp., Япония.

Источником излучения служил анод из меди, вращающийся со скоростью 6000 об/мин, с мощностью выходного пучка – 12 кВт. В установке использован гониометр CN 2155P6, обеспечивающий измерение в интервале углов от  $-3^\circ$  до  $145^\circ$  (угол  $2\theta$ ) с точностью не хуже  $\pm 0,2^\circ$ . В состав системы входил кристалл-монокроматор CN 2726Al.EI. Счет импульсов осуществлялся сцинтилляционным счетчиком CN 4362, приложенное напряжение 850 В. Выходная щель имела ширину 0,15 мм.

Все операции обработки и отображения результатов анализа проводились с помощью персонального компьютера FP6000, созданного на базе микропроцессора CN 9560Al. В состав комплекса входил также цветной дисплей CRT, принтер и плоттер.

Рентгенограммы снимались в режиме непрерывного сканирования со скоростью  $10^\circ/\text{мин}$ , шаг сканирования –  $0,02^\circ$ . В отдельных случаях скорость сканирования была  $1^\circ/\text{мин}$ .

После сглаживания, удаления фона и рефлексов от линии  $\text{CuK}_{\alpha 2}$  источника компьютер производил обработку полученных рентгенограмм и идентификацию состава и кристаллической структуры обнаруженных в образце соединений. Последнее проводилось путем сопоставления экспериментальных рентгенограмм со стандартными штрих-диаграммами кристаллических веществ, хранящихся на жестком диске в памяти машины для 34191 кристаллического вещества в соответствии с данными картотеки Американского комитета стандартизации порошковых дифракционных данных JCPDS [106]. Результаты обработки рентгенограмм распечатывались на листе (табл. 4, 5, 7, 8) в виде последовательности вероятных фаз, ранжированных по убывающему фактору надежности RF, который коррелирует с вероятностью присутствия той или иной кристаллической фазы в исследуемом образце. Расчет и трактовка фактора RF приведены в [105,107,153].

Фактор надежности RF рассчитывался так:

$$RF = N_{\text{eff}} \cdot D_M \cdot I_p \cdot \frac{N-I}{N_s} \cdot \alpha \cdot 1000 \quad (38)$$

где  $N_{\text{eff}}$  – статистический фактор совпадения стандартных и экспериментальных пиков;

$D_M$  – функция статистических отклонений по положению сопоставляемых пиков (стандартного и экспериментального), называемая еще фактором "d";

$I_p$  – функция статистических отклонений сопоставляемых пиков по их интенсивности, называемая фактором "I";

$N_s$  и  $N$  – числа стандартных и сопоставляемых пиков, принятых для идентификации, соответственно;

$\alpha$  – фактор, зависящий от степени подробности и полноты задаваемой исследователем элементной спецификации, по которой проводится поиск.

Для пояснения выбранной методики идентификации фаз представляются полезными некоторые дополнительные комментарии.

Более высокие значения фактора RF, как сообщается в [105], указывают на более высокое содержание данной фазы в образце. Предельно возможное значение RF в случае полного совпадения стандартной и экспериментальной дифрактограмм равно 1000. Это значение, однако, не является, собственно, показателем того, что данная фаза представлена в образце на все 100%. Например, из табл.8, ниже, видно, что анализ заведомо преобладающей гексагидратной фазы в исходном реактиве  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  дает максимальное значение RF всего 659. Таким образом, фактор RF отображает лишь порядок ранжирования встречающихся фаз, а о процентном содержании можно судить только в смысле определенной корреляции с фактором RF.

При расчете этого фактора возможны три метода, приводимые ниже по возрастанию надежности идентификации:

- а) не учитываются ни фактор "d", ни фактор "I";
- б) учитывается один лишь фактор "d";
- в) учитываются оба фактора – "d" и "I".

По усмотрению исследователя вводятся спецификации предположительно присутствующих в образце элементов:

- основные, предполагаемое содержание которых превышает 40%;
- неосновные, содержание их много ниже 40%;
- неизвестные, о содержании которых утверждать ничего невозможно.

Если в спецификацию не включаются никакие элементы, то фактор  $\alpha$  равен 1. Если задаются только основные, то  $\alpha = 0,5$ .

Процедура сопоставительного поиска проводится в два этапа. На первом осуществляется сравнение рентгенограмм, предварительно обработанных компьютером, с файлами стандартных данных и выбираются соединения, наиболее полно совпадающие с измеренными. При этом оператор задает условия обработки и сопоставления дифрактограмм: учет "d" и "I"; минимальное расчетное число пиков; окно ошибки для "d"; соотношение между измеренными и стандартными данными для пиков; минимальное пороговое значение рассчитываемого фактора RF; элементную спецификацию, а также уровень второй производной от изменения интенсивности пиков и ширину их.

Компьютерная обработка задаваемых и экспериментальных данных проводится по алгоритму, аналогичному методу Джонсона-Вэнда, но имеющему более высокую скорость вычислений.

Первый этап завершается выбором сопоставимых фаз из библиотеки стандартных файлов.

Второй этап включает в себя расчет фактора RF для всех выбранных на первом этапе фаз, ранжирование их и выдачу результирующей информации в виде списка из 20 или более (до 50) позиций, как это представлено (в качестве примера) для одного из образцов в табл.7.

Несмотря на то, что выбор оптимальных исходных параметров отдан здесь на усмотрение исследователя, сколько-нибудь существенного влияния субъективного фактора на результаты анализа не обнаружено. Для этого было предпринято специальное исследование влияния вводимых параметров на результаты анализа. Проводилось среди прочего варьирование элементной спецификации. В частности, введение в таблицу основных элементов *Co*, *Cl*, *H*, *O* при анализе чистого ПС никаких соединений кобальта не показало. С другой стороны, для образцов ПС с кобальтом введение в таблицу заведомо отсутствующих элементов, вроде палладия, германия, урана, йода и др., дало в распечатке те же кристаллогидраты  $Co^{2+}$ , ранжированные в том же порядке, хотя величина фактора RF могла при этом варьировать.

Химические соединения и номера карточек по JCPDS для кристаллических фаз хлорида кобальта, найденных в результате обработки рентгенограммы образца с размерами пор 100 нм, термообработанного при +85 °С, приведены в качестве примера в табл.7.

Таким образом, приведенные в данном разделе результаты рентгенофазового анализа поверхностных кристаллов имеют объективный характер и представляют собой во многом оригинальный материал [176,177].

Идентификация соединений и кристаллических фаз по рентгенограммам исходного порошка  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (рис.39) не представляет особых трудностей: наблюдаемые пики здесь четко выражены, влияние фона на сигнал пренебрежимо мало. Машинная обработка рентгенограмм, как и предполагалось, показывает преобладание гексагидратов (см. табл.8). Как видно из этой таблицы, гексагидрат присутствует в исходном порошке в трех кристаллических модификациях, охарактеризованных в картотеке JCPDS под номерами, приведенными в таблице. Некоторые кристаллографические данные, найденные в исследованных образцах, были представлены ранее в табл.4.

Сопоставление параметров решеток для двух модификаций гексагидратов выявляет их различие лишь по параметру  $c_0$ , причем преобладает модификация с более низким значением  $c_0$ , видимо, как более устойчивая термодинамически. Действительно, на ДТА-грамме (рис.37, а) наблюдается резко выраженный экзотермический пик при +76,3 °С, который может быть связан с фазовым переходом из одной модификации, предположительно

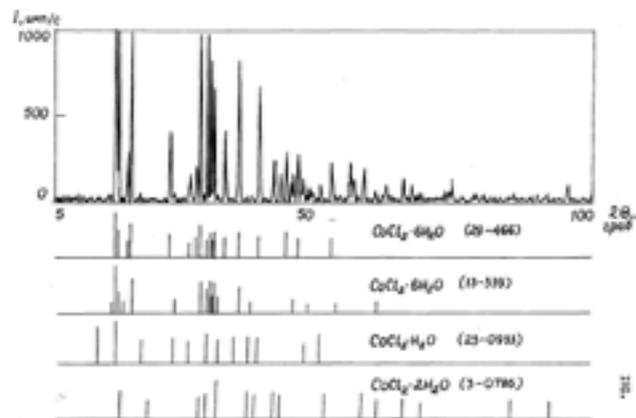


Рис.39. Экспериментальные дифрактограммы и эталонные штрих-диаграммы для исследованных образцов, содержащих хлорид кобальта в порошке исходного реактива.

под номером (130339) картотеки JCPDS, в другую – (290466). Второй пик на той же ДТА-грамме соответствует, по всей видимости, переходу между двумя модификациями дигидрата, которые обнаружены также посредством рентгеноструктурного анализа исходного кристаллогидрата (см. табл.8). Нагрев исходного порошка до +85°C сохранял, как показывает соответствующая обработка рентгенограмм, две модификации дигидрата. Дальнейший нагрев исходного порошка до +250 °C естественным образом приводил к появлению моногидрата и безводного хлорида кобальта(II).

Таблица 7

**Результаты обработки рентгенограмм для кристаллогидратов хлорида кобальта(II) в ПС с порами 100 нм.**

№№ п/п	JCPDS №№ карт.	Химическая формула	Фактор RF
1	90402	CoO	549
2	20232	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	513
3	20232	NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	499
4	90402	CoO	495
5	190366	CoS <sub>1,097</sub>	492
6	310416	Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	474

Таблица 7 (продолжение)

№№ п/п	JCPDS №№ карт.	Химическая формула	Фактор RF
7	210376	H <sub>3</sub> Co(CN) <sub>6</sub>	439
8	220221	CoH <sub>3</sub> (CN) <sub>6</sub>	439
9	310416	Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	421
10	210376	H <sub>3</sub> Co(CN) <sub>6</sub>	410
11	220221	CoH <sub>3</sub> (CN) <sub>6</sub>	410
12	150066	ClO <sub>3</sub> F	410
13	70007	NH <sub>4</sub> Cl	404
14	150060	ClO <sub>3</sub> F	384
15	190366	CoS <sub>1,097</sub>	378
16	70007	NH <sub>4</sub> Cl	371
17	180037	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	370
18	21453	Co <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	358
19	130087	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Co(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	349
20	21458	Co <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	340
21	340710	NH <sub>4</sub> Cl	321
22	30786	* CoCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	317
23	351314	CoF <sub>4</sub>	309
24	30786	* CoCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	309
25	340710	NH <sub>4</sub> Cl	305
26	351314	CoF <sub>4</sub>	284
27	190362	CoS <sub>2</sub>	260
28	110053	Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	245
29	20770	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	240
30	20770	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	236
31	250242	* CoCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	231
32	230933	* CoCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	227
33	190362	CoS <sub>2</sub>	227
34	110053	Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	221
35	300424	Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)(SO <sub>4</sub> )	216
36	300424	Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)(SO <sub>4</sub> )	213

Таблица 7 (продолжение)

№№ п/п	JCPDS №№ карт.	Химическая формула	Фактор RF
37	30772	CoS <sub>2</sub>	210
38	150329	NH <sub>4</sub> ClO <sub>3</sub>	207
39	160103	Co(NCS) <sub>2</sub> ·2N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	205
40	230933	* CoCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	205
41	190365	CoS <sub>1.035</sub>	204
42	251081	CoS <sub>1.035</sub>	204
43	120459	N <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	203
44	250242	* CoCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	203
45	180405	CoF <sub>1.3</sub> (OH) <sub>7</sub>	202
46	160103	Co(NCS) <sub>2</sub> ·2N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	198
47	30772	CoS <sub>2</sub>	194
43	120459	N <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	193
49	300672	(Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )Cl	185
50	251039	* CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	181

Таблица 8

**Фазовый состав кристаллогидратов хлорида кобальта(II)  
в ПС с порами 8 нм.  
Цифры в скобках обозначают номера JCPDS карточек для  
стандартных порошков.**

В исходном порошке (размер частицы 0,05 мм)		В микропористом стекле (100 нм)			В мезопористом стекле (8 нм)			
химич. формула	RF фактор		химич. формула	RF фактор		химич. формула	RF фактор	
	«d»	«d» и «I»		«d»	«d» и «I»		«d»	«d» и «I»
Без термообработки								
CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (290466)	649	659						
CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (130339)	457	398						

Таблица 8 (продолжение)

В исходном порошке (размер частицы 0,05 мм)			В микропористом стекле (100 нм)			В мезопористом стекле (8 нм)		
химич. формула	RF фактор		химич. формула	RF фактор		химич. формула	RF фактор	
	«d»	«d» и «I»		«d»	«d» и «I»		«d»	«d» и «I»
CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (230933)	62	62						
CoCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (30786)	61	61						
После термообработки при +85°C								
CoCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (25-242)	701	701	CoCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (30786)	317	317	CoCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (30786)	377	369
CoCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (30786)	215	215	CoCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (250242)	231	231	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (290466)	145	136
			CoCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O (230933)	227	227			
			CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (290466)	181	181			
После термообработки при +250°C								
CoCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (250242)	509	444	CoCl <sub>2</sub> (220590)	477	477	CoCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (250242)	337	286
CoCl <sub>2</sub> (22-590)	-	372	CoCl <sub>2</sub> (150381)	453	453	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (290466)	-	247
CoCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (30786)	316	307	CoCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (30786)	422	422	CoCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (30786)	-	160
CoCl <sub>2</sub> (150381)	244	228	CoCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (250242)	292	-			
CoCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O (230933)	116	110						

Значительно большую сложность представляют собой идентификация и интерпретация дифракционных данных для кристаллогидратов внутри ПС.

Экспериментальные образцы готовились пропиткой ПС в насыщенных водных растворах хлорида кобальта(II) с последующей термообработкой.

Полученные дифрактограммы представлены на рис.40 и 41. Результаты двух этапов сопоставительного поиска фаз также сведены в табл.8. В эту

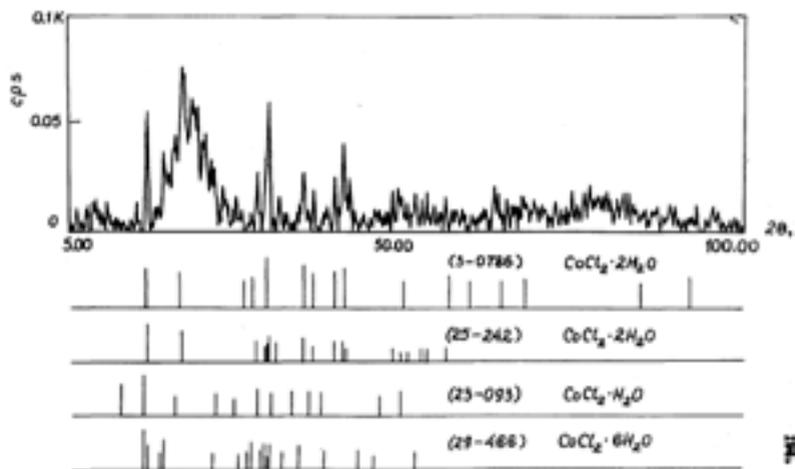


Рис.40. Экспериментальные дифрактограммы и эталонные штрих-диаграммы для исследованных образцов, содержащих хлорид кобальта в микропористом стекле.

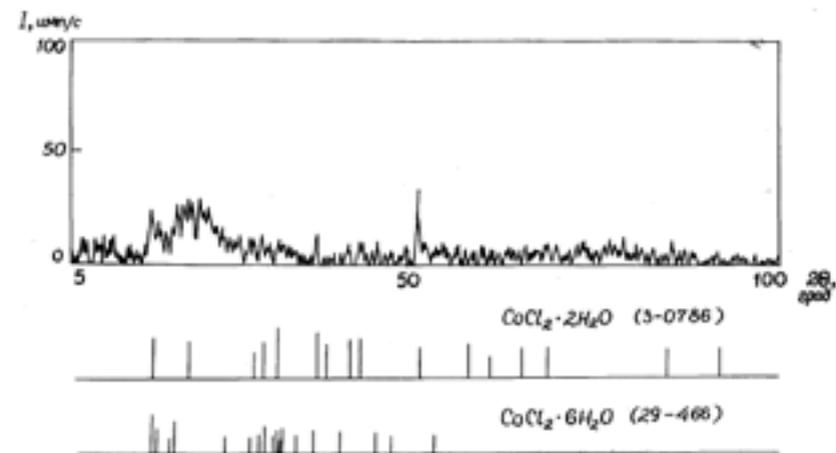


Рис.41. Экспериментальные дифрактограммы и эталонные штрих-диаграммы для исследованных образцов, содержащих хлорид кобальта в мезопористом стекле.

таблицу вносились только фазы, отмеченные звездочками на распечатках, имеющие смысл и представляющие интерес для проводимого анализа. В мезопористой матрице, термообработанной при  $+85^{\circ}\text{C}$ , наиболее вероятной оказалась фаза  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , наименее –  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Необходимо специально подчеркнуть, что рентгенограммы термообработанных образцов снимались при комнатной температуре после выдержки в атмосфере лаборатории (50% отн. влажн.,  $20^{\circ}\text{C}$ ) не менее 10 часов.

Анализ табл.8 приводит прежде всего к выводу, имеющему большое значение как в научном, так и в прикладном аспекте: в порах матрицы вплоть до самых малых размеров присутствует кристаллическая фаза гидратов. Далее, в пористых образцах, обработанных при  $+85^{\circ}\text{C}$ , преобладает дигидратная форма, причем не та, которая обнаруживается с наибольшей вероятностью в исходном порошке после такой же обработки, а именно наименее вероятная модификация для свободного порошка. Обе модификации моноклинные (см. табл.6), но фаза, преобладающая в пористом образце, имеет угол элементарной ячейки  $\beta = 130,31^{\circ}$ , а в свободном образце –  $97,55^{\circ}$ . Видимо, влияние поверхности пор способствует стабилизации решетки с более сильным искажением, и только нагрев до более высоких температур вызывает переход к более термодинамически устойчивой модификации.

Кроме сказанного, следует принимать во внимание и тот факт, что проводимый анализ выявляет фазы, отвечающие только неискаженным

структурам, характерным для свободных порошковых кристаллитов. По нашему мнению, искажение решетки из-за влияния поверхности пор проявляет себя в пониженных значениях фактора RF: реальное содержание обнаруженных фаз должно быть значительно выше, чем это показывают приведенные в табл.8 данные. О том, что искажение решетки действительно имеет место, говорит анализ спектральных характеристик исследуемых кристаллогидратов, представленный в следующем разделе.

Представляется оправданным сопоставление изменений, происходящих в мезопористом образце при нагревании, по данным рентгенофазового анализа и изменений в том же образце при осушении, исходя из изотермы адсорбции (ср. рис.36 и табл.8). Можно предположить, что в том и другом случаях имеет место формирование дигидрата и переход в области К (на изотерме) между двумя его формами – (30086) и (250242), а аномалии диэлектрической проницаемости и потерь связаны с резонансным сосуществованием их в точке перехода при относительной влажности 35%.

В дополнение к фазовому анализу проводилось рентгеноструктурное исследование пористых матриц с наполнителем и без него, для чего применялся метод малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, реализованный в комплексе аппаратуры RIGAKU.

Как известно, малоугловое рассеяние имеет место при минимальных размерах частиц от 1 до 100 нм, т.е. как раз в том интервале, где находятся размеры исследуемых пор и кристаллитов в них.

Подробное изложение основ и техники проведения подобного рода анализа представлено в ряде известных монографий [101,102,149,152] и здесь опускается. Отметим лишь, что определение размеров частиц на аппаратуре RIGAKU производится на базе алгоритма Фанкчена [105]. Выходным расчетным параметром здесь является радиус гирации (вращения)  $R_0$ , связанный с радиусом сферы  $R$ , которой моделируется частица, простым соотношением:

$$R_0 = kR \text{ (константа } k = \sqrt{3/5}\text{)}.$$

Для нахождения радиусов гирации используется графический метод Гинье [104]. Для реализации алгоритма Фанкчена в комплексе применяется прикладной пакет программ, состоящий из 13 подпрограмм, выполняющих обработку дифрактограмм, необходимые расчеты и построение гистограмм распределения неоднородностей по размерам с учетом весовых коэффициентов для каждой группы рассеивающих частиц.

Была проведена серия пробных измерений, позволившая выявить оптимальные для исследуемых образцов условия:

угловой диапазон	0,05–0,40 град;
скорость сканирования	0,01 град/мин;
шаг сканирования	0,001 град;
применяемые щели:	
- апертурная	1 град;
- принимающая	0,4 мм;
- рассеивающая	1 град.

Получаемые распечатки содержали диаграмму рассеяния Гинье в координатах  $\lg I(s) - s^2$  (здесь  $I(s)$  – интенсивность,  $s$  – вектор рассеяния, равный  $s = 8\pi\theta/\lambda$ ) для одного из образцов мезопористого стекла с хлоридом кобальта(II), введенным из насыщенного раствора. Там же даны величина радиуса гирации и диаметр частиц, найденные через тангенс угла наклона касательной к кривой в точке перегиба. Этот размер 18,868 нм нанесен на общую гистограмму на рис.9,в.

Обнаружилось прежде всего то, что этот размер примерно один и тот же как для мезо-, так и для микропористого стекла. В случае микропор с размерами от 21 до 86 нм (рис.9,б) образование в порах кристаллитов размером около 19 нм с чисто геометрической точки зрения вполне представимо. Что же касается мезопористого стекла, результат получился совершенно неожиданный: характеристический размер кристаллитов оказался примерно в 2 раза выше, чем размер пор, найденный в тех же экспериментах – ср. рис.9,а и в. Была проведена серия контрольных измерений с разными образцами и при варьировании условий обработки дифрактограмм – результат везде получался одинаковым. Таким образом, экспериментальный факт сомнений не вызывал, требовалась его интерпретация.

## Параметры фрактальности

В последние годы для охарактеризования стохастических гетерогенных систем, в частности пористых, все чаще применяются принципы фрактальной геометрии [163–171]. Одним из фундаментальных параметров фрактальной системы является фрактальная размерность, имеющая для гомогенного объема величину 3, для плоской поверхности – 2. Дисперсные системы, как показывает анализ самоподобных геометрических форм, могут иметь размерность от 1 до 3. Фрактальные характеристики пористых систем изучались в работах [163,с.14; 164,с.39; 166,с.117], а непосредственно пористых стекол типа Vucog и ДВ-1-М – в работах [79,92,156–162, 164,р.14, 167,р.117]. Для чистого мезопористого стекла фрактальная размерность, определяемая различными методами, составляет величину, близкую к 2, в частности в [173] приводится значение  $2,09 \pm 0,08$ . Для наполнителя, вводимого в ПС, фрактальная размерность понижается [172–174], в частности, безызлучательный перенос энергии между молекулами красителя, закрепленными на поверхности мезопористого стекла, интерпретируется [173,174] как проявление фрактального поведения с размерностью 1,2.

Одним из наиболее эффективных методов определения фрактальной размерности является как раз метод малоуглового рассеяния рентгеновского излучения: зависимость  $I(s) = K \cdot s^{-D}$  дает возможность определить  $D$  как показатель функции Порода [164, р.39].

Получаемая в наших экспериментах зависимость интенсивности рассеяния от вектора рассеяния дает следующие параметры фрактальной размерности [176,177]:

чистое мезопористое стекло	– 2,0
мезопористое стекло с хлоридом кобальта(II)	– 1,71
чистое микропористое стекло	– 1,81
микропористое стекло с хлоридом кобальта(II)	– 1,26

Экспериментальные значения фрактальной размерности для чистого пористого стекла хорошо согласуются с приведенными ранее литературными данными. Понижение этой размерности при введении в ПС хлорида кобальта свидетельствует о том, что модификатор не просто покрывает поверхность, воспроизводя ее рельеф, а образует структуры, обладающие собственной специфической геометрией. Примечательно, что размерность структуры, формируемой внутри микропористого стекла (поры 100 нм), ниже, чем внутри мезопористого (8 нм), и приближается к величинам, характерным для одномерных образований. Этот факт может быть объяснен тем, что в широких порах более свободно формируются кристаллиты нитевидной конфигурации, а в более узких порах поверхность накладывает более существенные ограничения на кристаллообразование, и фрактальная размерность приближается к величине, характеризующей чистое ПС.

В §4.1.1 упоминалось, что дигидрат в свободном состоянии образует цепочечные структуры, что дает нитевидную морфологию кристаллитов. Известна работа [218], в которой нитевидные кристаллогидраты галогенидов меди, никеля и др. выращивались из насыщенных растворов, причем ПС использовалось в качестве мембраны, на сухой поверхности которой вырастали так называемые "вискерсы". В наших экспериментах при помещении пористых образцов во влажную среду также наблюдалось подобное явление. Разумеется, перед измерениями образцы выдерживались достаточное время в атмосфере лаборатории, и поверхность их тщательно очищалась.

Таким образом, результаты рентгенофазового, рентгеноструктурного и ДТА-анализа приводят к выводу, что в порах ПС образуются микрокристаллы дигидрата хлорида кобальта, имеющие нитевидную морфологию. Причем в случае мезопористого стекла эти нитевидные образования могут выходить за пределы одной поры и соединяться с другими, формируя замкнутые структуры с размерами, большими, чем диаметр пор.

Выше уже сообщалось об обнаруженном нами явлении концентрирования атомов металла на границе пористого и непористого объемов стекла, т.е. там, где пористая структура сформирована не до конца и велика доля относительно более мелких пор. Можно предположить, исходя из этого, что упомянутые замкнутые структуры формируются в узлах силикатного каркаса ПС, где кислотная проработка происходит не в такой степени завершенности, как в прочих областях пористого объема.

С другой стороны, ИК спектральные данные для чистого ПС (см. §2.2) также приводили к выводу о заметной роли более мелких, чем в среднем, по объему пор, в которых изолированные О–Н группы оставались невозмущенными даже при высоких степенях гидратации поверхности.

Дальнейшие спектроскопические исследования изучаемой системы должны дать дополнительный материал для интерпретации состояний закрепленных металлокомплексов.

В заключение данного раздела укажем, что, помимо кристаллогидратов на основе  $Co^{2+}$ , исследовались также подобные системы на основе  $Ni^{2+}$ , правда, не в таком объеме, как первая. Полученные результаты согласуются с выводами, сделанными из результатов исследования модельной системы.

В дополнение к описанным в данном разделе электронно-микроскопическим, рентгенофазовым и рентгеноструктурным исследованиям нами было предпринято исследование распределения сорбированного вещества по глубине пористого слоя.

Измерения проводились на растровом электронном микроскопе S-570, параметры которого уже приводились в §2.1.2. Растровый микроскоп был совмещен с системой микроэлементного рентгеновского анализа Tracer Northern типа Cameca, позволяющей определять состав поверхности по элементам, начиная с  $^{11}Na$  в автоматическом режиме. Анализ проводится

по характеристическому рентгеновскому излучению, возникающему в результате зондирования поверхности образца тонким пучком ( $1 \text{ мкм}^2$ ) ускоренных электронов. Интенсивность характеристического излучения является мерой содержания того или иного элемента.

Образцы, выщелоченные по всей толщине образца, показывали, как и ожидалось, равномерное распределение концентрации атомов сорбированного соединения с незначительным (до 5%) повышением в срединных слоях пластин. Такое повышение может быть связано с известным явлением образования в процессе выщелачивания ПС тонких плоскостных зон повышенного содержания более мелкодисперсного кремнезема – это так называемые стратты [49]. Помимо этого, в литературе [178] сообщалось о формировании на границе раздела пористого и непористого стекла ионообменного слоя с S-образной характеристикой градиента концентрации кремнезема.

Нашими исследованиями на границе пористой и непористой сред обнаружен слой толщиной порядка 10 мкм, показывающий аномальное возрастание содержания атомов сорбированных неорганических соединений, что отобразено в табл.9 и 10. При анализе этих таблиц обращает на себя внимание, что стехиометрическое соотношение концентраций элементов соблюдается лишь в объеме хорошо сформированного пористого слоя вдали от границы непористого стекла. В приграничном же слое стехиометрия закрепленного соединения приблизительно отвечает ионному соединению  $MeCl^+$ . Концентрация атомов (ионов) металла в этом слое показывает рост в 3–10 раз. Отмечено также визуальное усиление окрашивания вблизи границы.

Таблица 9

**Распределение содержания элементов в мезопористом стекле, содержащем  $CoCl_2$ , по глубине залегания пористого слоя от поверхности к границе невыщелоченного материала.**

Глубина залегания анализируемого участка, мкм	Содержание элемента в ПС. вес. %			
	Из 1М раствора		Из 2М раствора	
	Co	Cl	Co	Cl
10			2,60	3,58
30			2,66	4,60
50	1,95	3,02	1,50	2,52
70	6,37	5,85	1,53	3,17
90	7,62	6,64	23,49	15,99
100	Граница невыщелоченного слоя			
110	0,42	0,25	0	0

Таблица 10

**Распределение содержания элементов в мезопористом стекле, содержащем  $\text{CuCl}_2$ , по глубине залегания пористого слоя от поверхности к границе невыщелоченного материала.**

Глубина залегания анализируемого участка, мкм	Содержание элемента в ПС, вес. %			
	Из 1М раствора		Из 2М раствора	
	Cu	Cl	Cu	Cl
20			2,89	5,62
40			24,04	16,52
50			Граница невыщелоченного слоя	
60			0,76	0
80	6,02	5,92		
130	2,46	2,36		
180	7,17	7,65		
200	Граница невыщелоч. слоя			
230	1,24	1,39		

## § 4.2. Спектральные характеристики объектов, влияние молекул окружающей среды

### § 4.2.1. Комплексы на основе ионов кобальта и меди

#### Комплексы на основе кобальта

По той же методике, что применялась нами ранее, и в однотипных условиях (см. §2.2 и §3.2) были сняты спектры поглощения образцов ПС, содержащих в порах комплексы  $\text{Co}^{2+}$  [131,219].

На рис.42 и 43 представлены эти спектры в видимой и ИК областях спектра. Для сопоставления на рис.42, кривая 1, дан также спектр пропитывающего 1М раствора хлорида кобальта. Широкая малоинтенсивная полоса раствора с максимумом при 515 нм обычно приписывается [145, с. 106-107; 146, табл.6.19] квартетному переходу  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$  в октаэдрическом ионе  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ . На спектре “сухого” образца ПС (рис.42, кривая 4) в этом же районе отмечается слабо выраженное плечо, несколько смещенное (на 10–15 нм) в длинноволновую сторону. Несмотря на относительно

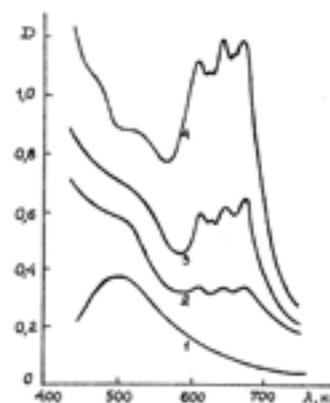


Рис.42. Спектры поглощения комплексов  $\text{Co}^{2+}$ :  
1 – в 1М водном растворе;  
2 – в мезопористом стекле при отн. вл.60%;  
3 – то же при отн. вл. 30%;  
4 – то же при отн. вл. 5%.

слабое проявление, сам факт наличия полосы представляется немаловажным: он свидетельствует о присутствии в порах, даже после термообработки при +85 °С, даже в осушенной атмосфере над образцом, шестиводного комплекса, что согласуется с представленными в предыдущем разделе результатами рентгенофазового анализа (см. табл.8). Таким образом, присутствие в пористом образце стабильного гексагидрата может считаться надежно установленным независимыми экспериментами.

На фоне общего рэлеевского понижения поглощения на спектрах 2–4 (рис.42) образцов выделяется интенсивная, хорошо структурированная полоса в интервале 600–700 нм. В литературе [146, табл.6.22 и рис.6.45] пики в этой области приписываются переходам в центральном ионе с электронной конфигурацией  $d^7$  в составе безводного тетраэдрического комплекса  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ : 14300, 14900, 15750 и 16230  $\text{cm}^{-1}$  (616, 671 и 699 нм, соответственно). В наших спектрах отмечаются более или менее выраженные пики при 620, 635, 655 и 685 нм, соотносимые, на первый взгляд, с положением пиков согласно литературным данным. Основная полоса при 616 нм приписывается в указанной ссылке [146] переходу  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ , прочие обусловлены спин-орбитальными взаимодействиями.

Если иметь в виду только результаты спектральных измерений, то можно было бы предположить, что в порах ПС до самых высоких влажностей присутствует безводная форма комплекса, однако, принимая во внимание предшествующий экспериментальный материал, необходимо было рассмотреть и альтернативные гипотезы.

Во-первых, обращало на себя внимание несоответствие распределения пиков по интенсивности: в литературе [146] наиболее интенсивной представлена основная полоса, прочие идут по ниспадающей, в наших же измерениях порядок ранжирования, скорее, нерегулярный.

Во-вторых, сдвиги полос: если для первых двух максимумов, включая основную полосу, наблюдается практически полное совпадение по частоте, то вторые два смещены на 15 нм относительно теоретических значений.

В-третьих, зависимость от влажности атмосферы. Если бы имел место процесс постадийного замещения хлорид-лигандов в безводном комплексе

на молекулы воды, то интенсивность полосы при 520 нм, приписываемой гексагидрату, должна была бы возрастать по мере снижения интенсивности полос, связываемых с переходами в безводном комплексе. Рис.42, однако, свидетельствует о неизменности характеристик полосы при 520 нм.

В-четвертых, была обнаружена реверсивность спектральных изменений при увеличении и уменьшении относительной влажности. Поскольку теплота гидратации при образовании гексагидратного комплекса составляет  $-1418,8$  кДж/моль (см. §4.1.1), обратный переход к безводной форме под действием одного лишь понижения окружающей влажности термодинамически невозможен. Помимо названного запрета, имеется еще одно ограничение для обратного замещения молекул воды хлорид-лигандами. Как известно, по своему положению в спектрохимическом ряду, хлорид-лиганд создает более слабое поле, чем молекула воды, и поэтому спонтанно замещать ее не может. Эксперимент же показывает реверсивность спектральных изменений под действием одного лишь понижения влажности окружающей среды.

Названные выше несоответствия рассматриваемой модели и экспериментальных данных заставили искать иные интерпретации.

Дальнейший анализ данных рис.42 позволил установить, что, начиная с низких влажностей и до 30%, пики сравнительно мало изменяются по интенсивности и только при более высоких увлажнениях происходит их сглаживание и нивелировка. Такое их поведение определенно коррелирует с ходом изотермы адсорбции (рис.36), на которой именно при этих влажностях проявляется аномалия адсорбции и диэлектрической проницаемости. В §4.1.2 выдвинуто предположение, что это может быть связано с морфотропным фазовым переходом в четырехкоординационном дигидрате  $Co^{2+}$ . В гл.4 §1.1 сообщалось, что в рассматриваемой системе возможны различные тетракоординированные комплексы типа:  $[CoCl_4]^{2-}$ ,  $[CoCl_2(H_2O)_2]$ ,  $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ , причём все они имеют голубую окраску. Второй из перечисленных комплексов соответствует упоминаемому выше дигидрату. Согласно литературным данным [145,с.190–192], дигидрат хлорида кобальта(II), имеющий цепочечную структуру, показывает полосы поглощения при 505 и 610 нм и ряд сопутствующих им полос, связанных: со спин-орбитальным расщеплением, с влиянием колебательных состояний координационно-связанной воды на электронные переходы, а также с полосой перехода заряда лиганд–металл (при 395 нм).

Таким образом, анализ электронных спектров образцов ПС с закрепленными на поверхности кристаллогидратами, не противоречит данным рентгенофазового анализа и ДТА, хотя и не позволяет однозначно решить вопрос о составе и координации поверхностных комплексов. По всей видимости, мы имеем здесь дело с сосуществующими на поверхности комплексами различных типов, но преобладает все же дигидрат.

Следует отметить, что ИК спектры соединений данного типа к началу данных исследований практически не изучались.

В то же самое время дополнительную информацию о состоянии комплексов и процессах на поверхности дал нам анализ именно ИК спектров. Особенно показательным в этом смысле сопоставление спектрального поведения при гидратации, точнее регидратации, поверхности чистого ПС и ПС, содержащего ионы  $Co^{2+}$  на поверхности (ср. рис. 21 и 43).

Как следует из рис.43, у образца сразу после высокотемпературной обработки (поверхность дегидратирована), линия изолированных ОН групп ( $3747$   $cm^{-1}$ ) оказывается в значительной степени подавленной сравнительно с чистым ПС (рис.21). Этот факт представляет еще одно свидетельство тому, что ионы  $Co^{2+}$  сорбируются на поверхности ПС через посредство ОН групп, причем прежде всего на тех участках, где данные группы были возмущены в чистом ПС менее всего. Наиболее вероятно, что этими участками как раз являются неполностью проработанные кислотой поры, имеющие относительно меньшие размеры, где, как установлено нами в §4.1.2, концентрация ионов  $Co^{2+}$  в несколько раз выше, чем в хорошо проработанном ПС.

Полоса попарно взаимодействующих ОН групп в присутствии ионов  $Co^{2+}$  выражена значительно слабее, чем в пустом ПС, и смещена примерно на 20 нм. Полоса поверхностно-связанной воды смещена у образцов, содержащих  $Co^{2+}$ , с  $3400$  до  $3600$   $cm^{-1}$ , и на ее фоне выделяется пик при  $3565$   $cm^{-1}$ . Полоса деформационных колебаний молекул воды при  $1600$   $cm^{-1}$

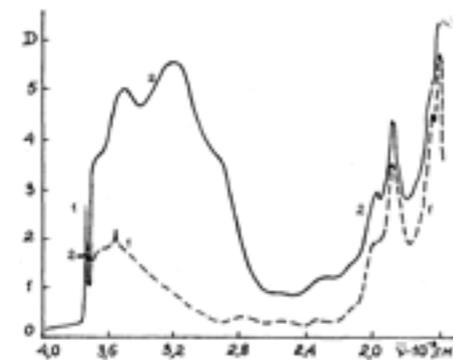


Рис.43. Спектры поглощения образца мезопористого стекла, содержащего хлорид кобальта (II):  
1 – дегидратированная поверхность непосредственно после термообработки при  $500$   $^{\circ}C$ , 1 час;  
2 – через 1 час после выдержки образца в нормальной атмосфере (отн. влажн. 50%,  $20$   $^{\circ}C$ ).

преобразуется в дублет, и все это вместе со сказанным выше доказывает, что преобладающее значение в случае  $Co^{2+}$  в порах ПС приобретают молекулы воды, координированные вокруг центрального иона.

Только по мере увлажнения поверхности начинает проявлять себя вода, слабо связанная с поверхностью, в виде полосы с максимумом около  $3200\text{ см}^{-1}$  при сохранении полосы связанной воды при  $3500\text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, в первую очередь гидрагируются закрепленные ионы кобальта, а уже после – сама поверхность ПС. Это согласуется с данными по теплотам гидратации, более высоким для кристаллогидратов, чем для чистой поверхности ПС.

Процесс установления сорбционного равновесия в присутствии ионов  $Co^{2+}$  оказывается затянутым во времени по сравнению с чистым ПС – постоянные времени 40 и 20 мин, соответственно. Следовательно, определяющим скорость процессом является здесь гидратация ионов кобальта [120].

В отношении сорбционных явлений получаемые зависимости оптической плотности образца от относительной влажности (и вообще от концентрации газа) представляют особый интерес. Дело в том, что по самой сути явления цветоизменение завершается, едва прореагируют все имеющиеся на поверхности ионы (молекулы) индикатора, и дальнейшее повышение концентрации газа в атмосфере и, следовательно, сорбированного на поверхности газа на оптическом сигнале уже не отражается. Таким образом, оптическая изотерма адсорбции всегда отражает заполнение только монослоя, точнее, первого слоя на модифицированной поверхности. Для хлорида кобальта(II) данное обстоятельство иллюстрирует рис.44.

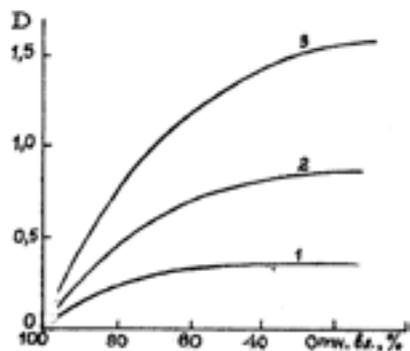


Рис.44. Зависимости поглощения от влажности для образцов мезопористого стекла, обработанных в растворах хлорида кобальта (II) с концентрацией 0,5 М (1); 1,0 М (2) и 1,5 М (3).

Самостоятельный научный интерес и практическое значение имеет анализ концентрационно-временных зависимостей оптической плотности образцов ПС с закрепленным индикатором.

В выражении для оптической плотности образца по закону Ламберта-Бугера-Бера (ЛББ):  $D = \varepsilon \cdot C \cdot l$  должны быть выделены составляющие, зависящие от концентраций индикатора в порах и газа в окружающей атмосфере и еще – от времени.

Коэффициент молярного поглощения  $\varepsilon$  определяется, во-первых, видом индикатора и его концентрацией в образце ( $C_{инд}$ ). Для определенности условимся считать исходной формой индикатора окрашенную, как в случае фенолфталеина или хлорида кобальта. Очевидно,  $C_{инд}$  остается неизменной во времени, если при работе сенсора не происходит деградационного обесцвечивания образца.

Длина оптического пути  $l$ , на первый взгляд, определяется только толщиной образца, однако зависимость от времени  $t$  и концентрации анализируемого газа  $C_{газ}$  задается законом Фика:  $dl/dt = K_C \Delta C_{газ}$  ( $K_C$  – коэффициент массопередачи, или коэффициент диффузии  $D$ ). Как уже указывалось [157, с.93] при адсорбции в мезопористом стекле осуществляется поверхностный тип диффузии, описываемый экспоненциальной зависимостью относительно коэффициента диффузии:

$$D_n = D_{\infty} (-E_{акт}/RT) \quad (24)$$

Таким образом,  $l = f(C_{газ}, t)$ .

Наибольшее влияние концентрации газа и времени испытывает вторая составляющая в выражении закона ЛББ, а именно:  $C$ . Так как мы условились считать исходной окрашенную форму индикатора, то при появлении газа в атмосфере по мере его взаимодействия с закрепленным в порах индикатором, концентрация окрашенной формы будет понижаться. Это происходит в результате двух процессов: а) собственно реакции молекул газа и индикатора; и б) сорбции газа на модифицированной поверхности ПС. Каждая из этих составляющих зависит от концентрации газа и от времени:  $f_{реакц}(C_{газ}, t) \cdot f_{сорб}(C_{газ}, t)$ .

Зависимость для первого процесса определяется кинетическим уравнением реакции (по закону действующих масс):

$$v = \frac{dc}{dt} = K \cdot C_{газ} \cdot C_{инд} \quad (25)$$

Исходная концентрация  $C_{инд}$  постоянна, поэтому концентрация зависит только от содержания газа в атмосфере  $C_{газ}$ . Причем для большинства индикаторных систем взаимодействие закрепленной молекулы и молекулы газа является бимолекулярной реакцией и протекает, следовательно, по первому порядку относительно  $C_{газ}$ . Исключение могут составлять лишь процессы комплексообразования, когда, например, гидратация включает

в себя присоединение двух или более молекул воды одновременно. Тогда зависимость будет, соответственно, степенная.

Второй процесс, сорбционный, связан с концентрацией газа в окружающей среде по закону Генри:  $C = \gamma \cdot C_{газ}$ . Константа Генри  $\gamma$  должна каким-то образом включать в себя учет и этого процесса, как это следует, в частности, из рис.44.

Временная же зависимость этого процесса определяется темпом столкновений молекул с поверхностью  $N$  ( $1/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ):

$$N = \frac{kP}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (26)$$

Давление очевидным образом может быть пересчитано на концентрацию:  $C_{газ} = P/RT$ . Если константа Генри  $\gamma$  может быть в принципе определена по весовой изотерме адсорбции газа, то константа "прилипания" молекул к поверхности  $k$  практически недоступна для предварительного экспериментального определения. Имеются расчеты [12, с.31], согласно которым чистая поверхность будет покрыта монослоем азота за 3 мин (при 300 К и  $10^{-8}$  мм. рт. ст.). Коэффициент  $k$  принят здесь равным единице, т.е. каждая молекула при столкновении с поверхностью "прилипает" к ней.

Какой из процессов – реакция или адсорбция – определяет скорость цветоизменения, зависит от конкретной индикаторной системы, и это каждый раз необходимо исследовать экспериментально.

В общем же, цветоизменение пористой индикаторной пластины является сложной функцией концентраций газа и индикатора, а также времени:

$$D = \varepsilon(C_{инд}) \cdot f_{реакц}(C_{газ}, C_{инд}, t) \cdot f_{сорб}(C_{газ}, C_{инд}, t) \cdot I(C_{газ}, C_{инд}, t) \quad (27)$$

Наблюдаемые экспериментальные зависимости представляют собой результат совокупного действия всех этих факторов.

В частности, для изучаемой системы ПС – хлорид кобальта(II) нами установлено [120], что определяющим скорость процессом является перестройка координационной сферы поверхностного комплекса, именно это лимитирует скорость процесса: когда уже завершилась диффузия газа и рассеялась теплота адсорбции, цветоизменение продолжается, занимая для своего завершения время примерно в 1,5–2 раза большее, чем первые два процесса.

С точки зрения критериев применимости той или иной индикаторной среды, сформулированных выше (§3.3), система «ПС– $\text{CoCl}_2$  – влага» не вполне оптимальна, если иметь в виду требование возможно более низкой энергии активации. Поэтому при практической реализации сенсоров, как будет показано в дальнейшем (§6.1.2), придется принимать специальные конструктивные меры. Следует отметить, однако, что сказанное имеет отношение только к индикации паров воды в названной системе, в то же самое время реакции с парами спиртов, например, протекают практически

безактивационно, их скорости определяются только диффузией газа в объем ПС, так что времена цветоизменения не превышают 1–3 минут. Все зависит от конкретного механизма взаимодействия закрепленной на поверхности частицы с газовой молекулой.

Суммируя информацию относительно поведения закрепленных ионов  $\text{Co}^{2+}$ , полученную из экспериментов, описанных выше, можно предложить следующую модель процессов, происходящих на поверхности ПС, содержащей эти ионы [94,179].

На дегидратированной поверхности ионы  $\text{Co}^{2+}$  закрепляются на силанольных группах, возмущая их колебательные состояния. Ионный обмен протонов силанольных групп на  $\text{Co}^{2+}$  маловероятен: по крайней мере, в ИК спектрах колебания пар  $\text{Co}-\text{O}$  не зарегистрированы.

Закрепленный хлорид кобальта частично гидратируется за счет химически связанных на поверхности молекул  $\text{H}_2\text{O}$  из силанольных групп (см. рис. 2,д), образуя структуры, отвечающие дигидратной форме, индицируемой рентгенодифракционными методами. При достаточной концентрации модификатора образуются протяженные цепи моноклинного кристаллогидрата, простирающиеся на протяжении несколько пор. Ион  $\text{Co}^{2+}$  занимает в первую очередь те позиции, где структура пор полностью не сформировалась и размеры их ниже, чем средние в объеме ПС. Возможно, именно на этих участках локализуются гексагидратные формы, устойчивые даже при высоких температурах.

По мере диффузии в ПС молекул воды из увлажненной атмосферы происходит дальнейшее формирование дигидрата там, где оно не успело завершиться. Приповерхностные кристаллиты, по всей видимости, имеют структуру решетки с углом  $\beta = 130,31^\circ$  (JCPDS № 30786), т.е. со значительным искажением. Там же, где создаются условия для менее зависимо от поверхности кристаллообразования, образуется структура, тоже моноклинная, но с углом  $97,55^\circ$  (JCPDS № 250242), характерная для свободного порошка после аналогичной термообработки. При влажности атмосферы около 30% (область К изотермы адсорбции на рис.36) наступает равновесие этих двух форм.

До тех пор, пока координационное число закрепленного иона составляет 4, что соответствует более или менее искаженной тетраэдрической структуре, цвет соединения определяется названными выше электронными переходами в ионе  $\text{Co}^{2+}$ . Однако дальнейшее повышение влажности атмосферы приводит к сорбции все большего количества воды, неизбежно вызывая координирование дополнительных молекул воды вокруг поверхностного иона  $\text{Co}^{2+}$ . В координационной сфере тетраэдрического иона, кроме двух позиций, занятых хлорид-лигандами, две принадлежат молекулам воды, по крайней мере, одна из которых является химически или физически связанной с поверхностными группами. Для достройки координационной

сферы, следовательно, требуется лишь одна молекула воды из окружающей атмосферы. Вполне вероятно, впрочем, что обе необходимые для этого молекулы воды принадлежат поверхности, обуславливая конфигурацию комплекса, близкую к плоскому четырехугольнику. В этом случае уже следующая появившаяся в окружении иона  $Co^{2+}$  молекула воды превращает комплекс в пятикоординационный – четырехугольную пирамиду. Далее формируется октаэдр.

В случае же, если ион связан с поверхностью через одну молекулу воды, то после достройки тетраэдра следующая молекула воды преобразует структуру в тригональную бипирамиду. В любом случае такая структурная перестройка вызывает изменение параметра расщепления, положения полос в спектре и даже изменение в конфигурации основного состояния иона. В монографии [146, с.130–134] отмечается, что формирование тригонально-бипирамидальной и квадратно-пирамидальной конфигурации комплекса сдвигает полосы поглощения в ближнюю ИК область. Спектрально это проявляется в обесцвечивании образца, что и наблюдается в измеренных нами спектрах.

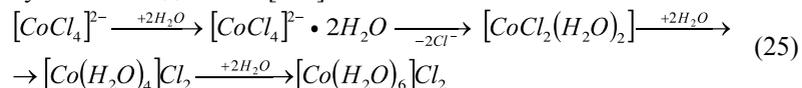
С определенностью можно утверждать, что "перекачки" интенсивностей между сериями красной и зеленых полос поглощения не наблюдается, следовательно, речь ни в коем случае не идет о последовательном переходе кристаллогидратов от безводного через ди- и тетрагидрат к гексагональному комплексу и обратно.

Среди теоретических представлений о механизмах замещения лигандов в координационных соединениях одним из важнейших является понятие о переходном состоянии или о более или менее устойчивых интермедиатах, образуемых на пути реакции от реагентов к продуктам [180–183].

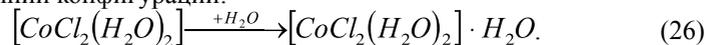
Если говорить конкретно, то в рассматриваемой системе имеется в виду переход от безводной к полностью гидратированной форме хлорида кобальта(II):



По сути дела, это есть реакция замещения хлорид-лигандов молекулами воды. Протекает она, как установлено, в несколько стадий с образованием промежуточных соединений [219]:



Полученные же нами в независимых экспериментах данные свидетельствуют о том, что в порах ПС фиксируется комплекс  $[CoCl_2(H_2O)_2]$ . Присоединение молекул воды дает неизвестные или нестабильные в свободном состоянии конфигурации:



Последний комплекс и образует конфигурацию тригональной бипирамиды или четырехугольной пирамиды, обсуждавшуюся выше. Комплекс в правой части уравнения реакции (26) является интермедиатом с повышенным координационным числом, следовательно, механизм реакции относится, по классификаций [180], к ассоциативному (А) интермедиатному молекулярному механизму, или, по классификации Ингольда-Басоло-Пирсона, к типу  $S_N2_{lim}$  [181, 182].

Наблюдаемая реверсивность цветоизменения говорит о лабильности данного интермедиата, а высокие постоянные времени – о существенной величине энергии активации перехода.

Ввиду того, что вода в спектроскопическом ряду дальше, чем ион хлора, может происходить замещение по схеме:



и далее:



Иными словами, происходит внутрисферное нуклеофильное замещение хлорид-лигандов молекулами воды.

Для закрепленного на поверхности иона продукт реакции (28) является, по-видимому, координационно-насыщенным состоянием. Можно, конечно, представить себе, что ион  $Co^{2+}$  связан с поверхностью через три молекулы воды, и еще три приходят из окружающей атмосферы, формируя гексагидрат, однако спектрально это не подтверждается.

Длительное воздействие повышенной атмосферной влажности, как установлено нами, приводит к появлению нескомпенсированной составляющей в поглощении при осушении образца, так называемую неполную обратимость. Видимо, именно процессы внутрисферного замещения по схемам (27) и (28) обуславливают это явление.

Результаты кинетических экспериментов и представленная их интерпретация приводят к выводу, что на поверхности фиксируются комплексы промежуточного состава, представляющие собой интермедиаты в многостадийном процессе перехода от безводных комплексов к предельным кристаллогидратам.

Самостоятельное научное значение имеет то заключение, что названные интермедиаты в некоторых условиях не просто воспроизводят (по составу и свойствам) промежуточные устойчивые формы, известные для данных веществ в незакрепленном состоянии, в виде свободных кристаллитов (например, дигидрата и тетрагидрата), но образуют формы частичного замещения, зафиксировать которые у свободных кристаллитов не удастся или же они регистрируются только косвенными методами химической кинетики.

Весьма важным представляется явление лабильности этих интермедиатов, обнаруживаемое по реверсивности спектральных изменений под действием таких малоэнергичных факторов, как изменение содержания в атмосфере молекул одного из лигандов (в нашем случае – молекул воды). Причем для получения новой формы интермедиата достаточно самых незначительных изменений состава окружающей атмосферы.

Помимо сказанного, существенным фактом является и селективность реакции закрепленного комплекса на тот или иной компонент атмосферы, что определяется самим химизмом присоединения или отдачи лиганда именно данного типа. В частности, поверхностные комплексы кобальта(II) показывали спектральную реакцию только на пары воды, оставаясь практически нечувствительными к парам спиртов, по крайней мере, в видимом спектральном диапазоне. В К области наблюдалось лишь небольшое общее повышение поглощения в окне прозрачности образца. С другой стороны, найдены системы, индифферентные к влажности атмосферы, но отчетливо реагирующие на пары спирта. Примером подобной системы является комплекс хлорида меди(II).

### Комплексы на основе меди

В отличие от хлорида кобальта(II), хлорид меди(II) образует устойчивый кристаллогидрат, координационно-насыщенный при содержании всего двух молекул воды  $-CuCl_2 \cdot 2H_2O$  [99,136,143,184]. В монографии [144, с.272–275] сообщается, что ни в одном комплексном хлориде меди(II) не обнаружены простые цепочечные структуры  $[CuCl_4]_n^{2n-}$ , в то время как определенно установленными являются цепи, образованные структурными единицами  $CuCl_2(H_2O)_2$ . Ион  $Cu^{2+}$  здесь имеет искаженную октаэдрическую координацию, подобную той, что имеет место в структуре незакрепленного  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  [144, табл. 25.3]. Последнее обстоятельство особенно важно для сопоставительного анализа спектрального поведения этих кристаллогидратов.

Ввиду того, что в водных растворах хлорид меди(II) сильно гидролизуется и это приводит к высокому рассеянию получаемых образцов, в качестве растворителя использовался метанол. Для формирования комплексного аниона  $[CuCl_4]^{2-}$  (или  $[CuCl_4(H_2O)_2]^{2-}$ ) в раствор добавлялся гидроксид натрия. Эмпирическим путем подобраны концентрации растворов, с тем чтобы обеспечивалась необходимая оптическая плотность и интервал ее изменения. Для объемно-пористых образцов мезопористого стекла концентрация раствора составляла 2 моль/л в пересчете на хлорид меди. В экспериментах использовались также образцы, имеющие пористость не по всей толщине, а на определенную глубину – от 15 до 100 мкм. Для обработки этих образцов применялись 4М растворы хлорида меди.

Исследованный нами спектральный диапазон охватывал длины волн от 0,36 до 2,50 мкм [185].

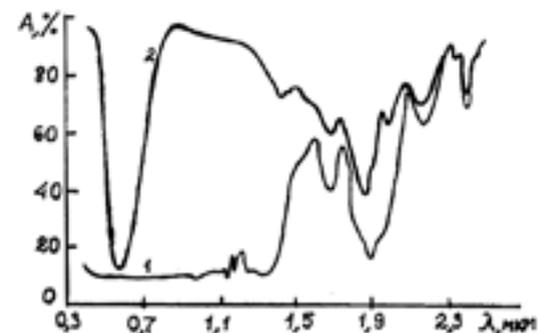


Рис.45. Спектры исходного раствора хлорида меди(II) – кривая 2, и чистого метанола (99,5%) – кривая 1.

На рис.45 представлены спектр исходного 2М раствора хлорида меди(II) и спектр растворителя. Сопоставление их позволяет приписать исключительно комплексу меди полосы поглощения ниже 1,4 мкм, а также линии с максимумами около 1,50 и 1,95 мкм. Все прочие полосы в ближней ИК области принадлежат, очевидно, метанолу, а также (в определенной степени) воде, неизбежно присутствующей в растворе.

Отнесение полос и линии поглощения комплекса меди, как это указано в монографии [146, с.199–202], сопряжено со значительными трудностями, связанными с сильно искаженными конфигурациями комплексов меди(II), эти искажения связаны частично с эффектом Яна–Теллера, а кроме того, высокий коэффициент спин-орбитального взаимодействия приводит к наблюдаемому уширению полос, прежде всего полосы 650–1300 нм, которая разрешена крайне слабо.

Несмотря на отмеченные трудности, анализ, проведенный в работе [146], дает основания для некоторых отнесений наблюдаемых нами полос и интерпретации полученных результатов. Так, в таблице 6.30 [146] приведен набор линий для соединения, содержащего тетрагональный ион  $[CuCl_4]^{2-}$ : 752 нм ( $XZ, YZ - X^2 - Y^2$ ); 807 нм ( $XY - X^2 - Y^2$ ); 885 нм ( $Z^2 - X^2 - Y^2$ ). Далее, там же на с.213–214, автор сообщает, что при переходе от сплюсненной к объемно-тетраэдрической конфигурации комплекса интервал линий поглощения смещен к 1 мкм.

С другой стороны, псевдотетраэдрический комплекс  $[CuCl_4]^{2-}$ , согласно данным той же таблицы 6.30, характеризуется рядом линий в ближнем ИК диапазоне: 1105, 1260, 1802, 2080 нм. Хотя точная идентификация

линий и полос в спектрах комплексов меди едва ли возможна, как уже отмечалось выше, однако полосы поглощения на спектре 1, рис.57, а именно: 700–1000 нм, 1000–1300 нм, 1850–2000 нм могут соответствовать приведенным спектральным отнесениям из литературных источников [146] для тетрахлорид-иона. При этом некоторые из полос, видимо, маскируются более сильными полосами от комплекса и растворителя.

Отмечаемый на спектре рост поглощения ниже 500 нм связывается обычно с переносом заряда лиганд–металл.

Таким образом, в полученных спектрах наблюдаются полосы, которые могли бы быть отнесены как к тетрагональной, так и псевдотетраэдрической конфигурации комплекса меди, уширение же полос может быть связано с искажением этой конфигурации.

Прочие полосы в спектре комплекса принадлежат, по всей видимости, колебаниям молекул метанола и воды. Как известно [186–188], полосы валентных и деформационных колебаний в молекулах метанола и воды приходятся на более далекую 2,5–10 мкм область спектра. В ближнем же ИК диапазоне проявляются, вероятнее всего, обертоны этих колебаний: 1,95 и 2,3 мкм – для метанола; 1,50 и 1,75 мкм, а также возрастание поглощения выше 2,5 мкм – для ОН групп воды и метанола.

На рис.46, кривая 1, показан спектр поглощения комплекса меди, сформированного на поверхности, пористой по всему объему матрицы, в результате ее обработки в метанольном растворе хлорида меди(II). Спектр, как явствует из рисунка, практически бесструктурный. Исключение

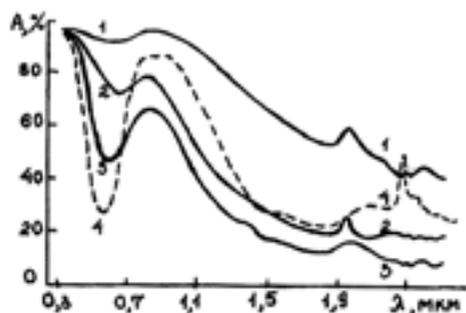


Рис.46. Спектры поглощения, образцов мезопористого стекла, обработанных в растворах хлорида меди(II) при различной глубине пористого слоя:

- 1 – на всю толщину образца (0,5 мм);
- 2 – на глубину 40 мкм;
- 3 – на глубину 15 мкм;
- 4 – образец с пористым слоем на глубину 40 мкм;
- 5 – в атмосфере паров метанола (5 об.%).

составляет лишь отчетливая полоса при 1,95 мкм, связанная, как показано выше, с колебаниями групп комплекса меди. Сопоставление спектров 1 на рис.45 и 46 свидетельствует о вырождении колебательных состояний на поверхности по сравнению с раствором.

Любопытно проследить последовательную трансформацию спектров при изменении глубины пористого слоя на поверхности стекла, что представлено на рис.46,в. Ширина полосы при 870 нм для объемно-пористого образца по мере уменьшения толщины уменьшается, и максимум ее смещается к 800 нм. Подобное смещение в монографии [146] связывается с деформацией тетраэдрического иона  $[CuCl_4]^{2-}$  в сторону плоской конфигурации. Есть основания считать, что плоские комплексы располагаются вдоль эквипотенциальной поверхности у границы газ–стекло. В этом случае сохраниться невозмущенными могут лишь колебания связей  $Cu-Cl$ , так что полоса при 1,95 мкм, вероятнее всего, принадлежит именно этим колебаниям.

Сравнение спектров на рис.46 приводит к выводу, что приповерхностные поля в объемно-пористых образцах более существенно усредняют конфигурации и колебательные состояния адсорбционных комплексов меди по сравнению с образцами, обладающими слабоструктурированной пористостью.

В пользу высказанных предположений свидетельствуют также спектральные реакции образцов на появление в окружающей атмосфере паров метанола (см. спектр 4 на рис.46 и спектры на рис.47 и 48). Наиболее выражена реакция у объемно-пористых образцов (рис. 47): прежде всего выявляется четкая полоса пропускания в районе 600 нм, обнаруживаемая у раствора при 550 нм, и наблюдается просветление образца в ближней ИК области, на фоне которого четко выделяются пик поглощения, относимый

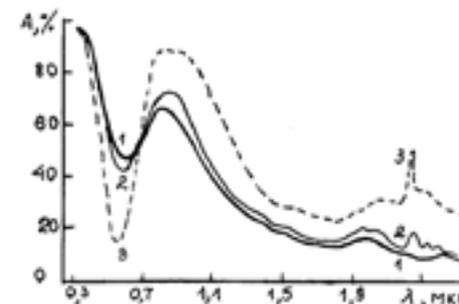


Рис.47. Спектры поглощения образцов, содержащих хлорид меди (II), пористых на глубину 15 мкм, в атмосфере метанола в концентрации: 1 – 0 об.%; 2 – 1 об.%; 3 – 5 об.%.



осуществляется, очевидно, через посредство ОН групп. Замещение последних метоксигруппами неизбежно приводит к изменению поверхностного заряда и к ослаблению межмолекулярных сил связи комплексов с поверхностью. Вырождение поверхностных состояний сорбированного комплекса частично снимается – спектр приобретает вид, приближающийся, в некоторых существенных чертах, к спектру раствора комплекса. О том, что новое состояние комплекса является метастабильным, говорит быстрое возвращение спектров образцов к исходному виду сразу после удаления паров метанола из окружающей атмосферы. Полоса поглощения при 2,3 мкм принадлежит, видимо, этим слабо связанным с поверхностью метоксильными или метильным группам.

Сравнивая спектральное поведение поверхностных комплексов меди(II) и кобальта (II), следует обратить внимание на следующее существенное их различие. В целом, комплексы кобальта формируют структуры, испытывающие меньшее искажение и возмущение со стороны поверхности по сравнению с комплексами меди. Последние образуют искаженные структуры, все в большей мере приближающиеся к плоскостным, сопровождаемые размытием спектральной картины.

С этой точки зрения представляло интерес исследовать поведение закрепленных на поверхности комплексов заведомо плоскостной конфигурации.

В следующем разделе рассмотрено поведение таких соединений на основе иона палладия(II), имеющего в исходном состоянии плоско-квадратную координацию лигандов.

## § 4.2.2. Комплексы на основе ионов палладия.

Комплексы металлов платинового ряда представляли интерес не только со стереохимической точки зрения. К этому классу комплексообразователей привел поиск индикаторных систем поверхностного типа, способных, в рамках предложенного, нами принципа, к спектральному обнаружению таких трудно индицируемых компонентов атмосферы, как изоцианиды и монооксид углерода, или угарный газ (CO). Исходя из общих соображений и имея в виду критерии, сформулированные выше в этой главе, молекулы CO должны были бы поддаваться индикации с помощью закрепленных на поверхности ионов – комплексообразователей в качестве лигандов.

Карбоксигруппа, т.е. молекула монооксида углерода, относится ко второму классу лигандов [183,с.134; 189,гл.5], для нее характерно наличие электронно-донорного атома углерода с низкой электроотрицательностью и вакантных орбиталей на внешней электронной оболочке. В комплексных соединениях группа CO связана с центральным атомом (ионом) металла

донорно-акцепторной связью за счет неподеленной электронной пары атома углерода и свободной орбитали иона металла. Помимо этого, образуется связь π-типа благодаря взаимодействию d-электронов металла с π\*-разрыхляющей орбиталью CO.

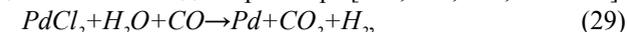
В качестве комплексообразователя был выбран ион палладия в составе имевшихся в распоряжении соединений: хлорида палладия(II) – PdCl<sub>2</sub> и комплекса ди-μ-бromo-диbromo-бис(ди-η-пропилсульфоксид) дипалладия(II) – [Pd(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SO)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, для краткости обозначаемый в дальнейшем ДП.

Центральный ион Pd<sup>2+</sup> имеет электронную конфигурацию d<sup>8</sup>.

Выбор для исследования соединений данного типа диктовался, помимо прочего, еще и тем, что палладий способен образовывать серию промежуточных карбонилгалогенидных комплексов [190,с.112–130; 191,с.186–273; 192] и в силу этого мог давать градации окраски в ходе последовательного присоединения молекул CO.

Вообще, химия палладия, в том числе координационных его соединений, достаточно подробно разработана, поэтому здесь нет необходимости давать обзор публикаций по данному предмету, мы будем ссылаться либо на самые крупные работы, либо на те, что имеют непосредственное отношение к конкретным обсуждаемым вопросам.

Известна ставшая уже классической реакция восстановления монооксидом углерода иона Pd<sup>2+</sup> в водном растворе [143, 181, 183, 189–192]:

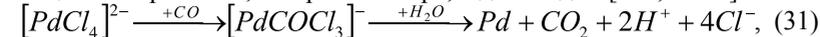


или



Монооксид углерода, как указывается [190, с.280], восстанавливает хлорид палладия даже быстрее, чем водород.

Реакция эта протекает, по крайней мере, в две стадии [190, с.121]



не задерживаясь, впрочем, на стадии промежуточного карбонилгалогенида. По мере восстановления и выпадения металлического палладия раствор становится из темно-желто-красного (полосы поглощения при 278, 350 и 456 нм [192, с.277]) – бесцветным. Эта реакция применяется даже как аналитическая при лабораторном определении угарного газа в воздухе [194,с.160].

Само собой разумеется, эта цветная реакция необратима.

Отметим еще раз, что данный процесс протекает исключительно в растворе (водном или слегка подкисленном) и получить из сухого хлорида палладия(II) содержащий CO сублимат невозможно, как об этом прямо утверждается в [193, с.299].

Все сказанное выше справедливо и для более сложных координационных соединений палладия(II).

В настоящем исследовании, помимо изучения механизма реакции, ставилась и практическая цель: выяснить возможность достижения реверсивности спектрохимических реакций на поверхности ПС с участием комплексов палладия и монооксида углерода, что важно для построения сенсоров угарного газа.

Исследования проводились по методике, аналогичной описанному для других индикаторных систем, результаты изложены в ряде наших публикаций [94,195,196].

Вообще, высаживание палладиевых комплексов на поверхность диспергированного носителя, в частности силикагеля, практикуется уже достаточно длительное время [198-201], в основном, для создания катализаторов реакции окисления CO в присутствии кислорода или для получения поглотителей CO. Этот метод лежит в основе приготовления смесей для заполнения линейно-колористических индикаторных трубок одноразового применения [3, 6, 194].

Образцы для проводимых нами спектрохимических исследований закрепленных комплексов палладия(II) приготавливались и измерялись по описанной выше методике.

В данном разделе сначала будут приведены результаты исследований палладий-хлоридных комплексов, а затем – более сложного димерного комплекса.

На рис.50 представлен спектр поглощения водного солянокислого раствора хлорида палладия(II). Спектр имеет вид, типичный для плоскостных четырехкоординационных комплексов галогенидов платиновых металлов. Детальными их исследованиями установлено [146, с. 189-193;191,с. 205-207], что коротковолновая полоса относится к переходу, связанному с переносом заряда лиганд-металл (ПЗЛМ). По данным работы [198], этот переход для комплекса  $[PdCl_4]^{2-}$  дает полосу средней интенсивности (450 л/моль·см) при 270 нм. С другой стороны, если в растворе формируются димерные частицы  $[Pd_2Cl_6]^{2-}$ , то полоса ПЗЛМ смещается к 345 нм. Проявляющаяся в нашем спектре полоса при 350 нм (300 л/моль·см) свидетельствует, по всей видимости, о формировании именно таких димеров. В этих комплексах хлорид-лиганды занимают двойное положение: мостиковых – между атомами палладия – и концевых. В димере  $p_\pi$ - и  $p_\sigma$ -орбитали мостиковых лигандов несколько выше по энергии, чем концевых, и переход ПЗЛМ в мостиковых лигандах происходит при более низких энергиях, в то время как принимающий уровень  $b_{1g}(X^2-Y^2)$  для обоих случаев одинаков. При наличии в растворе мономеров и димеров одновременно в спектре появляются две накладывающиеся полосы, отвечающие переходам  $L\sigma \rightarrow d\sigma^*$  с мостиковых и с концевых хлорид-лигандов.

В спектре раствора на рис.50 видна лишь одна полоса, связанная с участием в переносе с мостикового лиганда.

На длинноволновой, менее сильной, полосе при 480 нм различия в положении лигандов в комплексе не обнаруживаются. Полоса эта принадлежит d-d переходам в ионах палладия. Основное состояние здесь  $^1A_{1g}$ , из него совершается синглетный переход в  $^1A_{2g}$ .

Известен также переход в  $^1E_u$ , приходящийся примерно на те же частоты, что и полоса ПЗЛМ. Наблюдаемый спектр представляет собой, таким образом, картину наложения полос от различных переходов.

Спектр 2 образца на рис.50 показывает сохранение положения полосы по сравнению с раствором, широкая же полоса испытывает смещение до 460 нм и одновременное ослабление по интенсивности, более значительное, чем полоса ПЗЛМ. Такое поведение косвенно подтверждает наличие поверхностных комплексов различного рода, отвечающих предположительно димерной и мономерной формам комплекса.

На рис.51 представлена спектральная реакция образцов на монооксид углерода в атмосфере. Для всех исследованных концентраций пропитывающих растворов (от 0,125 до 1,50 масс.%) изменения спектров были однотипными: происходил батохромный сдвиг коротковолнового максимума примерно на 25 нм, интенсивность при этом возрастала. Слабая длинноволновая полоса маскировалась общим повышением поглощения образца.

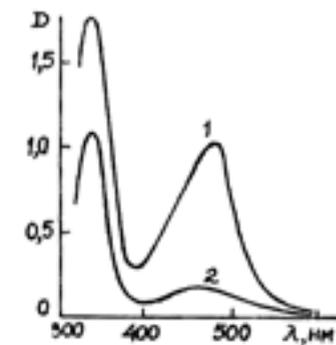


Рис.50. Спектры поглощения водного солянокислого раствора хлорида палладия(II) с концентрацией 1 масс.% (1) и образца мезопористого стекла, обработанного в этом растворе (2).

Разложением спектра на гауссовы компоненты получен спектр интермедиата (кривая 4 на рис.51): он показал дальнейший батохромный сдвиг относительно образца в исходной атмосфере и полное исчезновение или смещение длинноволновой полосы.

Продувка кюветы чистым воздухом приводила к обратным изменениям в спектре, обращение, однако, было неполным (спектр 3 на рис.51). Разностный спектр отличался как от исходного образца, так и от спектра интермедиата (ср.кривые 3 и 5 рис.51).

Полезную информацию о происходящих процессах могли бы дать ИК спектры.

Предварительно нами были сняты ИК спектры осадков после испарения исходного раствора на непористой поверхности стекла KRS-5, пропускающего излучение этого

диапазона. Обнаружились три слабо выраженных пика после воздействия на осадок монооксида углерода при 2120, 1968 и 1932 см<sup>-1</sup>. Известно [188, с. 65], что частота валентных колебаний связи C–O в свободной молекуле монооксида углерода составляет 2143 см<sup>-1</sup>, поэтому первый из найденных нами пиков можно с полным основанием приписать валентным колебаниям в молекуле CO, физически сорбированной на поверхности осадка. Эта полоса быстро исчезает после удаления CO из атмосферы. Две последние полосы уменьшаются по интенсивности, но достаточно медленно, и полностью не исчезают. Предположительно их можно отнести к колебаниям CO групп

в образуемых поверхностных карбонилгалогенидах. Наличие двух разнесенных по спектру полос можно объяснить двумя возможными позициями CO групп (концевой и мостиковой).

Следовало ожидать проявления колебательной активности CO групп комплексов, формируемых в ПС, примерно, в том же участке спектра. К сожалению, на этот же участок приходится широкая сильная полоса деформационных колебаний воды (см. рис.13), на фоне которой слабые пики CO групп неразличимы.

На полученных нами спектрах при напуске в кювету с образцом монооксида углерода отмечается лишь небольшое, примерно на 30%, общее понижение пропускания в полосе прозрачности ПС. Отметим, что такие малые концентрации

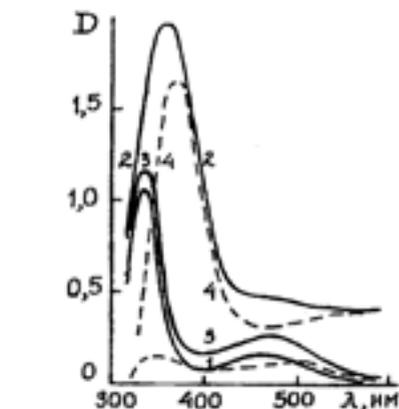


Рис.51. Спектры поглощения образцов мезопористого стекла, обработанных в 1 масс. % растворе хлорида палладия (II):  
1 – в исходной атмосфере;  
2 – в атмосфере монооксида углерода (70 об.%);  
3 – после удаления монооксида углерода;  
4 – разностный спектр (между 2 и 1);  
5 – разностный спектр (между 3 и 1).

хлорида палладия (1 масс.%), как применяемые в работе, на ИК спектре ПС практически не сказываются.

Интерпретация этих спектральных явлений проводилась нами с учетом данных монографии [190].

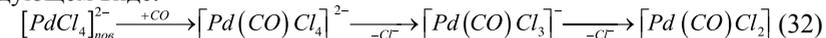
Очевидно, что воздействие CO приводит к формированию на поверхности промежуточных карбонилгалогенидных комплексов палладия. Наблюдаемая обратимость спектров, пусть и частичная, исключает предположение об образовании в порах металлического палладия. Наиболее

устойчивым карбонилхлоридным комплексом является ион  $[PdCOCl_3]^-$  [см. 190, с.121–125], образуемый на промежуточных стадиях восстановления палладия, см. уравнение реакции (31). Видимо, именно он обуславливает необратимую составляющую в спектре после удаления CO (кривая 5 на рис.51).

Появление же обратимой составляющей заставляет предположить в схеме процесса по уравнению (31) по крайней мере еще одну стадию с образованием лабильного интермедиата  $[Pd(CO)Cl_4]^{2-}$  для мономера или  $[Pd_2(CO)_2Cl_6]^{2-}$  для димера. Кроме того, нельзя исключать и участие молекул CO в роли мостиков между закрепленными на поверхности комплексами по типу  $[Cl_4Pd^{2-} - (CO) - PdCl_4^{2-}]^+$ . В работе [190, с.128] указывается наиболее устойчивый мостиковый комплекс  $[Cl_3Pd^{2-} - (CO) - PdCl_4^{2-}]^3-$ . В нашем случае также не исключено образование этого последнего как причины неполной обратимости процесса.

Обращение же спектральных изменений может быть связано, помимо образования лабильных интермедиатов, еще и с формированием более или менее протяженных цепей при посредстве молекул CO как мостиков между молекулярными фрагментами на поверхности. Между прочим, общее повышение поглощения образца в атмосфере CO может быть связано именно с образованием охватывающей поверхность ПС  $\pi$ -связи через посредство молекул CO по типу процесса олигомеризации.

В самом схематическом виде процессы с участием палладиевых комплексов, закрепленных на поверхности ПС, могут быть представлены в следующем виде:

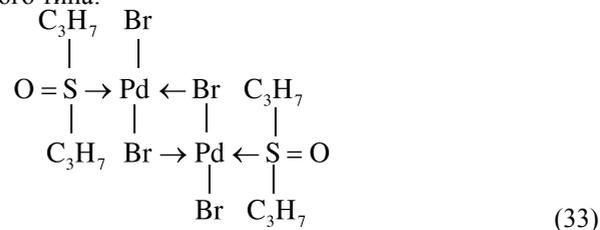


Очевидно, присоединение CO группы к исходному комплексу должно протекать по ассоциативному механизму типа  $S_N2_{lim}$  [180–182] с образованием конфигурации прямоугольной пирамиды. Из этой формы интермедиата возможен либо обратный переход в исходную форму, либо дальнейшее замещение уходящего хлорид-иона карбоксигруппой. Этому последнему процессу способствует и положение CO в спектрохимическом ряду лигандов, создающего более сильное поле, чем хлорид-анионы.

Из общих соображений очевидно, что для подавления нежелательного необратимого процесса необходимо как можно сильнее хлорировать поверхность ПС, что и было подтверждено экспериментально. Однако добиться возвращения спектров к исходному виду с необходимой степенью приближения не удалось, что заставляло искать иные индикаторные системы, чем хлорид палладия (II).

С этой целью проведены детальные спектрохимические исследования сложного металлоорганического комплекса ДП.

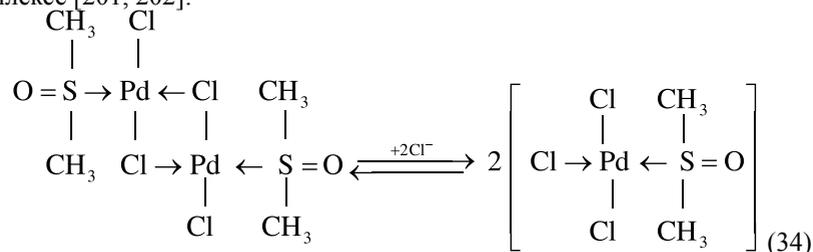
Специальный интерес представляет то, что комплекс ДП является соединением мостикового типа:



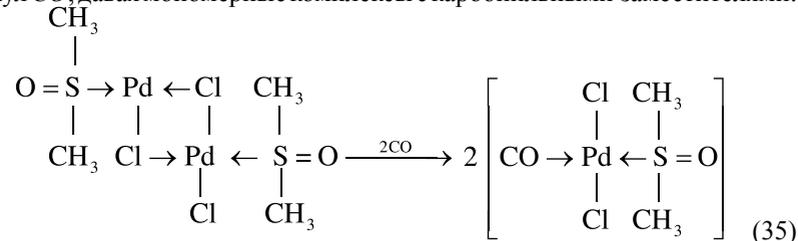
Подобные комплексы, а также комплексы с хлоридными и диметилсульфоксидными лигандами изучались ранее в ряде работ [200–203].

Установлены, в частности, структурные характеристики молекулы ДП [203]: в плоской мостиковой части ее расстояние между атомами палладия составляет 3,61Å, наибольший размер молекулы определен равным 10Å, наименьший – 5Å.

В растворах, в зависимости от типа растворителя, происходит диссоциация с той или иной степенью и устанавливается равновесие димерной и мономерной форм, как например, в хлоридном диметилсульфоксидном комплексе [201, 202]:



Установлено [204, с.253], что димеры могут разрушаться под действием молекул CO, давая мономерные комплексы с карбонильными заместителями:



Для того чтобы направленно влиять на этот процесс, нами применялось непосредственное барботирование растворов ДП газообразным монооксидом углерода [195]. При этом наблюдалось резкое потемнение раствора, из которого начинал выпадать осадок. После его седиментации спектр раствора принимал вид, изображенный на рис.52.

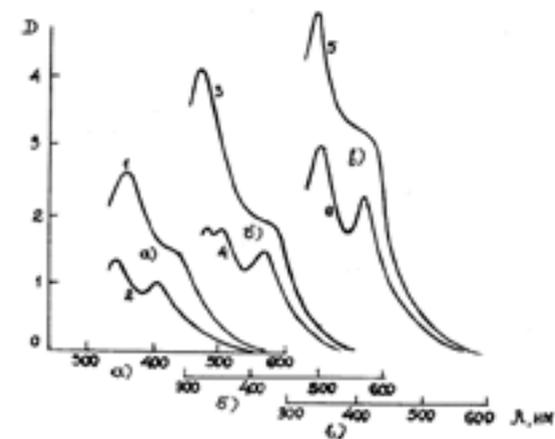
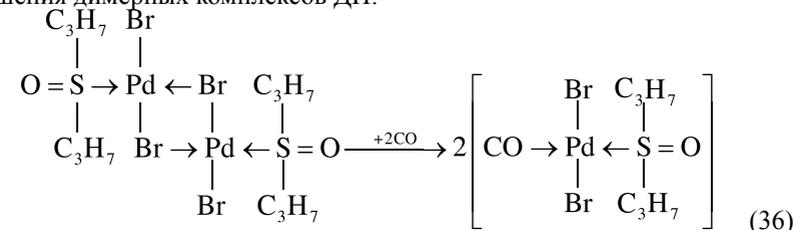


Рис.52. Спектры поглощения растворов (1 масс%) комплекса палладия в ацетоне (а); в этаноле (б); в диметилсульфоксиде (в).  
1, 3, 5 – до барботирования раствора CO;  
2, 4, 6 – после барботирования раствора CO.

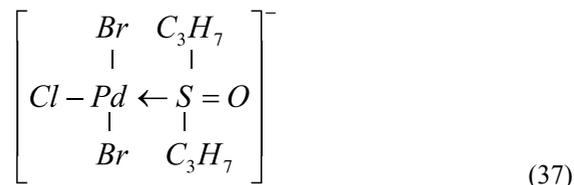
Для всех растворителей наблюдалось примерно двукратное снижение интенсивности коротковолновой полосы, на фоне которой более отчетливо выявлялась длинноволновая. В этанольном растворе коротковолновая полоса показывала дублет. Характерно гипсохромное смещение второй полосы в спектре ДП по сравнению с хлоридом палладия(II), ср. рис.51 и 52.

Очевидно, наблюдаемые спектральные изменения являются следствием разрушения димерных комплексов ДП:



Не исключено вместе с тем образование и бескарбонильных мономеров по схеме, аналогичной (34).

Как и в случае хлорида палладия, процесс не доходит до образования металлического палладия. Вероятнее всего, осадок представляет собою мономер карбонил-дибром-(дипропилсульфоксид) палладия(II), образуемый при барботировании раствора ДП монооксидом углерода по реакции (36). В растворе остаются недиссоциированные димеры и ион мономера:



Хлорид-лиганд может встраиваться в координационную сферу палладия из раствора, подкисляемого соляной кислотой.

На рис.52 и в табл. 11 представлены спектральные данные для исходных и барботированных комплексов ДП.

Для одного из растворителей (этанола) удалось зафиксировать несколько полос в ближней УФ области, которые можно связать с ПЗЛМ для лигандов (мостикового и концевого) в димере и в мономере, см. табл.11.

Рис. 53 и табл.11 отражают спектрохимическое поведение закрепленных в ПС комплексов палладия, полученных из небарботированных и из барботированных растворов.

Образцы, полученные обработкой в небарботированных растворах, показывают, в основном, однотипные спектры и их изменение в атмосфере CO. В атмосфере CO полоса поглощения ПЗЛМ, предположительно приписываемая димеру, сохраняет свою интенсивность, а поглощение в области более длинных волн возрастает, давая бесструктурный спектр, что может свидетельствовать о формировании олигомерных цепей на поверхности с участием нерегулярно замещающих CO-лигандов.

Из барботированных растворов получались образцы, как правило, с меньшей оптической плотностью за исключением спиртовых. В атмосфере CO коротковолновая полоса превращалась в дублет (см. рис.53,а и б), где появление второй полосы более низкой энергии может быть связано с тем, что сорбированный на поверхности плоскостной мономер присоединяет молекулу CO, образуя карбонильный интермедиат пирамидальной конфигурации. Вторая полоса при 360–410 нм относится, таким образом, к переходу ПЗЛМ с молекулы CO на центральный атом комплекса:  $CO \rightarrow Pd_{нов}$ .

Изменения эти реверсивны с большими постоянными времени – до 30 мин и с неполным возвратом (нескомпенсированная составляющая около 40%).

Практически полное обращение с постоянной времени 10–15 минут показали образцы, обработанные в барботированных диметилсульфоксидных растворах. Иным по характеру оказался и сам спектр образца, который более соответствовал спектру небарботированного раствора (ср. рис.52, спектр 5 и рис.53, спектр 11). Это заставляет предположить наличие на поверхности определенной доли димерных комплексов.

Причиной подобного поведения может быть гомологичность диметилсульфоксида и дипропилсульфоксида.

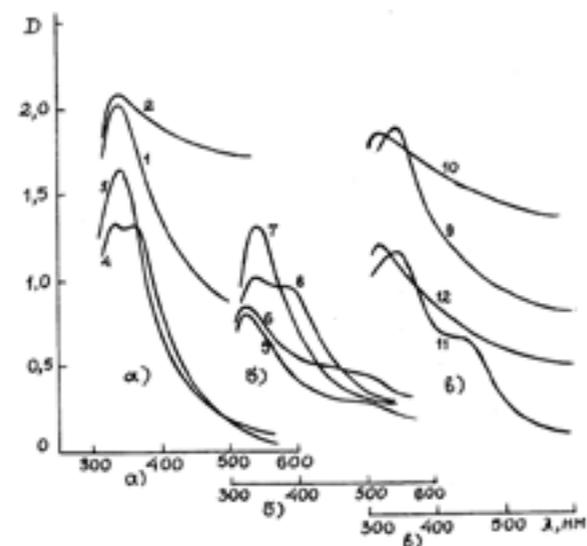


Рис.53. Спектры поглощения мезопористого стекла, содержащего комплекс палладия, полученный из растворов (1 масс.%) в ацетоне (а); в этаноле (б); в диметилсульфоксиде (в).

- 1, 5, 9 – образцы, обработанные в небарботированных растворах, в исходной атмосфере;  
 2, 6, 10 – то же в атмосфере CO (70 об.%);  
 3, 7, 11 – образцы, обработанные в барботированных растворах, в исходной атмосфере;  
 4, 8, 12 – то же в атмосфере CO (70 об.%)

Р. Пирсон с сотрудниками [126,с.51; 181,гл.3] показали, что палладий(II) образует комплексы с диметилсульфоксидными лигандами, в котором две молекулы связаны с центральным атомом через атом серы, а две другие – через атом кислорода.

Монооксид углерода и диметилсульфоксид в спектрохимическом ряду занимают соседние позиции, поэтому замещение при барботировании должно происходить не так интенсивно, как при использовании иных растворителей.

Так же малоинтенсивным должен быть и процесс замещения лигандов поверхностного комплекса палладия(II), по преимуществу дипропил- и диметилсульфоксидных, сорбируемыми из атмосферы молекулами CO, что и проявляется в наблюдаемой высокой степени обращения спектральных изменений.

**Характеристики полос поглощения исследованных образцов: длина волны в максимуме (нм), в скобках – коэффициент молярного поглощения (л·см<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>)**

№№ п/п	Растворитель	Комплекс ДП			Комплекс ДП после барботирования монооксидом углерода				Хлорид палладия		
		В растворе	В ПС	В ПС +СО	В растворе	В ПС	В ПС +СО	В растворе	В ПС	В ПС+СО	
1	Диметилкетон (ацетон) (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	350(3000) 420(1800)	335 (1100)	335 (1000)	330 (1500) 410 (1200)	335(950)	330(760)	325(3300)	355(330)	345(400) 390(330)	
2	Диметилсуль- фоксид (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	330(1600) 420(1100)	335(3000)	315 (2900)	350 (9500) 410 (7500)	340(1950) 410(1100)	315(2000)	330(9000)	340(520)	500(160) 320(540)	
3	Этанол; C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	270(5900) 282(5500) 320(2100) 420(900)	320 (2100) 500 (400)	340 (2200) 500 (400)	320 (9500) 340 (9000) 410 (7000)	340(3500) 500(850)	330(2000) 410(1700)	235(1900) 285(500) 475(900)			
4	Вода + HCl	330(30000) 470(3700)	350 (5000)	350 (10000)	330 (32000) 470 (4500)			235 (60000) 305 (4500) 350(300) 440 (150)	330(200) 460(80)	375(350)	



*А.Ф. Новиков в парке науки и техники в Брюсселе у модели кристаллической решетки железа, 2002 г.*



*А.Ф. Новиков во время велопробега вдоль Рейна, 2002 г.*

ИК спектр ПС с закрепленным в нем ДП практически повторяет спектр чистого ПС за одним исключением: неожиданно резко выраженной оказывается линия невзаимодействующих ОН групп при  $3547\text{ см}^{-1}$ . Видимо, достаточно крупные по размерам комплексы (мономерный, а тем более димерный) при диффузии в ПС из неводных растворителей не имеют возможности проникать внутрь плохо сформированных более мелких пор. Это наблюдение также подтверждает высказанное ранее предположение о существенной роли мелких пор в колебательной активности поверхностных ОН групп и в спектрохимическом поведении поверхностных комплексов в целом.

## ГЛАВА 5

# ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПОВЕДЕНИЯ ЗАКРЕПЛЕННЫХ МОЛЕКУЛ ИНДИКАТОРОВ

---

### § 5.1. Концепция жестких и мягких кислот и оснований

Для описания гетерогенных химических взаимодействий весьма эффективной во многих случаях оказывается теория твердых кислот и оснований, первая разработка которой связывается с именами Дж. Льюиса и Р. Пирсона [124,125], эта теория получила дальнейшее развитие и практическое приложение в ряде работ последующих лет [18,228].

Под твердой кислотой, согласно современным представлениям, понимается тело, на поверхности которого наблюдается характерное изменение цвета основного индикатора или отмечается химическая адсорбция основания (из газа или из жидкости). Твердая кислота проявляет способность отдавать взаимодействующему соединению протон или принимать электронную пару. Основание, соответственно, наоборот.

Для охарактеризования кислотных свойств поверхности твердого тела используются следующие величины: сила кислотных центров, их концентрация и тип [125,126,228].

В случае переноса протона от поверхности к адсорбату кислотная сила представляется как функция кислотности Гаммета:

$$H_o = pK_a + \lg([B]/[BH^+]) \quad (38)$$

где [B] и [BH<sup>+</sup>] – концентрация нейтрального основания и сопряженной кислоты.

Если в реакции происходит перенос не протона, а электронной пары (здесь уже от адсорбата – к поверхности), в формулу вместо [BH<sup>+</sup>] подставляется концентрация образовавшегося поверхностного комплекса [AB].

Кремнеземы и смешанные оксидные системы (включая силикатные стекла) относятся согласно разработанной классификации к твердым кислотам, их кислотная сила ( $H_o$ ) колеблется в пределах +1,5–+3,0 в зависимости от состава и условий обработки.

Определение этой величины осуществляется по наблюдениям цветных реакций образцов со стандартными основными индикаторами либо визуально, либо с применением спектрофотометрирования, либо по измерениям веса адсорбируемого газообразного основания, например аммиака, пиридина и др.

Концентрация кислотных центров определяется путем титрования твердой кислоты в виде суспензии в бензоле. Титруют обычно *n*-бутиламином в присутствии цветного индикатора *n*-диметиламиноазобензола (диметиловый желтый). Возможно также титрование растворов едкого кали соляной кислотой с фенолфталеином, после того как в указанном растворе будет обработан порошок твердой кислоты.

Мерой концентрации кислотных центров могут служить также весовые количества сорбируемого основания.

Следует отметить, однако: описанные только что методы дают информацию о суммарной концентрации центров обоих типов. Для разделения их используется ионообменные реакции твердых кислот с растворами, содержащими катион натрия или аммония, с последующей оценкой степени прохождения реакции. Степень прохождения определяется по весу. В этом случае оценивается содержание лишь брэнстедовских центров.

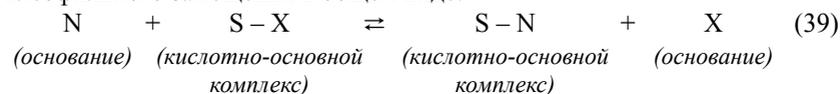
Льюисовская кислотность может быть определена по образованию поверхностных комплексов (без протонного обмена), наличие и количество которых индицируется по интенсивности характеристических спектральных линий и полос поглощения (в видимой и ИК областях). Данный метод позволил, в частности, успешно разделить два типа поверхностных центров по характеристическим полосам сорбированного аммиака и иона аммония, что соответствовало (см. рис.7) льюисовским и брэнстедовским кислотным центрам [26]. Подобные же определения проводились с использованием пиридина.

Для описания апротонных химических взаимодействий развита концепция жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) [125,126, р. 50-85;204,с.359],

имеющая, правда, скорее качественный характер, но во многих случаях чрезвычайно полезная.

Согласно концепции ЖМКО все льюисовские кислоты и основания могут быть охарактеризованы как «жесткие» или «мягкие» по их способности формировать устойчивые кислотно-основные комплексы при взаимодействии между собой. Классификация эта, разумеется, условная, однако она подкрепляется различиями в поляризуемости и электроотрицательности атомов и ионов. Ионная связь преимущественно образуется между жесткими кислотой и основанием, ковалентная – между мягкими. Комплекс дополнительно стабилизируется ван-дер-ваальсовыми и лондоновскими дисперсионными силами.

В рамках концепции ЖМКО обычно рассматривается реакция нуклеофильного замещения в общем виде:



Здесь N – нуклеофильный реагент, например, лиганд в комплексном соединении или, вообще, основание льюисовского типа;

S – льюисовская кислота.

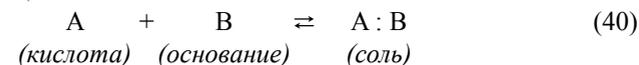
Анализ множества известных реакций показал, что реагенты могут быть классифицированы по скорости реакций, по степени их способности замещать один другого в такого типа реакциях. Аналогично можно ранжировать и льюисовские кислоты. Такого рода данные суммированы в работе [204].

Оказалось, в частности, что свойства жесткой кислоты проявляют ионы многих металлов:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ , а также ряд оксидов, в том числе  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CO}_2$ . С другой стороны, в разряд мягких кислот попали  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  и, кроме того, нейтральные атомы металлов, а также металлы как твердые тела, т. е. поверхность металлов. Промежуточная группа включает в себя, среди прочих, ионы  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , молекулу  $\text{SiO}_2$  и др.

Для оснований Льюиса установлено такое распределение: к жестким относятся некоторые галогенид-ионы, анионы гидроксила, сульфат-, фосфат-, карбонат-ионы и, что особенно важно для процессов комплексообразования, такие ионы и молекулы, как  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  и другие. К мягким основаниям принадлежат монооксид углерода, диалкисульфоксиды, анион иода и ряд других. Промежуточный разряд занимают бромид-ион, сульфат- и нитрит-ионы и некоторые иные.

Р. Пирсон в серии упомянутых работ лаконично сформулировал и основал следующий принцип: «Жесткие кислоты предпочтительно соединяются с жесткими основаниями, а мягкие – с мягкими» [126, с.62]. В противном случае устойчивых соединений и прочной связи не образуется.

Количественно, предложенная характеристика соединений по мягкости связана с константой равновесия реакции, являющейся по существу реакцией нейтрализации:



В известном выражении для таких реакций, кроме относительных силы кислоты  $S_A$  и силы основания  $S_B$ , вводятся дополнительные соответствующие характеристики мягкости –  $\sigma_A$  и  $\sigma_B$ :

$$\lg K = S_A \cdot S_B + \sigma_A \cdot \sigma_B \quad (41)$$

Используя известные значения энтальпий для реакций комплексообразования одной и той же частицы – акцептора электронов с различными донорами и, соответственно, наоборот, можно построить для однотипных реакций шкалу мягкости ионов (атомов) металлов и лигандов, определяя мягкость как:

$$\sigma_A = \Delta H_f / n \quad (42)$$

где  $\Delta H_f$  – энтальпия образования первого комплекса;

n – относительный заряд иона.

Так, полученные величины мягкости составили для жестких кислот (ккал/моль) [63, с. 250–253]:  $\text{Na}^+$  – (+0,93);  $\text{Co}^{2+}$  – (+1,80);  $\text{H}^+$  – (+2,28);  $\text{Cu}^{2+}$  – (+3,10). Для оснований:  $\text{OH}^-$  – (–7,60);  $\text{Cl}^-$  – (–6,10);  $\text{CN}^-$  – (–6,10) и т.д.

К сожалению, каждая подобная шкала сохраняет свое значение только для определенных условий реакции, при использовании иного сольвента или при другой температуре порядок ранжирования значения мягкости могут сильно варьировать. Поэтому количественная теория жестких и мягких кислот еще нуждается в разработке и пока остается на уровне концепции лишь качественного характера, и любые экспериментальные данные оказываются весьма полезными.

Довольно успешно эта концепция была применена для описания и трактовки сорбционных каталитических процессов [18,228]. Установлена, в частности, та закономерность, что жесткие пирсоновские основания (анионы) показывают более низкую сорбционную способность, чем мягкие.

Заметим в заключение этого раздела, что весьма ценную и разнообразную информацию удастся получить, зондируя поверхность теми или иными молекулами и частицами, которые, сорбируясь специфически, показывают изменения своих характеристических параметров. Эти изменения могут быть зафиксированными прежде всего различными методами спектрального анализа, например: спектроскопия видимого и ИК диапазонов (поглощение, отражение, флуоресценция, комбинационное рассеяние и проч.); спектроскопия электронного парамагнитного резонанса; Оже-электронная спектроскопия; электронная спектроскопия для химического анализа и т.д. Кроме того, в ряде случаев оказываются информативными

электрофизические методы (измерения диэлектрической проницаемости и потерь проводимости).

В качестве зондирующих частиц наиболее часто используются молекулы аммиака, воды, монооксида углерода, пиридина, простых спиртов, аминов и некоторых других.

Более подробно рассмотрение этого вопроса представлено в следующих разделах данного обзора.

## § 5.2. Молекулярные индикаторные системы с точки зрения концепции ЖМКО.

В §5.1 уже обсуждалась концепция ЖМКО, разработанная в современном виде Р.Пирсоном [125,126]. В работе [228,с.424–460] данная концепция рассмотрена в применении к процессам, происходящим при адсорбции и катализе.

Представляется весьма продуктивным интерпретировать полученные в гл. 3 и 4 результаты в рамках концепции ЖМКО Льюиса–Пирсона.

В терминах этой концепции дегидратированная поверхность ПС, если иметь в виду его кремнеземную компоненту, представляет собой жесткую кислоту (ЖК). Следовало ожидать образования более или менее прочной связи с поверхностью ПС соединений, являющихся жесткими основаниями (ЖО). К таковым, в частности, относятся интересующие нас пары воды, аммиака, спиртов. В §2.2.2 и §2.2.3 приведены спектральные и кинетические характеристики процессов взаимодействия дегидратированной поверхности ПС с этими парами. Действительно, через несколько минут на поверхности ПС образуется сорбционный слой, для удаления или для разрушения которого требуется более или менее энергичное внешнее воздействие: для паров воды – это нагрев до 500°С, для метанола и этанола – до 300°С, для аммиака – до 200°С. Самопроизвольная десорбция здесь осуществима лишь при условии вакуумирования окружающего образец объема. Это свидетельствует об устойчивости сформировавшихся поверхностных комплексов.

Вообще, мерой устойчивости поверхностного комплекса в данной работе предложено считать время возвращения спектра образца к исходному виду после удаления исследуемого компонента из окружающей атмосферы. Это может дать количественную характеристику устойчивости комплекса, что представляется существенным шагом вперед в развитии теории ЖМКО, имеющей, как известно [125,с.359–365], чисто качественный характер.

В табл.12 сведены полученные в настоящей работе данные, имеющие отношение к рассматриваемому вопросу. Представленные данные пока

не обладают необходимой полнотой и должны быть дополнены в ходе последующих экспериментов, однако и на настоящем этапе здесь могут быть сделаны важные выводы общего характера.

Например, анализ спектральных изменений в ходе их обращения может, в принципе, давать количественную информацию об относительной силе кислот и оснований. В частности, становится ясно, что из рассмотренных ЖО наибольшей силой обладают пары воды, а наименьшей – аммиака.

Таблица 12

Характеристики устойчивости сорбционных комплексов и постоянные времени реверсивного процесса (приведены в скобках, в мин.)

Адсорбент, классиф.	Адсорбат, классиф.	H <sub>2</sub> O ЖО	CH <sub>3</sub> OH ЖО	NH <sub>3</sub> ЖО	CO МО	CO <sub>2</sub> ЖК
Дегидратир. поверхность ПС–ЖК		Уст. (300)	Уст. (300)	Уст. (300)	Неуст. (15)	Неуст. (5)
Гидратир. поверхность ПС–ЖК		Уст. (20)	Уст. (15)	Неуст. (10)	–	Неуст. (5)
Гидратир. ПС + Ind <sup>-</sup> (фенолфт.) ЖК + МО		–	–	Неуст. (3)	–	Неуст. (10)
Гидратир. ПС + Co <sup>2+</sup> ЖК + (Ж–М)К		Уст. (60)	Уст. (20)	Уст. (15)	–	–
Гидратир. ПС + Cu <sup>2+</sup> ЖК + (Ж–М)К		Уст. (300)	Неуст. (10)	Уст. (300)	–	–
Гидратир. ПС + Pd <sup>2+</sup> ЖК + МК		–	–	–	Уст. (30)	–

При этом наблюдаются некоторые вариации в зависимости от состояния и обработки поверхности адсорбата ввиду специфических механизмов протекания реакций. Однако практически всегда имеется возможность подобрать оптимальный по спектрохимическому поведению закрепленный на поверхности индикатор или комплексообразователь.

При анализе табл. 12 обращает на себя внимание то, что гидратированная и дегидратированная поверхности ПС, хотя и отнесены в обоих случаях

к ЖК, но устойчивость комплексов с тем же адсорбатом оказывается существенно различной. Это может быть связано с различием кислотной силы поверхностных центров, вовлеченных в процесс взаимодействия с адсорбатом. Речь может идти как о типе Si–ОН групп (изолированные, попарно взаимодействующие и т.д.), так и о центрах различной природы (бренстедовские и льюисовские).

Выше, см. §2.2, было показано, в частности, что при сорбции аммиака активную роль играют прежде всего бренстедовские кислотные центры поверхности, если не принять специальных мер для их подавления. Подавление центров этого типа может быть интерпретировано как нейтрализация посредством ЖК Si–ОН поверхностных групп таким ЖО, как карбонат-ион соды. В результате подобной обработки ПС создаются условия для обратимого формирования неустойчивых поверхностных комплексов с молекулами аммиака (ЖО) и диоксида углерода (ЖК). По теории ЖМКО, вторым реагентом в процессе здесь может быть либо МО, либо МК, иначе продукт должен бы быть стабильным. Нейтральная форма фенолфталеина представляет собой, как известно, МК, однако она не может быть ответственной за рассматриваемый процесс, так как является неокрашенной лейкоформой, а образец имеет окраску, обусловленную скорее всего бис-фенолят-анионом (см. §2.2). Последний же представляет собой МО.

Для того чтобы сохранялась окраска, обеспечиваемая анионом индикатора (это относится не только к фенолфталеину, но и к другим изученным кислотно-основным индикаторам), на поверхности ПС не должен был образовываться устойчивый комплекс – это могло бы иметь место, если бы поверхность характеризовалась как МК. Таким образом, кислотные центры второго рода (льюисовские) должны быть отнесены также к ЖК. Однако в этом случае они неизбежно были бы нейтрализованы карбонат-ионами, как и центры первого рода (бренстедовские).

Следовательно, центры второго рода представляют собой основание (ЖО или МО). Обратимость цветных реакций свидетельствует об образовании неустойчивых комплексов и с ЖО (аммиак), и с ЖК (диоксид углерода). Значит, центры второго рода (льюисовские) следует отнести к классу МО. В таком случае центры второго рода могут быть нейтрализованы посредством МК, например, если брать исследованные нами системы: молекулами индикаторов фталенинового ряда в их недиссоциированной форме; ионами палладия(II), серебра(I), ртути и др.

Полученные нами экспериментальные данные не противоречат этому предположению. Более того, оно может служить объяснением обнаруженному экспериментальному факту, когда закрепленные на поверхности ионы  $Pd^{2+}$  оставляют практически невозмущенными

колебания Si–ОН групп поверхности ПС, см. §4.2.2. Дело, видимо, в том, что устойчивые комплексы этот ион (МК) образует на центрах не первого рода Si–ОН (ЖК), а второго (МО).

В целом же, однако, здесь необходимы дополнительные детальные исследования.

Среди прочего эти исследования должны прояснить следующий вопрос: каков кислотно-основной характер координированных ионов названных и других комплексообразователей. Речь идет о том, что согласно таблицам, приведенным в [125, табл.9.3], ион кобальта(II), к примеру, относится к кислотам промежуточного ряда (между жесткими и мягкими), в то время как комплексный анион  $Co(CN)_5^{2-}$  – к мягким. Подобным же образом нуждается в выяснении характер поведения таких комплексов, как изученные нами  $[CoCl_4]^{2-}$ ,  $[CuCl_4]^{2-}$ ,  $[PdCl_4]^{2-}$  и т.п. Эти исследования могут быть проведены также с использованием спектральных методов.

Кроме того, требует отдельного рассмотрения вопрос о составе, точнее об идентификации упомянутых центров второго рода: являются ли они Si–ОН группами, отличающимися от центров первого рода своей топологией на поверхности и, возможно, координацией, или же эти центры, действительно, представляют собой не что иное, как выходы на поверхность боратной компоненты стекла, содержание которой, как показали исследования (§2.1.1), в нашем случае довольно значительно – до 17 масс. %.

Анализ ИК спектров ПС в процессе его регидратации (§2.2) привел, наряду с прочим, к предположению о наличии на поверхности ПС участков, не подвергающихся гидратации. Если же эти участки, на самом деле, суть выходы боратной фазы, характеризующейся как МО, то становится понятным, почему вода не реагирует с ними – она же представляет собою ЖК.

Все эти проблемы, повторяем, требуют специального детального исследования, выходящего за рамки настоящей работы. Поэтому, завершая этот раздел, мы ограничимся лишь замечаниями и предложениями о подкреплении теории ЖМКО возможными количественными данными.

Концепция Льюиса-Пирсона о ЖМКО, как уже говорилось выше, оказывается весьма полезной для интерпретации реакционной способности различных реагентов, но на настоящем этапе ее развития она не позволяет давать количественную оценку их химического поведения. Исключение составляют лишь отдельные попытки установить шкалу силы кислот на основании термодинамических расчетов циклов диссоциации, гидратации, ионизации и т.д. для участвующих частиц [126,125,с.369–374].

Исследования, представленные в настоящей монографии, открывают, по нашему мнению, пути для подкрепления концепции о ЖМКО некоторыми количественными характеристиками, определяемыми экспериментально.

В настоящем разделе приведено уравнение (41) для расчета константы равновесия процесса взаимодействия реагентов, представляющих собой ЖМКО, выраженной через характеристики силы  $S$  и мягкости  $\sigma$ , выводимые из термодинамических данных, которые в общем случае ограничены.

В настоящей работе предлагается использовать вместо термодинамических или в дополнение к ним – кинетические и спектрохимические характеристики процессов.

Сила кислоты или основания может быть количественно сопоставлена с постоянной времени реверсивного процесса:

$$S = f(\tau_{обр}) \quad (43)$$

Поскольку цветоизменение в рассматриваемой системе, как это было обосновано в гл. 3 и 4, определяется образованием и разложением поверхностного интермедиата, то реверсивный процесс является диссоциативным по характеру, т.е. мономолекулярным. Для такого типа процессов временная координата связана, как известно, с константой скорости реакции простым соотношением:

$$K_I = \frac{1}{\tau_{0,63}} \quad (44)$$

Таким образом, в первом приближении, предлагается оценивать относительную силу кислот и оснований по величине, обратной константе скорости реакции разложения лабильного интермедиата. Разумеется, предварительно нужно выбрать, исходя из качественных оценок ЖМКО, индикаторное вещество, способное образовывать лабильные интермедиаты с анализируемыми реагентами одного вида, обеспечив взаимодействие по типу: (ЖК + МО) или (МК + ЖО) и т.д., исключая формирование стабильных комплексов (ЖК + ЖО) и (МК + МО).

Далее, взяв выбранный индикатор, посредством кинетических экспериментов необходимо найти набор постоянных времени  $\tau_{0,63}$  для ряда интересующих реагентов.

Кроме того, силу газообразных кислот и оснований полезно оценивать, варьируя величину рН пропитываемого раствора, содержащего один выбранный индикатор, вблизи точки перехода. Цветоизменение будет вызывать газ, имеющий достаточную кислотную силу.

Характеристику же мягкости предлагается определять по относительной величине спектральных изменений при действии анализируемых компонентов одинаковой концентрации:

$$\sigma = f\left(\frac{\Delta D_\lambda}{D_\lambda}\right) \quad (45)$$

Видимо, мягкость реагента должна быть обратно пропорциональна относительному изменению поглощения, во всяком случае, регистрируемые

большие изменения поглощения будут свидетельствовать о пониженной мягкости данного реагента.

Весьма важным, если не определяющим при нахождении обеих указанных характеристик является обоснованный выбор аналитической длины волны (длин волн), связанной именно с превращениями интересующего интермедиата.

Нахождение точного вида функциональных зависимостей факторов силы и мягкости соединений и частиц требует дополнительных теоретических и экспериментальных исследований, проводимых в настоящее время.

## ГЛАВА 6 ПРОТОТИПНЫЕ ОБРАЗЦЫ СПЕКТРАЛЬНЫХ ИНДИКАТОРОВ, СЕНСОРОВ И АНАЛИЗАТОРОВ

---

В конце §1.3 были сформулированы требования, коим должны удовлетворять современные сенсоры, предназначенные для применения в автоматических газоанализаторах. Экспериментальные данные, представленные в гл. 2–4, дают основание утверждать, что исследованные системы «ПС–закрепленный индикатор» могут служить хорошей основой для построения таких сенсоров.

Действительно, эти системы показывают отчетливые спектральные изменения при помещении в газовую среду, причем изменения происходят в видимой области, где техника регистрации и обработки оптического сигнала достигла к настоящему времени высокого уровня. Величина оптического отклика на изменение содержания индицируемого газа в атмосфере, как свидетельствуют данные на рис. 10, 25–27, 44, 46–48, 50, 51, 53, в большинстве случаев оказалась значительной, по крайней мере, достаточной, чтобы быть зарегистрированной современными оптоэлектронными средствами.

Ряд индикаторных систем обнаружил избирательную спектральную чувствительность по отношению к одному газу или одному типу газов.

Для непрерывного, текущего контроля за составом атмосферы решающее значение имеет достигнутая реверсивность спектральных изменений исследованных индикаторных систем при уменьшении и увеличении содержания индицируемого газа. Это свойство открывает возможности применения предлагаемых систем для автоматического газового анализа.

Вместе с тем оставались непроясненными технические, технологические и эксплуатационные характеристики, которые могли бы быть достигнуты с применением оптических сорбционных индикаторных систем.

Рассмотрению этих и других характеристик и возможностей сенсоров рассматриваемого типа посвящена данная глава.

Для терминологической определенности условимся, согласно рекомендациям [229,230], называть сенсором, или датчиком, первичный измерительный оптоэлектронный преобразователь концентрации газа в выходной аналоговый сигнал.

Под чувствительным, или индикаторным, элементом будем понимать часть сенсора, непосредственно взаимодействующую с газовой средой и вырабатывающую оптический сигнал, т.е. образец ПС, которому придана необходимая форма, с закрепленным в порах стекла индикаторным веществом.

Газоанализатор служит для количественного, а газоопределитель – для качественного определения компонента (компонентов) газовой смеси. Газосигнализатор выдает информацию, когда компонент достигает заданной величины концентрации.

Прежде чем перейти к описанию разработанных нами сорбсоров и систем на их основе, необходимо сделать одно уточнение относительно приоритета.

Несмотря на то, что в зарубежных источниках появлялись к тому времени сообщения о сенсорах, основанных на принципах, подобных представленным в настоящей работе, результаты последней имеют приоритетный характер, о чем свидетельствуют более ранние или в редких случаях одновременные даты публикаций результатов, представленных в данном исследовании.

В частности, Р. Маседо, одним из первых запатентовавший общий метод введения наполнителей в ПС [74], опубликовал работу, посвященную газовому сенсору на основе ПС, содержащего цветной органический рН индикатор (феноловый красный, тимоловый синий и бромкрезоловый пурпуровый) только в 1988 г. [95]. Наши же журнальные публикации по подобным сенсорам относятся, по крайней мере, к 1985–1987 г.г. [80,195], а полученные авторские свидетельства датируются по приоритету 1983–84 гг. [205,206].

Следует отметить к тому же, что ни за рубежом, ни в нашей стране сенсоры и анализаторы предлагаемого нами типа не успели найти широкого применения, несмотря на их перспективность, как утверждалось многими авторами в научной периодике. О новизне и оригинальности данного принципа построения газовых сенсоров красноречиво свидетельствует отсутствие упоминаний о нем в обзорах, даже самых последних лет [1,4,5,215,216,222].

## § 6.1. Варианты исполнения чувствительных элементов

### § 6.1.1. Элементы одноразового действия

Рассмотрим сначала варианты, где разрабатываемые чувствительные элементы являются альтернативой известным индикаторным средствам, представляя те или иные преимущества.

Аналог индикаторной трубки [3,6] может быть создан на основе ПС в исполнении, показанном схематически на рис.54. Индикаторный элемент в виде стержня или протяженной пластины помещается в градуированную ампулу, так чтобы с атмосферой мог сообщаться лишь один конец или торец элемента. Эта часть ампулы защищена колпачком и открывается в момент измерения. Градуировка элементов может быть произведена, пользуясь данными теплофизических расчетов, подтвержденных экспериментально и отраженных на рис.24 и 55.

В объем ПС цветной индикатор может быть введен не на всю длину стержня, а локально, тогда градуировка может быть проведена не по длине, а по времени, за которое индицируемый газ достигнет индикатора, по принципу хроматографической колонки. Отметим при этом еще одно техническое решение, благодаря которому расширяются возможности такого рода устройств. Дело в том, что диффузия индикаторного вещества в ПС из раствора может быть проведена с двух концов стержня или локально, причем локально в один и тот же стержень могут быть введены индикаторы, чувствительные к различным газам.

С другой стороны, подобрав подходящий кислотно-основной индикатор, можно сделать трубку чувствительной к интегральной кислотности газовой среды.

Предлагаемые индикаторные трубки представляют ряд важных эксплуатационных преимуществ. Во-первых, отпадает необходимость в насосных устройствах, так как в мезопористых стеклах протекает, как указывалось в §2.2.3 и §4.1.1, диффузия поверхностного и частично кнудсеновского типа, движущей силой которой является разность концентраций газа. Во-вторых, ампула трубки, стеклянная или пластмассовая, может использоваться многократно с заменой индикаторного стержня. Если же применяется реверсивная индикаторная система, то одна и та же трубка может использоваться для многократных измерений. В-третьих, с помощью одной трубки, в принципе, может проводиться анализ атмосферы по нескольким компонентам.

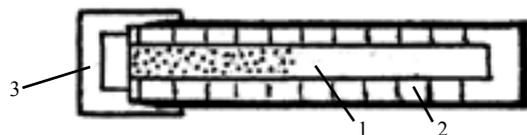


Рис.54. Схематическое изображение предлагаемой модификации индикаторной трубки.

- 1 – пористый индикаторный элемент;  
2 – прозрачная ампула с делениями;  
3 – снимаемый колпачок.

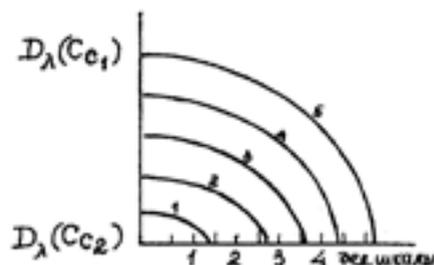


Рис.55. Распределение окраски по длине индикаторного элемента трубки по рис.54 для различных концентраций газа (1–5) в атмосфере, содержащей анализируемый компонент (аммиак) с концентрацией в диапазоне  $C_{c1}$ – $C_{c2}$  (см. рис.24).

Среди новых возможностей визуальной индикации, открываемых сенсорами рассматриваемого типа, можно указать еще и следующие.

Используя ПС, содержащие индикаторы на различные газы или один индикатор в различной концентрации на один газ, принципиально возможно создание газоаналитических линеек. Получаемые изменения окраски или ее интенсивности могут сопоставляться с прилагаемой эталонной шкалой, как это делается в случае индикаторных бумаг.

В ряде применений оказывается полезным именно свойство необратимости спектральных изменений после воздействия газовой среды того или иного состава. Один из примеров такого типа применений представляет измерение суммарного количества угарного газа в атмосфере технологического участка одного из химических производств.

Из мезопористого стекла были изготовлены тонкие диски, в поры вводился индикатор, показывающий плохую обратимость спектра, например, хлорид палладия(II) или ДП из небарботированного раствора (см. рис.52 и 53).

В начале дня диски помещались непосредственно на рабочем месте оператора, а в конце дня собирались и анализировались. До и после экспозиции в загазованной атмосфере проводилось фотометрирование индикаторных дисков на длине волны 480 нм, а затем, пользуясь предварительно полученными градуировками, оценивалась интегральная доза воздействия угарного газа.

Предложенная методика требует минимальных затрат – в основном на изготовление индикаторных дисков при наличии, разумеется, фотометра в ЦЗЛ<sup>1</sup>.

В ходе исследования палладиевых индикаторных элементов была обнаружена их чувствительность (правда, с низкой обратимостью) к такому вредному компоненту с повышенной токсичностью, как пары тетракарбонила никеля [208,с.501–505,511,578,579]. Это газообразное вещество относится к I классу вредности, предельно допустимая концентрация его в воздухе рабочей зоны ПДК<sub>р.з.</sub> составляет всего 0,0005 мг/м<sup>3</sup> (ср. с нормой 20 мг/м<sup>3</sup> для угарного газа [208]).

Пробные эксперименты с индикаторными элементами подобного рода проводились в 1991–92 гг. на комбинате «Североникель» (г. Мончегорск) и в институте «Гипроникель» (г. Санкт-Петербург).

В карбонильном цехе «Североникеля» контроль содержания тетракарбонила никеля до того не был налажен, измерялась лишь концентрация угарного газа CO, достигавшая уровня ПДК через 3 часа после появления в атмосфере цеха паров карбонила, видимо, вследствие его частичного разложения. По косвенным оценкам, концентрация паров карбонила никеля составляла около 1,5–2 величины ПДК. Работа персонала допускалась только в противогазах продолжительностью не более 6 ч. Индикаторные диски из ПС толщиной 0,5 мм, содержащие хлорид палладия, показали при появлении карбонила в атмосфере двукратное возрастание оптической плотности на длине волны 480 нм, т.е. такой же спектральный отклик, как угарный газ в концентрации 70 об.% (рис.51). Спектральные изменения оказались практически необратимыми: через 2 цикла потемневший элемент практически не просветлялся после удаления паров карбонила из атмосферы.

Ввиду того, что концентрация карбонила в атмосфере, вызывающая ту же индикаторную реакцию, что и CO, составляла величину, по крайней мере, на пять порядков более низкую, роль молекул CO групп карбонила в наблюдаемых процессах скорее всего была ничтожной. По всей видимости, здесь происходило электрохимическое восстановление закрепленного иона палладия нейтральным атомом никеля, сорбируемым в составе тетракарбонила.

<sup>1</sup> ЦЗЛ – центральная заводская лаборатория

К сожалению, поставить более подробное исследование взаимодействий в этой практически важной индикаторной системе не удалось из-за крайней токсичности тетракарбонила никеля и связанных с этим экспериментальных ограничений. Однако данные, которые нами получены, позволяют считать эти индикаторы весьма перспективными.

В целом, представляется также, что визуальные индикаторы на основе ПС имеют достаточно преимуществ, чтобы заменить во многих случаях промышленно выпускаемые индикаторные трубки, разумеется, после выпуска установочной партии новых изделий и проведения необходимого цикла испытаний.

Значительно более широкие перспективы, однако, открываются применением реверсивных индикаторных элементов, исследованных в гл. 3 и 4, и подобных им.

### § 6.1.2. Дискретные элементы реверсивного типа

Для достижения максимально возможных параметров сенсоров и реализации потенциальных преимуществ многократно используемых сорбсоров требовался анализ и обоснованный выбор схемного и конструктивного решения этих устройств.

Поскольку чувствительный элемент сорбсора реагирует на изменение состава среды изменением спектральной оптической плотности (пропускания), в состав сенсора должен, помимо чувствительного элемента, входить как минимум еще источник и приемник излучения на рабочей длине волны (длинах волн). Если монохроматическое излучение источника на требуемой длине волны почему-либо не обеспечивается, в схеме необходимо предусмотреть оптический фильтр, вырезающий требуемый участок из спектра интегрального источника.

Во многих практических исполнениях сенсоров сигнал не может или не должен быть обработан в том же месте пространства, где происходит первичное преобразование концентрации газа в оптический сигнал, поэтому в схему нередко вводится передающий излучение оптический тракт. Очень важное значение в связи с этим приобретает названное выше (§1.3) условие совместимости чувствительного элемента сенсора с современными оптоэлектронными средствами обработки сигнала.

Большое значение имеют также геометрические размеры индикаторного элемента и пространственное его расположение относительно прочих элементов сенсора.

В самом общем виде схема такого сенсора может быть изображена как на рис.56,а, – очевидно, это обычная схема оптрона. Однако данная схема представляет собой не более чем идеализацию. Реально же сюда

необходимо ввести элементы, согласующие эти три основные части схемы (источник, индикаторный элемент, приемник) по геометрической оптике и по спектральному составу излучения, см. рис.56,б. Здесь показаны дополнительные согласующие линзы и фильтры. Поскольку более стабильные режимы работы обеспечиваются на переменном световом потоке, в схеме сорбсора должен быть предусмотрен модулятор или прерыватель потока. Кроме того, обработка сигнала проводится, как правило, по двухканальной схеме сравнения, поэтому сенсор включает в себя еще и опорный канал, содержащий элемент, спектрально согласованный с индикаторным, но нечувствительный к составу газа. Сигналы от рабочего и опорного каналов поступают либо на идентичные фотоприемники, либо на один и тот же приемник, но в различные фазы периода модуляции. В любом случае электрическая схема должна предусматривать необходимую обработку электрического аналогового сигнала, снимаемого с выхода фотоприемника (фотоприемников). Индикаторный элемент в данной схеме играет, очевидно, роль амплитудного модулятора сигнала.

Оптическая и оптоэлектронная обработка сигнала в сенсорах подобной конфигурации (например, фотоколориметрических жидкостных или ленточных) не является проблемой и может быть обеспечена известными средствами. Конфигурации же самого индикаторного элемента должно быть уделено самое серьезное внимание.

Оставляя на время в стороне вопросы обработки падающего и пропущенного через индикаторный элемент потока излучения, обсудим возможные исполнения самого индикаторного элемента.

На рис.57 приведены некоторые из вариантов исполнения чувствительного элемента сорбционного сенсора. Прежде всего, показанные схемы отображают два принципиально различных варианта исполнения чувствительного элемента сенсора:

- 1) как дискретного элемента, встраиваемого в оптическую схему (а–г);
- 2) как интегральной части передающего оптического тракта (д, е).

Преимущество элементов первого типа – в удобстве монтажа и замены, в возможности подгонки и корректировки характеристик, второго – в достижимых малых толщинах и, следовательно, в низких постоянных времени.

Вообще, при конструировании сенсорных чувствительных элементов всегда приходится искать оптимум между необходимостью снижать их толщину, но обеспечивать при этом достаточную для обнаружения газа величину оптического пути в индикаторной среде.

Для дискретных элементов в наших разработках применялась поперечная и продольная установка индикаторной пластины относительно светового потока, см. рис. 57,а. При одной и той же толщине пластины

продольная геометрия кажется предпочтительной. Однако в этом случае возникает проблема потерь при вводе излучения в торец пластины или стержня (рис.57,б). Применение оптического волокна в большой мере снимает эту проблему.

С другой стороны, однако, продольная установка дает слишком большие значения оптической плотности при обычно применяемых концентрациях индикаторного вещества, что создает трудности с приемом и обработкой сигнала. В итоге, каждый раз приходится выбирать геометрию и концентрацию наполнителя для конкретного типа индикаторного элемента.

Последнее затруднение может быть преодолено, если элемент в продольной геометрии имеет пористость не по всему объему, а лишь в поверхностных слоях (рис.57, в). Тогда поток излучения канализируется внутри монолитного стекла (при обеспечении условия полного внутреннего отражения), однако часть излучения проникает во внешний пористый слой и испытывает влияние сорбированного в порах индикатора (эффект Гооса-Хенхена [207,с.100–103]).

Условие полного внутреннего отражения [207]:

$$\theta > \theta_c = \arcsin(n_2/n_1) \quad (46)$$

может быть обеспечено и в пористом слое (волокне), см. рис.57,г,е.

Однако неоднородности внутри него могут приводить к большим потерям за счет рассеяния излучения в окружающую среду.

Применение оптического волокна представляется весьма перспективным вообще, а в частности, вариант на рис.57,д дает, по-видимому,

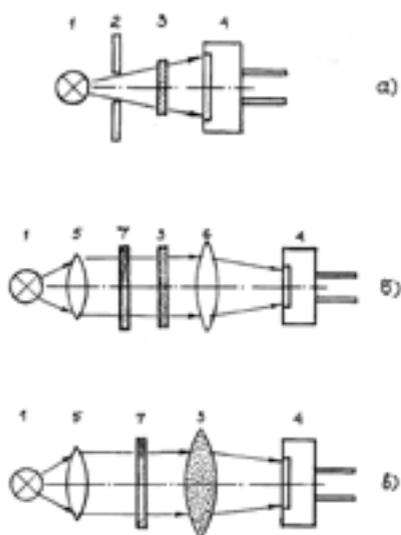


Рис.56. Оптические схемы сенсоров с дискретными индикаторными элементами:

- а) полное спектральное согласование всех элементов схемы;
  - б) согласование при помощи линз и фильтров;
  - в) индикаторный элемент в роли линзы.
- 1 – источник излучения;  
2 – диафрагма;  
3 – индикаторный элемент;  
4 – фотоприемник;  
5 – формирующая линза;  
6 – конденсорная линза;  
7 – спектральный фильтр.

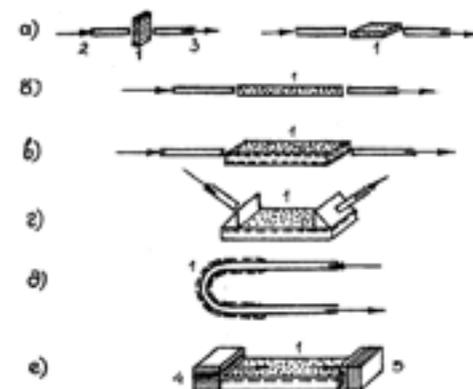


Рис.57. Схемы исполнения оптических сорбционных сенсоров как элемента волоконно-оптической (а – в, д) и интегрально-оптической системы (z, e).

серьезные преимущества перед другими. Здесь слой индикаторного вещества наносится на поверхность свободного от оболочки волокна, так что оболочечные моды излучения проходят через слой индикатора. Задача состоит в том, чтобы изменения их мощности могли быть зарегистрированы на фоне мод внутри жилы волокна, см. §6.1.3.

В настоящей работе реализованы и исследованы некоторые из приведенных вариантов. Начнем их рассмотрение с дискретных исполнений индикаторных элементов, главным образом, по схемам рис.57,а,б,в.

Общий подход к выбору размеров индикаторного элемента сенсора удобнее всего продемонстрировать на такой простой конфигурации, как прямоугольные пластины. Несмотря на простоту геометрии, при конструировании подобных элементов, необходимо принимать в расчет целый ряд факторов, влияющих на основные параметры сенсора.

Перечислим некоторые из важнейших.

Во-первых, размеры элемента должны быть не меньше, чем сечение пучка излучения. Причем желательно, чтобы излучение, прошедшее через индикаторный элемент, попадало на фотоприемник, покрывая светочувствительную площадку целиком.

Во-вторых, толщина элемента: она должна выбираться такой, чтобы оптическая плотность (или пропускание) обеспечивали на данной длине волны и при имеющей место концентрации индикатора в ПС величины световых потоков, падающих на фотоприемник, в пределах оптимального динамического диапазона последнего. При этом следует иметь в виду (см. §4.2.1), что концентрация индикатора в порах ПС выбирается исходя из требуемого диапазона изменения содержания анализируемого

компонента в атмосфере. Кроме того, зачастую приходится иметь дело с малорастворимыми индикаторными системами (фенолфталеин–вода–спирт, палладиевый комплекс ДП–диметилсульфоксид и др.), поэтому возможности для варьирования концентрацией индикатора, в общем, ограничены.

И последнее (по порядку, но не по важности) – необходимость обеспечивать снижение постоянной времени отклика. Если скорость процесса лимитируется диффузией газа в поры, диффузионная длина и, следовательно, толщина элемента должны быть предельно малыми, что приходит в противоречие с требованием обеспечить достаточные для индикации величины оптической плотности чувствительного элемента. Если же скорость процесса лимитируется теплорассеянием, то следует предпринимать меры по его интенсификации.

Обсудим названные проблемы подробнее.

В зависимости от формы чувствительной площадки фотоэлементов и фоторезисторов, применяемых в различных модификациях сенсоров, индикаторным элементам придавалась форма либо диска, либо квадратной или вытянутой прямоугольной пластины.

Специального рассмотрения требует выбор толщины индикаторного элемента.

Отвлекаясь на данном этапе от кинетических аспектов проблемы, отметим, что при фиксированной концентрации индикатора в ПС толщина элемента определяет разность оптических сигналов, поступающих на приемник, в исходной и в загазованной атмосфере. Дело в том, что фотоприемник регистрирует, собственно, оптическое пропускание ин-

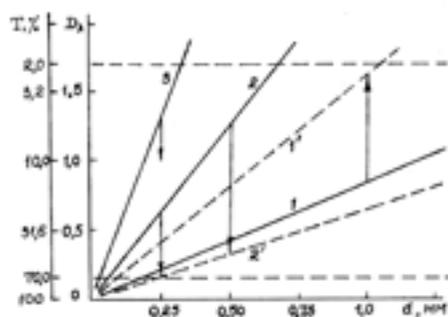


Рис.58. Поглощение  $D$  и пропускание  $T$  индикаторных элементов сенсоров в поперечной геометрии в зависимости от толщины:

- 1,1' – закрепленный в порах индикатор фенолфталеин,  $\lambda = 560$  нм, в исходной атмосфере и в парах аммиака (рис.26);
- 2,2' – закрепленный в порах индикатор комплекс  $Co^{2+}$  из 1M раствора,  $\lambda = 655$  нм, в атмосфере с отн. влажн. 5% и 60% (рис.53);
- 3 – то же из 2M раствора,  $\lambda = 655$  нм, в атмосфере с отн. влажн. 5%.

дикаторного элемента, и на рис.58 отчетливо видно, что элемент с хлоридом кобальта (графики 2 и 2') при толщине 0,25 мм дает отношение сигналов около 3, в то время как при толщине 0,50 мм – уже 10. Еще больших отношений и, следовательно, более высокой чувствительности можно добиться при толщине пластинки 1 мм, однако величины исходного сигнала оказываются уже в области темновых токов фотоприемника, где шумы ограничивают порог детектирования. С другой стороны, условия приема и обработки сигналов при больших засветках (более 70% пропускания) также далеки от оптимума (см. [209,гл.2]).

При необходимости измерять значительные концентрации газов и паров, в частности воды, в порах ПС должно содержаться повышенное количество индикатора. В этом случае интервал приемлемых толщин смещается к 0,1–0,2 мм, а здесь уже вступают в действие ограничения чисто технологического порядка: изготовление пластин 0,1 мм и тоньше становится проблематичным из-за растрескивания в процессе кислотной проработки и последующего высокотемпературного отжига.

Аналогично вышесказанному, оптимальные условия для детектирования с высокой чувствительностью паров аммиака и углекислого газа создаются при толщинах индикаторного элемента, содержащего фенолфталеин, около 1 мм (см. рис.58, графики 1 и 1'). То же можно сказать и относительно элементов, содержащих комплексы палладия (см. рис.53, в, спектры 11 и 12) и меди (см. рис. 47 и 48).

Таким образом, для большинства дальнейших применений оказывались приемлемыми индикаторные пластины на основе пористого стекла диаметром 10 мм и толщиной от 0,25 до 1,0 мм. Использовались, впрочем, и прямоугольные пластины с размерами 10×10 мм и 10×5 мм тех же толщин.

Приведенные соотношения размеров соответствовали техническим условиям на заготовки ПС ДВ-1 [97].

Пластины из ПС для индикаторных элементов изготавливались по типовому технологическому процессу [97]. Определенные проблемы возникали с получением тонких (0,2–0,3 мм) образцов. Предварительно отшлифованные и отполированные на заданную толщину пластины из-за внутренних напряжений при выщелачивании и обжиге давали весьма низкий выход годных. Поэтому было предложено доводить их до необходимой толщины после выщелачивания. Проведенные эксперименты, однако, заставили отказаться от такого приема ввиду диффузии в поры вещества приклеечного материала, которое полностью удалить из ПС последующей химической и термической обработкой не удавалось. Некоторое улучшение в этом смысле достигалось применением более мягких условий обработки: понижением концентрации и температуры кислоты, в которой проводилось выщелачивание пластин, а также уменьшением скорости подъема температуры при обжиге образцов.

Определенный положительный эффект давало также обеспечение более равномерного доступа кислоты к образцам во время процесса выщелачивания. Несмотря на все эти меры, выход годных по тонким пластинам составлял примерно 50%.

Полученные результаты исследований позволили разработать технологию изготовления индикаторных элементов сенсоров. Схема процесса показана в табл. 13, а схема технологической цепочки – в табл. 14. Созданы соответствующие операционные карты.

Основными параметрами непосредственно индикаторных элементов, не связанных с трактом электронной обработки сигнала, являются следующие:

- состав анализируемого газа (газов);
- предел измеряемых концентраций газа;
- чувствительность по отношению к анализируемому газу;
- уровень реверсивности, или степень обращения, спектральных изменений при удалении компонента из атмосферы;
- постоянные времени прямого и обратного цветоизменения;
- ресурс, или время работы без замены элемента.
- селективность обнаружения данного газа в присутствии других компонентов;

В данный перечень не включен такой параметр, как пороговое значение минимальной обнаруживаемой концентрации газа. Основанием этому служит тот факт, что принципиального ограничения по спектрально-оптическому отклику для сорбентных индикаторных элементов не существует: уже одна молекула газа, прореагировавшая с закрепленной молекулой индикатора, в принципе, дает некое изменение энергетического состояния системы и, следовательно, сигнала. Вопрос лишь в том, обеспечивают ли применяемые оптико-электронные средства регистрацию сигнала такой величины.

Рассмотрим перечисленные параметры по отдельности. В главах 3 и 4 настоящей работы было показано, что индикаторы, закрепленные в объеме мезопористого стекла, дают достаточной величины спектральные изменения при появлении в атмосфере молекул, способных образовывать с индикаторами более или менее устойчивые поверхностные комплексы. Причем возможности подбора избирательно взаимодействующих пар «индикатор – газ» оказываются весьма широкими.

На первый взгляд, кислотно-основные индикаторы должны давать неселективный отклик на любые газы, например, с кислотной реакцией (диоксид углерода, оксиды азота, серы, пары кислот и т.д.). Более внимательный анализ, однако, приводит к выводу (см. гл.5), что газы даже одной или близкой природы могут различаться по степени жесткости

(мягкости) и по силе. Если, скажем, диоксид углерода и триоксид серы представляют собой жесткие кислоты и могут, в принципе, интерферировать на одном индикаторе, то диоксид серы является кислотой промежуточного ряда [125, с.362] и будет проявлять отличное от первых спектрохимическое поведение. Другой пример: сероводород, диссоциирующий в водных растворах как слабая кислота, представляет собой, по классификации Р. Пирсона, мягкое основание.

Таким образом, задача сводится к выбору соответствующей индикаторной системы, которая оставалась бы индифферентной к газам, являющимся ЖК и МК.

Кроме сказанного только что, газообразные соединения одного и того же пирсоновского класса обычно различаются по своей силе. Так, диоксид углерода практически не показывает реакции с закрепленным в порах тимолсульфоталеином, в то время как оксиды азота дают отчетливое и обратимое цветоизменение с этим индикатором. Варьируя значения pH пропитывающих исходных растворов, удается вывести пористый индикатор на рабочий участок кривой оптического титрования, где чувствительность к газу будет максимальной, как это было показано на рис.10,б (для фенолфталеина с содой).

Что касается закрепленных комплексов на основе ионов переходных металлов, то их отличает, по самому принципу действия, высокая избирательность по отношению к одному определенному лиганду, что подробно обсуждалось выше, в гл. 4.

Относительно пределов измеряемых концентраций следует отметить следующее.

Нижний предел, как уже говорилось, принципиально не ограничен. Градуировочные зависимости индикаторных элементов как сорбционных систем имеют вид кривых с насыщением, что требует принятия специальных схемных решений при обработке сигнала (см. гл.6). Выше указывалось, что спектральные изменения отражают заполнение газом лишь первого сорбционного слоя, и индикаторные возможности элементов определяются концентрацией индикатора в порах (см. рис.44).

Поскольку практический интерес имеет, прежде всего, измерение малых концентраций газов, то сорбентные элементы представляются весьма перспективными при работе на начальных участках градуировочной кривой. Проблемы возникают лишь при использовании малорастворимых индикаторов, тогда приходится считаться с возможностью необратимого отравления индикаторного элемента газом уже при небольших содержаниях, для угарного газа это величина, соответствующая 4–5 значениям ПДК (80–100 мг/м<sup>3</sup>). Здесь необходимо использовать растворы более высокой концентрации и снижать толщину элемента.

### Схема технологического процесса изготовления индикаторных оптических сорбционных газоанализаторов



В табл.15 приведены реально достигнутые пределы измерения анализируемых газов, см. [210].

Чувствительность индикаторных элементов определяется как отношение изменения оптической плотности на аналитической длине волны к изменению объемной концентрации газа:

$$S = \Delta D_{\lambda} / \Delta C \text{ [л/моль]} \quad (47)$$

Практически удобнее относить оптический отклик к процентному изменению концентрации:

$$S = \Delta D_{\lambda} / 100 \Delta C \text{ [1/\%]} \quad (48)$$

Рассчитанные именно в этих единицах величины чувствительности приведены в табл.15. Наиболее высокие значения достигнуты для системы «бромкрезоловый пурпуровый индикатор – пары аммиака», наименее – для комплексов кобальта и палладия.

Имея в виду, что фотоприемник реагирует на изменения пропускания индикатора, правильнее было бы градуировать чувствительные элементы именно по пропусканию, тогда чувствительность выразится как безразмерная величина:

$$S = \Delta T_{\lambda} C / T_{\lambda} \Delta C \quad (49)$$

Однако при таком определении чувствительности градуировки будут представлять собой значительно более сложные функции, чем определенные по оптической плотности.

Самого серьезного внимания требует понижение инерционности сорбсенса, которая целиком зависит от скорости протекания процессов на поверхности.

Как видно из табл.15, значения найденных постоянных времени заключаются в интервале 1–15 мин., причем комплексы кобальта и палладия показывают наименее приемлемые величины. В §4.2.1 было показано, что в случае комплексов кобальта за подобное поведение ответственна протяженность во времени процессов рассеяния теплот сорбции, поэтому первое решение – сокращать толщину индикаторного элемента – оказалось неэффективным.

Было предложено ввести в конструкцию чувствительного элемента теплоотвод [120,210], как это схематически изображено на рис.59. Установка теплоотводящего блока позволила в три и более раз сократить постоянную времени. Правда, конструкция элемента при этом усложняется, однако стабилизация параметров сенсора в ответственных случаях полностью окупается. Особенно хорошо совместима такая конструкция с волоконно-оптическим приемо-передающим трактом при торцевом размещении индикаторного элемента.

Подобное исполнение представляет еще одно преимущество – возможность стабилизация температуры элемента на необходимом уровне.

### Схема технологической цепочки производства индикаторных элементов оптических сорбционных газоанализаторов



Глубина пористого слоя; мм	Основной компонент исходн. р-ра, концентр.	Анализируем. газ/пар, концентр., об. %	Чувств. 1/%	Пост. врем., мин.	Примеч.
0,50	CoCl <sub>2</sub> , 1M	H <sub>2</sub> O 5–90 %	0,02	15	Теплоотвод уменьшает пост. времени до 5 мин
	Фенолфталеин 0,1 вес. %	0,05–3 об. %	0,1	5	
	Тимолсульфофталеин, 0,1 вес. %	NO <sub>x</sub>	0,1	2	
	Фенолфталеин 0,1 вес. %	NH <sub>3</sub>	0,3	1	
	Бромкрезоловый пурп. 0,1 вес. %	NH <sub>3</sub>	0,4	1	
	Pd-комплекс 1 вес. %	CO	0,02	15	Есть необр. составляющая до 30 % макс. Необратим
	Pd-комплекс	Ni(CO) <sub>5</sub>	0,05	5	
0,04	CuCl <sub>2</sub> , 2M	CH <sub>3</sub> OH	0,07	1	

Речь идет о том, что сенсор находится при работе в постоянном контакте с реальной атмосферой, всегда содержащей пары воды. В сорбционном слое воды протекают процессы, прежде всего гидролиза солей, в качестве которых выступают индикаторы. Действие влаги на элементы определено отрицательно, его можно, конечно, учесть в дальнейшем программными средствами, однако более целесообразно было бы работать просто с более сухой атмосферой. Для этой цели элемент должен быть нагрет до 40–50 °С. Повышение температуры на 20 °С дает снижение относительной влажности примерно в 3 раза. При этом одновременно снижается время обращения сигнала, связанное с десорбцией анализируемого газа. Отрицательным моментом здесь является снижение концентрации сорбированного газа согласно известному уравнению адсорбции ( $\chi$ ) Гиббса [65, с.252]:

$$\chi = 5.8 \cdot 10^{-2} \cdot \tau_0 \cdot e^{\frac{E_{adc}}{RT}} \left(\frac{M}{T}\right)^{1/2} \cdot p \cdot S_{yo} \quad (50)$$

В целом же, термостабилизация индикаторного элемента при повышенной температуре (+45 °С) подтвердила оптимальность данного варианта исполнения.

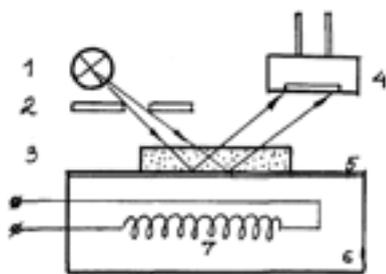


Рис.59. Индикаторный элемент сенсора с теплоотводом и термостабилизацией:

- 1 – источник излучения;
- 2 – диафрагма;
- 3 – индикаторный элемент;
- 4 – фотоприемник;
- 5 – светоотражающее покрытие;
- 6 – теплопроводящий элемент;
- 7 – нагреватель термостабилизатора.

Однако радикальным образом решить проблему, в частности, постоянной времени удалось благодаря применению в качестве основы элемента пластин из стекла, пористого не по всему объему, а лишь на некоторую глубину, как в случае комплексов меди(II), см. §4.2.1. Из табл.15 видно, что металлокомплексные индикаторы показывают значительно более высокие постоянные времени, чем органические. Создание пористой индикаторной системы в тонком слое на поверхности монолитного стекла эквивалентно снабжению индикаторного элемента теплоотводом, как на рис.59. Правда, эффективность теплоотдачи при этом оказывается ниже, чем, скажем, у меди: удельные теплопроводности стекла и меди составляют  $6,7 \cdot 10^{-5}$  и  $4,2 \cdot 10^{-2}$  Дж/м·с·К, а теплоемкости 0,8 и 0,4 кДж/кг·К, соответственно. Однако этот

прием позволяет получать такие толщины индикаторных элементов, какие были недостижимы ранее по технологическим ограничениям. Как следует из табл.15, быстродействие в такой системе повышается сразу более чем на порядок величины.

Вместе с тем здесь приходится работать с более концентрированными растворами для обеспечения необходимого диапазона оптических плотностей элемента, тем самым измеряемый интервал анализируемого газа смещается в сторону более высоких концентраций.

В данном варианте исполнения чувствительного элемента удалось достигнуть оптимума при тех параметрах, которые приведены в табл.15 отметим, что чувствительность здесь также возросла в несколько раз при сохранении высокой избирательности по отношению к парам метанола [212,213], см. §4.2.1.

### § 6.1.3. Световодные чувствительные элементы

Дальнейший импульс к совершенствованию сенсоров рассматриваемого типа дало, начиная с конца 80-х годов XX века, стремительное развитие волоконно-оптической техники и технологии, когда оказались доступными кварцевые, стеклянные и полимерные волокна различной толщины (от 0,05 мм до 1 мм и выше), которые можно было модифицировать в нужном направлении.

Сразу же появился поток публикаций, посвященных применению оптического волокна для создания сенсоров самых различных назначений. Перечислять и анализировать эти публикации здесь представляется нецелесообразным по очевидным причинам, поэтому ограничимся лишь самыми крупными и обзорными работами, специально отмечая те, что имеют отношение к предмету настоящей монографии.

Волоконно-оптические сенсоры (ВОС) для контроля и анализа, в основном, физических величин описаны в [208,214,217–220]. Применения ВОС специально для газового анализа представлены в работах [95,214–219].

В самом общем виде, волокно в ВОС используется либо в качестве линии передачи (элемента ввода-вывода) излучения, либо непосредственно в качестве чувствительного элемента.

В первом случае оптическое излучение модулируется тем или иным образом вне волокна. Конкретно, в газовых ВОС модуляция излучения осуществляется по его интенсивности, что может задаваться как собственным спектральным поглощением анализируемого газа, так и цветоизменением того или иного индикатора. Последний вариант реализуется как раз в рассмотренных выше схемах индикаторных элементов (рис.57,а,б,в).

Как прототипный вариант можно отметить здесь индикатор, выполненный из пористого полимера, чувствительный к угарному газу [276]. До полимеризации в раствор мономера вводился хлорид палладия(II). Видимо, в дальнейшем он встраивался в полимерную сетку, а не оставался на поверхности пор, так как спектральный отклик (необратимый по характеру) достигался при больших (от 1 до 100 об.%) концентрациях угарного газа. Нарезанные на пластины индикаторы помещались в волоконно-оптическую линию связи как дискретные элементы.

К данному типу исполнения принадлежат, очевидно, и так называемые химические оптроды [216;218,с.16,17; 222;223,с.59–77], в которых газочувствительная композиция наносится на торцы приемно-передающего волокна. Газочувствительная ячейка часто отделяется от окружающей атмосферы селективно пропускающей газ мембраной. Известно применение в качестве такой ячейки пластины из ПС [96].

К этому же классу ВОС следует относить, по нашему мнению, и сенсоры, в которых индикаторное вещество нанесено на боковую поверхность

волокна (рис.57,д), хотя в монографии [222] эта схема описывается в разделе применений волокна в качестве чувствительного элемента, т.е. как второй тип. Нам представляется это необоснованным, ибо и в данном исполнении волокно также служит средством подвода канализируемого по нему излучения к слою индикаторного вещества на поверхности. Одновременно волокно выполняет роль подложки, или носителя индикатора, но это не меняет дела.

К этому виду ВОС принадлежит один из прототипных, по отношению к нашим разработкам, чувствительных элементов, а именно: индикаторный элемент волоконно-оптического влагодатчика [96]. В этом варианте на поверхность многомодового волокна диаметром 680 мкм нанесено отверждаемое покрытие из желатина, в который на стадии приготовления раствора введена соль хлорида кобальта(II).

Строго говоря, ко второму типу газовых ВОС можно отнести лишь волокна, упомянутые в [96,225], выполненные из ликвидированного натриевоборосиликатного стекла с последующим выщелачиванием, что дает пористую структуру (поры около 1000Å), причем в поры можно вводить индикатор. О практических реализациях таких сенсоров, однако, ничего не сообщается.

Нами были изготовлены и исследованы ВОС, где чувствительное к газу волокно является интегральным элементом оптической линии связи – это полимерное волокно, вытянутое из мономера метилметакрилата, исходно содержащего в растворе хлорид кобальта(II), а также полимерное волокно без примесей, обнаружившее чувствительность к парам органических растворителей. О результатах исследования таких волокон будет сообщено ниже.

Анализ результатов работ [222,207,217–219], в которых приведены теоретические расчеты распространения излучения и рассмотрены проблемы практической реализации ВОС, приводит к следующим основным выводам.

В ряде случаев весьма удобным и наглядным оказывается представление процессов распространения света по волноводу в лучевом приближении, хотя более строгим, конечно, является анализ мод световода.

Наибольшей длины оптического пути и, значит, и чувствительности ВОС следует ожидать для случая, когда на изменение концентрации газа реагирует весь объем волокна, по которому распространяется излучение, см. рис.60,а. Так как ВОС предназначен для анализа атмосферы ( $n \approx 1$ ), то поверхность волокна должна постоянно контактировать с ней. При этом для стеклянных или кварцевых волокон ( $n = 1,46$ ) получается слишком большая разность показателей преломления, что приводит к необходимости вводить излучение под большими углами к оси для обеспечения условия полного внутреннего отражения [207,219]:

$$NA = \sqrt{(n_2^1 - n_2^2)} \cong n_1 \sqrt{2\Delta} \quad (51)$$

Легко видеть, что в этом случае апертура становится больше 1, что делает невозможным ввод и распространение излучения по волокну.

Решение проблемы может быть найдено лишь в схемах применения покрытия, чувствительного к составу газа (рис.57,в,д; 60,б). При этом необходимо создавать такие условия, чтобы моды достаточной интенсивности распространялись не по сердцевине, а по газочувствительной оболочке волокна.

В лучевом приближении, часто представляют [207,217–219] проникновение пучка излучения в оболочку как проявление эффекта Гооса–Хенхена. Существо данного эффекта заключается в фазовом сдвиге пучка света, отраженного от границы полного внутреннего отражения, как показано на рис.60,в. При этом ход луча может быть изображен как ненарушенное отражение от некоторой поверхности, отстоящей от границы сердцевины волокна и покрытия на некоторую величину  $d$  (для H-моды) [207,с.41]:

$$d = \frac{1}{(k_1^2 \cdot \cos \theta - k_2^2)^{1/2}} \quad (52)$$

Расчет для световода, выполненного из стекла ДВ-1-М, несущего на поверхности пористый слой, дает глубину проникновения поля све-

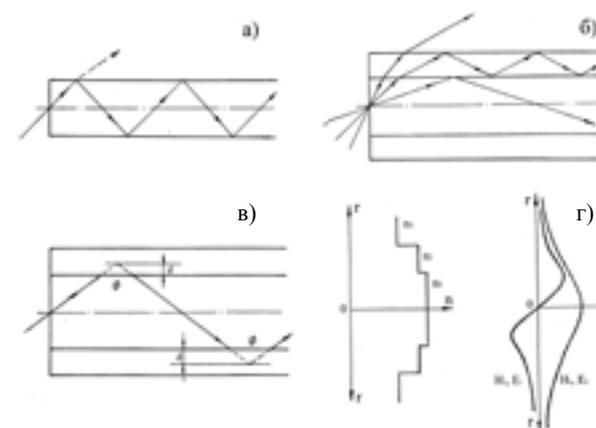


Рис.60. Ход лучей в индикаторных световодах без покрытия (а) и с покрытием (б). Сдвиг и отражение луча от фиктивной поверхности внутри покрытия волокна (в). Распределение показателей преломления и напряженностей полей для H- и E-мод световода (г).

тОВОДА в оболочку 2 мкм. В расчет принимались показатели преломления  $n_1 = 1,475$  для непористого и  $n_2 = 1,356$  – для пористого стекла, найденные в исследовании [226]. Критический угол полного внутреннего отражения для этого случая составляет  $\theta = 27,13^\circ$ , а числовая апертура  $NA = 0,39$ .

Полученная глубина 2 мкм едва ли превышает ширину переходного слоя между выщелоченным пористым слоем и сплошным стеклом, поэтому ожидать значительного выигрыша по чувствительности здесь не приходилось, что и подтвердилось экспериментально в дальнейшем.

Следует отметить, однако, что с теоретической точки зрения привлекать здесь эффект Гооса-Хенхена (рис.60,б) представляется неправомерным, хотя бы потому, что поверхность отражения, смещенная вглубь покрытия, является лишь фиктивной, как это отмечается в [207]. Правильнее рассматривать процесс с позиций распространения направляемых мод в сердцевине волокна, интенсивность которых спадает к его периферии, и некоторая доля излучения проникает в оболочку. Из рис.61, видно, что эта доля весьма невелика.

Моды, вытекающие из сердцевины волокна и распространяемые по оболочке, имеют большую интенсивность в случае, когда показатель преломления материала покрытия равен или даже превышает показатель преломления сердцевины [207,с.50–51]. Такое состояние достигается, в частности, если применяется поли-

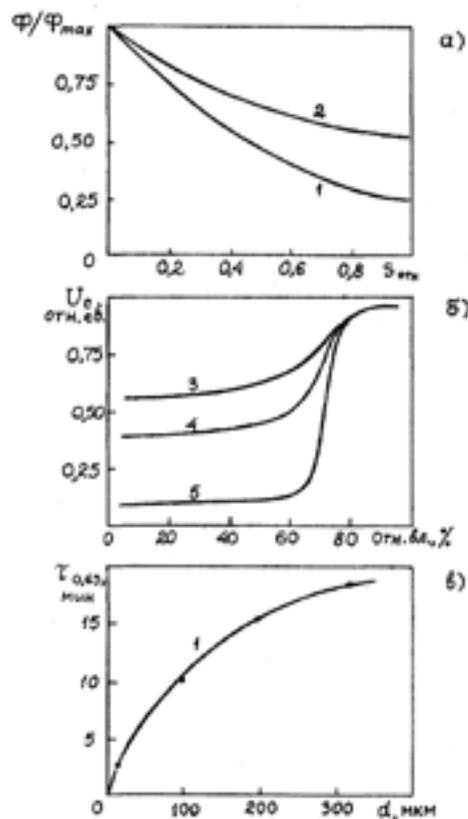


Рис.61. Зависимости светового потока, пропускаемого планарным элементом, от относительной площади сечения пористого слоя (а); сигнала – от относительной влажности (б); постоянной времени – от глубины пористого слоя (в).

1, 2 – образцы обработаны в 1М и 2М растворах хлорида кобальта(II);  
 3, 4, 5 – образцы с глубиной пористого слоя 25 мкм, 100 мкм и 350 мкм, соответственно.

мерное покрытие на кварцевом волокне: для полиметилметакрилата, например, показатель преломления равен 1,492, для полиэтилена – 1,520. для полистирола – 1,590. Поэтому ВОС, описанные в [223–225], содержащие газочувствительный краситель в полимерном покрытии волокна, с теоретической точки зрения более оптимальны, однако чувствительность и быстродействие подобных сенсоров ограничены глубиной и временем диффузии газа в полимер.

Во многих публикациях [218,219,222,225] как одно из потенциальных преимуществ ВОС называется возможность увеличить чувствительность за счет протяженности волокна. На практике же, потери в поглощающем слое оказываются настолько высокими, что указанное преимущество реализовать не удается.

Нами изготовлены и исследованы некоторые из исполнений ВОС.

На первых этапах работ в данном направлении были изготовлены ВОС на базе волокна из полиэтилена на стадии получения заготовки добавлялись растворы индикаторных веществ, используемых в настоящем исследовании, хлорида кобальта(II), 2М раствор, и хлорида палладия(II), 1 масс.%. Чувствительный элемент представлял собой отрезок волокна длиной 100 мм диаметром 1 мм, полученного на вытяжной установке ЛИТМО. Образец с  $Co^{2+}$  по цвету практически не отличался от обычного волокна, а  $Pd^{2+}$  придавал ему светло-желтую окраску. Для удобства обращения и измерения образцу придавалась U-образная форма, оплавленные концы его закреплялись в держателе, и обеспечивался подвод и отвод излучения через разъем по связанному волокну, выполненному из того же полимера.

Помимо чисто конструктивного значения, изгиб волокна позволил увеличить длину хода луча по световоду в соответствии с формулой [207,с.46–47]:

$$l_{opt} = l_{вол} \left(1 + \frac{r}{R}\right) / \cos \theta_0 \quad (53)$$

$l_{opt}, l_{вол}$  – длины хода луча и отрезка волокна, соответственно;  
 $r$  и  $R$  – радиусы волокна и изгиба;  
 $\theta_0$  – угол падения луча на торец волокна.

Для полистиролового волокна ( $n_1 = 1,59$ ), открытого на атмосферу, отношение радиусов, определяемое по формуле [207]:

$$\frac{r}{R} = \frac{(n_1 - n_2)}{(n_1 + n_2)} \quad (54)$$

составляет величину 0,23, что на 23% увеличивает длину хода луча.

Чувствительность ВОС в представленном исполнении оказалась весьма низкой. Небольшие превышения сигнала над шумом у ВОС с  $Co^{2+}$  зарегистрированы лишь после выдержки в атмосфере с влажностью 90% в течение 1 суток. Причина нечувствительности ВОС к парам воды может

быть связана с гидрофобными свойствами поверхности полимера и малым коэффициентом диффузии паров воды в полимер.

Более выраженная реакция получена для палладиевых ВОС в атмосфере угарного газа (70 об. %), однако постоянные времена здесь также достигали нескольких часов, что лишало подобные ВОС практического значения.

Более перспективными показали себя ВОС на основе волокна с газочувствительным покрытием [226,227], см. табл.16.

Таблица 16

Вариант исполн.	Геометр. размеры мм	Индик. вещ-во (сост. и содерж.)	Анализир. газ/ пар, конц., об.%	Чувств., 1/% ( $\lambda$ , нм)	Пост. врем., мин	Примеч.
Волокно, полистирол, без покр.	$\emptyset 1 \times 10$	Материал волокна	$(CH_3)_2CO, CCl_4, CH_3COOC_2H_5$ 5–100%	0,03 (630 нм)	4	Одноразовый, неселективн.
То же	То же	$PdCl_2$ (Из 1% р-ра) в материале волокна	$CO$ 20–100 %	0,02 (400–600 нм)	120	Необр. сост. до 50%
Волокно, полистирол + покрытие	$\emptyset 1 \times 10$ Покрытие 0,01–0,03	$PdCl_2$ (Из 1% р-ра) сорбир. на пов-сти	$CO$ 0,01–0,10 %	0,05 (400–600 нм)		
Волокно, кварц. + адгезив + индикатор	$\emptyset 0,125 \times 10$ Адгезив 0,1–0,2. Порошок инд. 0,01	$CoCl_2 \cdot 6HO$  Порошок	$CH_3OH$ 0,01–1,0 %  Спирты, ацетон 0,01–5,0	0,07 (580 нм)  0,10 (600–700 нм)	0,2  То же	Необр. сост. до 10%  Несективн.
Планарный, ПС ДВ-1-М + пористый слой на поверхности	$10 \times 5 \times 0,5$ Порист. слой – 0,05	$CoCl_2$ (из 1М р-ра) в пористом слое	Отн. влажн. 10–95%	0,05 (680 нм)	5	Необр. сост. до 10%
То же	То же	$PdCl_2$ (Из 1% р-ра) в пористом слое	$CO$ 0,001–0,01%	0,03	10	Необр. сост. до 30%

В качестве основы для изготовления волокна использовался полистирол в гранулах марки ПСМ-115 "С", ГОСТ 20282–86. Из расплавленного полистирола формировалась цилиндрическая заготовка диаметром 20 мм и длиной 400 мм. Из нагреваемой заготовки на вытяжной установке ЛИТМО вытягивалось моноволокно диаметром от 0,1 мм до 2 мм (чаще всего – 1 мм). Потери в волокне на длине волны 630 нм составляли 10 дБ/м.

От генератора Г6-28 сигнал модуляции прямоугольной формы с частотой 1 кГц поступал на светодиод типа АЛ-107Б. После прохождения по ВОС оптический сигнал воспринимался фотодиодом ФД10Г и после усиления селективным усилителем У2-8 электрический сигнал регистрировался по шкале прибора.

В принципе, даже при отсутствии специальных чувствительных покрытий волокно из полистирола само по себе может быть использовано в качестве индикатора паров некоторых органических растворителей. Принцип индикации заключается в том, что при нахождении волокна в парах органических веществ, растворяющих полистирол, происходит деструкция волокна. Это приводит к изменению интенсивности передаваемого оптического сигнала.

В ходе исследований было изучено влияние паров ацетона, этилацетата и тетрахлорида углерода на светопропускание полимерного волоконно-оптического датчика. На первом этапе исследований датчик помещался на определенное время в среду, насыщенную парами ацетона. Наблюдения показали небольшое увеличение интенсивности сигнала, проходящего по волокну, в начальный период времени. Это объясняется тем, что адсорбция молекул ацетона на поверхности волокна формирует оболочки с показателем преломления  $n_2 = 1,59$ , что приводит к уменьшению апертурного угла и увеличению сигнала. При дальнейшей выдержке датчика в парах ацетона растворитель диффундирует в более глубокие слои полимера и вызывает его деструкцию. Сигнал на выходе волокна быстро уменьшается.

Наибольшее внимание в ходе экспериментов было уделено начальному моменту времени взаимодействия полимера и растворителя. За короткий интервал времени ( $\tau \approx 4$  мин.) фотоприемник регистрирует резкое увеличение интенсивности светового сигнала. Это позволяет достаточно быстро осуществить индикацию паров растворителя при малых концентрациях.

Исследования, проведенные с этилацетатом и тетрахлоридом углерода, показывают, что влияние паров растворителя на полимер может привести как к непосредственному разрушению световода и уменьшению его светопропускания, так и увеличению светопропускания в начальный период времени с последующим разрушением волокна.

Очевидно, ВОС такого типа допускают, в принципе, лишь одноразовое использование, см. табл.16.

Значительно более обнадеживающие результаты получены на волокнах с газочувствительным покрытием.

Моноволокно из полистирола, полученное по технологии, описанной выше, покрывалось пленкой, содержащей индикаторное вещество. Наилучшие результаты получены при использовании следующей методики.

Учитывая растворимость материала волокна в некоторых органических растворителях, волокно обрабатывалось в ацетоновых растворах индикатора. Растворимость в ацетоне показывали соли металлов переходного ряда (см. §4.2.1 и §4.2.2), например, палладия(II) и кобальта(II), последний хорошо растворялся также в метаноле.

Отрезок волокна с изгибом помещался в исходный раствор индикатора при комнатной температуре на время не более 5 мин при непрерывном перемешивании. Этого времени было достаточно для того, чтобы размягчился и частично разрушился поверхностный слой полимерного волокна. Затем образец приводился в контакт с сухим порошком хлорида палладия(II) или кобальта(II), так чтобы частицы его покрыли изгибную часть волокна равномерным слоем. Полученный элемент высушивался на воздухе, а затем выдерживался при температуре +50 °С в течение 24 часов или более. Элемент извлекался из сушильного шкафа, и излишек порошка удалялся мягкой кистью.

Проведенные исследования характеристик ВОС, изготовленного по описанной технологии, обнаружили прежде всего резкое повышение быстродействия: постоянная времени сделалась равной всего 10 с при достаточно высокой чувствительности (см. табл. 16). На длине волны 580 нм зафиксирована область спектральной селективности ВОС к парам метанола. В прочих участках спектра чувствительность к метанолу, этанолу и к высшим спиртам, а также к ацетону, была примерно одинаковой.

В настоящей работе созданы и исследованы индикаторные элементы сенсоров в планарном интегрально-оптическом исполнении, соответствующем варианту на рис.57. Вариант *e* осуществим лишь для слоев с показателем преломления, более высоким, чем у подложки, т.е. при использовании полимера с индикаторным наполнителем, что при малых протяженностях полоскового волновода не дает никаких преимуществ перед ВОС и, кроме того, выводит нас за рамки выбранного направления исследований – сорбционные индикаторные элементы.

Более перспективным могло оказаться применение симметричного волновода в виде тонкого слоя невыщелоченного стекла, заключенного внутри пористой оболочки, содержащей индикаторное вещество, рис.57,в. Поверхностное выщелачивание пластин исходного стекла ДВ-1-М на определенную глубину, как сообщалось в §4.2.1, является хорошо отработанным технологическим приемом.

В лучевом приближении, для обеспечения достаточного (порядка 1 мм) пути света в пористой оболочке число отражений  $m$  пучка от границы ПВО:

$$m = \frac{L}{d} \cdot \operatorname{tg} \theta \quad (55)$$

должно составлять 1000 или более, таким образом, отношение  $L/d$  для угла  $\theta_{\text{ПВО}}$  будет равно 2350. Технологически обеспечено получение

пластин и штабиков длиной до 25 мм, следовательно, толщина сердцевины волноводного слоя должна быть равной примерно 10 мкм.

Для экспериментальной проверки работоспособности такого рода индикаторов использовались штабики размером 10×10×1 мм и пластины 10×5×0,5 мм. Была изготовлена серия образцов с различной глубиной пористого слоя: 25, 50, 100, 200, 350, 500 мкм, что обеспечивалось определенным временем обработки образца в водном растворе уксусной кислоты (1:3 по объему) [92].

Проведенное микроскопическое исследование шлифов образцов в их поперечном сечении показало, во-первых, наблюдавшуюся другими авторами [121] слоистость пористой области, так называемые "страты" толщиной около 25 мкм.

Далее, граница пористости, где происходит ПВО, оказалась четко выраженной, без видимых нарушений однородности. Для образцов с наполнителем, введенным в поры из 1М и 2М растворов хлорида кобальта(II), окраска приграничных пористых слоев отличалась более высокой интенсивностью, что согласуется с найденной ранее более высокой концентрацией ионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  у границы пористости.

Наконец, было обнаружено, что при больших глубинах вытравливания прямые углы в сечении сердцевины штабика начинают закругляться.

В соответствии с приведенными выше значениями глубины пористости срединная световодная область планарного элемента (или штабика) имеет размеры от 0 до 0,45 мм (0,45 мм для штабика). Поскольку волноводный режим может быть обеспечен лишь при малых (2–5 мкм) размерах световедущей области, в исследованных образцах мог быть обеспечен только режим преобладающего прямого пропускания. Как установлено нами, переходная область на границе пористости имеет размер около 25 мкм, поэтому срединный слой размером в 5 мкм практически недостижим. Полученные зависимости сигнала в коллимированном пучке от величины относительной площади сердцевины (рис.62,а) в общем, подтверждают реализацию режима прямого пропускания. Наблюдаемые отклонения графиков от предсказываемой линейности обусловлены, очевидно, вкладом в общий сигнал волноводной составляющей. В области капиллярной конденсации влаги в пористом слое указанная зависимость значительно слабее, что связано с заполнением пор образуемым раствором хлорида кобальта ( $n_D = 1,38$ ) вместо воздуха ( $n_D = 1,00$ ).

Именно процессами конденсации влаги, как оказалось (см. рис. 62,б), определяется основной вклад в оптический сигнал, получаемый с планарного индикатора элемента, по крайней мере, при больших глубинах пористости.

Неожиданно высокими оказались постоянные времени планарных элементов (рис. 62, в), особенно для процесса осушения. Объяснение

этому явлению может заключаться в изменении кинетики гидратации и дегидратации комплексов, иммобилизованных в порах переходного слоя, имеющих в среднем меньшие размеры, чем в объеме. Этот параметр, впрочем, легко может быть оптимизирован организацией теплоотвода, как это описано в §6.1.2. Для этого желательно создавать пористый индикаторный слой с одной стороны планарного элемента, а другую поверхность привести в контакт с теплопроводящей подложкой, имеющей более низкий показатель преломления. Следует также обеспечить оптимальные условия ввода излучения в такой планарный волновод и необходимое соотношение длины и толщины световода.

В целом, планарные элементы данного типа в качестве выигрывают существенных преимуществ перед прочими из рассматриваемых типов не представляют.

## **§ 6.2. Модели анализаторов, их предварительные метрологические характеристики**

Экспериментальный материал, представленный в предыдущей главе, дает, по нашему мнению, достаточно оснований для того, чтобы на базе спектрально-оптических сорбционных сенсоров могли быть построены газоаналитические приборы различной степени сложности и для различных назначений. Оптические сенсоры, разработанные и исследованные в ходе данной работы, наиболее полно отвечают комплексу требований, предъявляемых к современным устройствам такого рода (см. §1.3).

Решающим фактором здесь является достигнутые для ряда сенсорных систем реверсивность и избирательность спектрального отклика, что позволяет реализовать газоаналитические устройства сравнительно высокого (по одному или нескольким параметрам) уровня, в том числе действующие в автоматическом режиме.

Помимо сказанного, подобные приборы определенно предпочтительны с точки зрения как конструкторско-технологической, так и эксплуатационной. Одно из основных преимуществ таких газоанализаторов состоит в устранении необходимости пробоотбора и пробоподготовки, так как чувствительный элемент пребывает в постоянном контакте с анализируемой газовой смесью. Правда, такая организация аналитической системы предъявляет требования к конструкции оптической головки с тем, чтобы был обеспечен беспрепятственный диффузионный поток (и отток) окружающего воздуха в зоне расположения сенсора в оптическом узле анализатора. Важно при

этом, что дополнительно к избирательной цветной реакции закрепленного в ПС индикатора, сама ультрамикropористая матрица играет роль мембраны или фильтра, не пропускающего к индикатору не только макрочастицы, но даже более или менее крупные молекулы нежелательных (мешающих) компонентов анализируемой газовой смеси.

Вместе с тем, однако, реализация названных достоинств потребовала дополнительного анализа и оптимизации таких немаловажных эксплуатационных параметров, как постоянная времени отклика и срок службы сенсора без замены чувствительного элемента.

В настоящей главе описаны конкретные реализации разработанных нами сигнализаторов, определителей и анализаторов газа по одному или нескольким компонентам одновременно. Уровень их исполнения различен – от ручных портативных приборов до систем, действующих в полупод автоматическом и полностью в автоматическом режимах.

### **§ 6.2.1. Портативные анализаторы**

Из портативных приборов данного первого уровня в работе представлены: сигнализатор о появлении одного газа в атмосфере (карманное исполнение); измеритель концентрации одного газа (карманное исполнение); газоаналитический канал информационно-измерительного комплекса «Инспектор» для контроля параметров среды на рабочем месте (в чемоданчике типа «дипломат»).

Основные параметры и характеристики этих и других разработанных нами приборов представлены в сводной табл.17. На рис.63 показан внешний вид некоторых из них.

Ниже приводятся некоторые существенные детали устройства приборов и обсуждаются полученные параметры, а также методики испытаний и их результаты.

#### **§ 6.2.1.1 Оптические узлы**

Оптические, точнее, оптоэлектронные узлы во всех названных портативных приборах, в общем, однотипны: строится двухканальная оптическая схема, содержащая общий источник излучения (светодиод или лампа накаливания); далее, сорбционный элемент в активном канале и пассивный фильтр в канале сравнения; приемник излучения (фоторезистор или фотодиод) для каждого канала. Конструктивно все эти компоненты размещаются внутри цилиндрического колпачка оптической головки (см. рис.64,а,б). Колпачок делается съемным для удобства замены чувствительного элемента 3 при необходимости. Для этой цели элемент

крепится на выдвигаемой (поворотной) рамке или держателе 3, обычно совместно с пассивным фильтром 5 в канале сравнения.

Со стороны электронной платы усилителя крепится приемник излучения 2. Практически хорошо зарекомендовали себя многоплощадочные фоторезисторы (например, СФ2–12, СФ3–10 и др.) и фотодиоды (например, ФД–19КК, ФД–20КП) [209]. Площадки, размещенные в общем корпусе приемника на одной подложке, схемно пересоединяются так, чтобы образовались две группы площадок, на которые направляется излучение из рабочего и из опорного каналов. Наилучшим, в принципе, решением было бы направлять излучение попеременно из первого и из второго каналов на один и тот же элемент фотоприемника, устранив тем самым влияние неизбежных разбаланса и разброса по параметрам светочувствительных площадок. Однако это потребовало бы введения в схему дополнительных узлов сканирования или переключения потока из одного канала в другой, что повлекло бы за собой усложнение либо конструкции прибора (с увеличением его габаритов), либо схемы управления и обработки сигнала – для портативных же приборов это, очевидно, нежелательно.

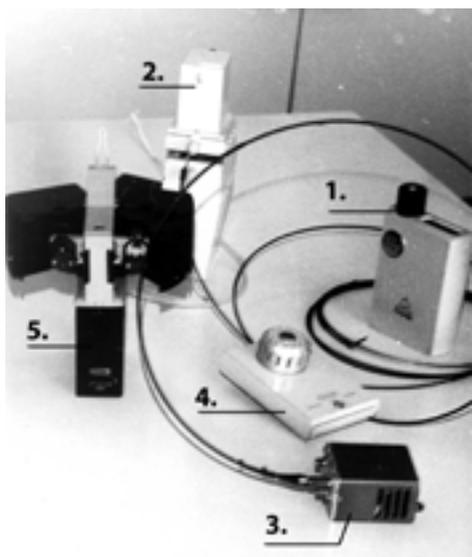


Рис.63. Внешний вид разработанных дискретных сенсорных датчиков:  
 1 – измеритель содержания одного компонента атмосферы;  
 2 – сигнализатор содержания одного компонента атмосферы ДГХ-1;  
 3 – выносной датчик системы 15Ц38;  
 4 – выносной датчик системы АСГА-1;  
 5 – выносной флуоресцентный датчик системы АСГА-1.

Поэтому осуществленные нами практические реализации портативных приборов [210,231,232] предусматривали двухканальные схемы с применением многоплощадочных фотоприемников.

Решающее значение для достижения высоких параметров приборов оказывает спектральное согласование элементов оптической схемы. Наиболее благоприятного отношения "сигнал–шум" следует, очевидно,

ожидать в случае полного совпадения спектральных характеристик всех элементов схемы, что оказывается практически достижимо лишь для весьма редких случаев. Можно говорить, поэтому, только о более или менее полном согласовании.

Исходным, задающим фактором здесь является спектральная характеристика индикаторного элемента, вернее, изменение ее при появлении в газовой среде анализируемого компонента.

Приведем пример практического решения этой проблемы для портативного анализатора углекислого газа [210,231].

На рис.26, спектры 1 и 2, показаны спектральные характеристики образца ПС, содержащего фенолфталеин, в исходной атмосфере и в атмосфере углекислого газа. Как видно из этих спектров, максимум поглощения приходится на 560 нм и  $\Delta D_{\lambda} = 0,17$  ( $\Delta T_{\lambda} = 17\%$ ). В качестве приемника использован трехплощадочный фоторезистор типа СФ2–12 [209,с.41,44], имеющий максимум чувствительности при 600 нм. В системе твердых растворов CdS–CdSe, на базе которых строятся

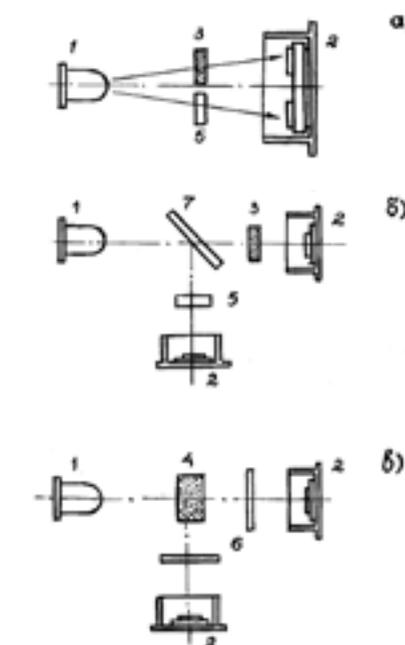


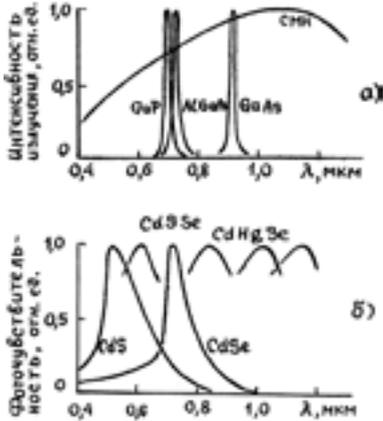
Рис.64. Схемы оптических головок газоанализаторов адсорбционного (а, б) и флуоресцентного (в) типов:  
 1,2 – источник и приемник излучения;  
 3 – сенсор адсорбционного типа;  
 4 – сенсор флуоресцентного типа;  
 5 – пассивный фильтр в опорном канале;  
 6 – вырезающие спектральные фильтры;

фоторезисторы этого типа, спектральная характеристика может быть легко подогнана на требуемую длину волны, см. рис.65,б.

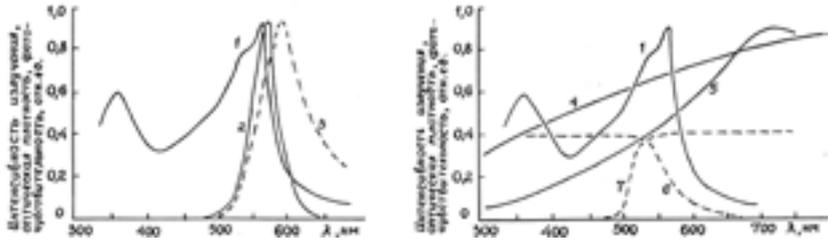
**Параметры и характеристики разработанных газоаналитических приборов и систем с использованием сорбционных сенсоров**

В качестве источника излучения применялся зеленый светодиод типа АЛ 307, В или Г, дающий максимальную интенсивность излучения на требуемой длине волны [233, с.693–694]. Аналогично, спектральная характеристика светодиода может быть подстроена под спектр газочувствительного элемента простым количественным изменением состава полупроводника в системе GaS–GaP, рис.65,а [234].

На рис.66,а, сведены спектральные характеристики всех трех названных оптических элементов сенсора. Сопоставление спектров показывает, что величина регистрируемого сигнала определяется перекрытием характеристик светодиода и фоторезистора, что составляет, если рассчитывать по площадям под спектральными кривыми, всего около 30% от максимально достижимого с данным газочувствительным элементом (в интеграле).



*Рис.65. Спектральные характеристики некоторых источников излучения (а) и приемников излучения – фоторезисторов (б), потенциально применимых в сенсорах. СМН – миниатюрная лампа накаливания.*



*Рис.66. Спектральные характеристики элементов оптической схемы сенсора, чувствительного к углекислому газу, с источниками излучения – светодиодам (а) и лампой накаливания (б):*

- 1 – оптическая плотность индикаторного элемента на основе мезопористого стекла и фенолфталеина; 2 – интенсивность излучения светодиода АЛ 307 В;
- 3 – фоточувствительность фоторезистора СФ 2–12; 4 – интенсивность излучения лампы накаливания СМН; 5 – фоточувствительность фотодиода ФД–20 КП; 6 – поглощение светофильтра СЭС 7–2;
- 7 – поглощение светофильтра ЖС 18–1.

Наименов., тип, назначение	Анализ. газ (пар)	Концентрация газа (пара)	Осн. прив. погреш.	Условия измерения (темп-ра, отн. влажн.)	Габаритные и размеры и другие характ-ки
Портативные приборы					
Пороговый сигнализатор присутствия газа ДГХ–1	CO <sub>2</sub>	0,1–2,0 об.%	±30%	+15 ÷ +30°C 80% (20°C)	160x100x40 мм Индикация – загорается светодиод. 1 канал сигн. Знач. сигнала в конце устанавли. по выбору
	H <sub>2</sub> O	10–90%(от. вла.)			
	NH <sub>3</sub>	0,1–2,0 об.%			
	NO <sub>x</sub>	0,05–0,1 об.%			
Измеритель (определитель) конц. газа (пара) ДГХ–2	То же	То же	±20%	То же	180x120x40 мм Индик. – ЖК-дисплей+звук. сигнал. 1 канал
Измеритель конц. кислорода ДГХ–2к	O <sub>2</sub>	1–30 об.%	±10%	То же	То же
Газоанализатор в составе многоцелевого информ.–изм. комплекса «Инспектор»	O <sub>2</sub>	0,1–2,0 об.%	±20%	То же	Исполнение комплекса «инкейс». Газодатчик, размеры 170x100x30 мм. Индик.–ЖК–дисплей. Комп. Обработка сигнала. 2–3 канала сигн.
	CO	10–80 мг/м <sup>3</sup>			
	NH <sub>3</sub>	0,1–2,0 об.%			
	NO <sub>x</sub>	0,05–0,1 об.%			
	SO <sub>2</sub>	1–30 об.%			
Стационарные системы					
Автоматизир. газоанализатор АСГА–1	CO <sub>2</sub>	0,1–2,0 об.%	±25%	То же	1300x700x600 мм. Датчики с электр. выходом. Размеры 200x170x100 мм. Индикатор – ТВ-дисплей, на пульте 4 канала одноврем.
	H <sub>2</sub> O	10–90% (отн. влажн.)			
	CO	10–100 мг/м <sup>3</sup>			
	NH <sub>3</sub>	0,1–2,0 об.%			

Таблица 17 (продолжение)

Наименов., тип, назначение	Анализ. газ (пар)	Концентрация газа (пара)	Осн. прив. погреш.	Условия измерения (темп-ра, отн. влажн.)	Габаритные и размеры и другие характ-ки
Автоматизир. система оперативного контроля состава газ. среды 15Ц38	CO <sub>2</sub>	0,1–2,0 об.%	±15%	+15÷+35°C 90% (20°C)	1400x900x710 мм. Датчики с волоконно-оптич. выходом. Размеры 75x55x40 мм. Индикатор – ТВ-дисплей компьютера ДВК–2М. Принцип. возможно 32 канала.
	H <sub>2</sub> O	10–80% (отн. влажн.)	±10%		
	CO	10–100 мг/м <sup>3</sup>	±20%		
	O <sub>2</sub>	13–30 об.%	±10%		

С точки зрения спектрального согласования, более оптимальным является использование малоселективных приемника и источника, из интегрального излучения которых при помощи светофильтров вырезается требуемый интервал длин волн. На рис.66,б приведены соответствующие спектры. В качестве источника излучения применена миниатюрная лампа накаливания типа СМН, приемником служил четырехплощадочный фотодиод ФД–20КП [209,с.60]. При помощи набора светофильтров СЗС7–2 и ЖС18–1 [235] из интегрального излучения лампы накаливания вырезался требуемый спектральный интервал. Очевидно, эффективность преобразования в этом случае получается значительно выше, чем в предыдущем.

Однако предпочтение было отдано все же схеме со светодиодом. Основным доводом в его пользу была возможность модуляции излучения светодиода по питанию, что практически исключается для лампы накаливания.

Конструктивно оптические головки анализаторов выполнялись либо по осевой схеме (рис.64,а) либо по схеме деления пучка при помощи светоделительной пластины (рис.64,б).

Первая схема имеет преимущество, упомянутое ранее, а именно: приемные площадки фотодиода (фоторезистора), принимающие излучение от обоих каналов, размещены на общей подложке. Однако диаграмма направленности излучения светодиода имеет максимум в нормальном направлении, где как раз располагается шторка, разделяющая общий поток на рабочий и опорный каналы, в результате поддержание равенства этих двух потоков по интенсивности превращается в непростую проблему.

Схема со светоделительной пластинкой (рис.64,б) лишена данного недостатка, но вместе с тем – и преимущества размещения светоприменных

площадок на одной подложке. К тому же, габариты оптической головки здесь получаются больше.

Дополнительная проблема возникает при разработке оптической системы флуоресцентных сенсоров – это необходимость разделения излучений возбуждения и флуоресценции. Как видно из рис.33,а, эти излучения спектрально перекрываются – и весьма в значительной степени – поэтому их разделяют геометрически ортогональным расположением фотоприемника относительно оси светодиода и индикаторной газочувствительной пластины ПС, содержащей флуоресцентный краситель. Очевидно, здесь применима только схема со светоделительной пластинкой (рис.64,в).

В некоторых исполнениях портативных анализаторов, как это сделано в газоаналитической части комплекса «Инспектор» (см. табл.17), предусмотрено переключение системы с измерения одного газа на другой, для чего используется поворотный диск с размещенными на нем сенсорными элементами, чувствительными к различным газам. Поворотом и последующей фиксацией диска в оптронную пару «лампа–фотодиод» вводится тот или иной газочувствительный элемент, снабженный каждый своим набором вырезающих светофильтров. В этом случае практически осуществимы обе схемы (а и б) по рис.64, но практически реализована схема (а) как более простая и компактная конструктивно.

Дополнительное ограничение на возможности конструирования оптических головок накладывает требование обеспечить свободный конвективный доступ анализируемого газа к чувствительному элементу, для чего должны быть предусмотрены достаточные зазоры между индикаторной пластиной сенсора и соседними элементами схемы. Это приводит к увеличению расстояния от источника до приемника и к снижению полезного сигнала.

Так же свободно внутренний объем оптической головки должен сообщаться с окружающей атмосферой, ибо побудитель расхода газа в портативных приборах не предусмотрен. Кожух головки должен иметь для этой цели отверстия достаточной величины, но, с другой стороны, внутрь оптической головки не должны попадать при этом засветки от внешних источников.

Данная конструкторская задача решена применением двух цилиндрических колпачков со щелями вдоль образующих так, чтобы щели оказались смещенными друг относительно друга.

Реально достигнутые времена диффузии газа к сенсорному элементу составляли 2–3 минуты,

### § 6.2.1.2. Обработка электрического сигнала и отображение получаемой информации

Сигналы, снимаемые с выходов фотоприемников, обрабатывались с применением имевшихся к тому времени в распоряжении электронных схем и компонентов.

Функциональная схема обработки сигнала в разработанных портативных анализаторах представлена на рис.67 на примере анализатора ДГХ–2.

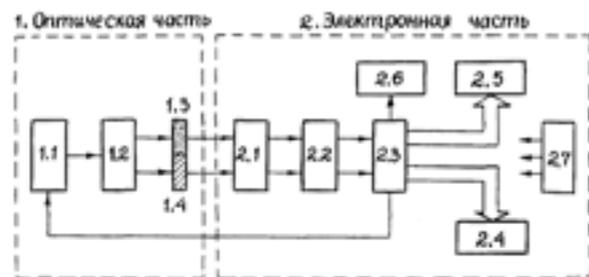


Рис.67. Функциональная схема портативного газоанализатора ДГХ–2.

- 1.1 – источник оптического излучения с амплитудной модуляцией на заданной частоте;
- 1.2 – формирователь световых потоков газчувствительного и опорного каналов;
- 1.3 – сенсор в газочувствительном канале;
- 1.4 – инертный фильтр в опорном канале;
- 2.1 – приемники оптического излучения.
- 2.2 – селективные усилители сигналов с приемников оптического излучения;
- 2.3 – процессор информационных сигналов;
- 2.4 – устройство связи с внешними системами;
- 2.5 – устройство отображения информации;
- 2.6 – звуковой сигнализатор;
- 2.7 – универсальный источник питания.

Излучение от светодиода, модулированное с частотой 1 кГц, пройдя формирование и разделение на рабочий и опорный пучки в узле 1.2, проходит через газочувствительный и опорный элементы 1.3 и попадает на приемные площадки фотодиода 2.1. Для наиболее полной компенсации дестабилизирующих факторов окружающей среды (температуры, влажности и т.д.) элемент в опорном канале выполнен из того же ПС, что и в газочувствительном, и содержит в порах однотипный индикатор,

нечувствительный, однако, к определяемому газу или показывающий изменения вне рабочего интервала длин волн. Благодаря этому при последующей обработке измерительных электрических сигналов, сформированных селективными по частоте усилителями 2.2, удается исключить из результатов измерений преобладающие в данном случае составляющие общей погрешности. Указанная обработка сигналов проводится микропроцессором 2.3 по специально разработанному алгоритму, учитывающему градуировочную характеристику газочувствительного элемента и вносящего поправку соответственно сигналу опорного канала. Электронная схема предусматривает, кроме того, компенсацию температурного и временного дрейфа мощности светодиода, а также коэффициента усиления измерительного тракта.

Процессор вырабатывает также соответствующие сигналы для устройства связи с внешними системами 2.4 и с устройствами отображения информации 2.5, а также для диагностики режимов работы электронной схемы сенсора. Диагностика включает в себя автоматическую компенсацию мощности при уходе параметров за установленные пределы, что повышает надежность работы сенсора и достоверность результатов измерений.

Устройство отображения информации 2.5 визуализирует при помощи жидкокристаллического дисплея результат измерений, а также результат диагностики схемы. Кроме того, это устройство формирует команды на включение по результатам диагностики сигналов тревоги различной тональности, через звуковой сигнализатор 2.6.

Универсальный источник питания 2.7 допускает работу схемы как в автономном режиме от аккумуляторной батареи, так и от сети переменного тока в стационарном режиме с одновременной подзарядкой питающих батарей.

Более высокий уровень исполнения (в первую очередь, по числу индицируемых газов) был достигнут в газоаналитической части автоматизированного портативного информационно-измерительного комплекса для контроля параметров производственной среды "Инспектор" (см. табл.17).

В комплексе «Инспектор» применена более оптимальная организация схемы сбора информации о состоянии окружающей среды: комплект параметрических датчиков, последовательно, по мере необходимости, подключаемых к единому пульту обработки и отображения информации. На лицевой панели корпуса ЭВМ имеется жидкокристаллический индикатор, на котором высвечиваются номер канала и измеряемая величина, в частности, концентрация газа в мг/м<sup>3</sup>.

Газовый датчик данного типа конструктивно состоит из корпуса, на котором закреплена оптическая головка с поворотным диском, устанавливаемом на нужный газ. Внутри корпуса размещена плата предварительного усилителя.

В комплексе «Инспектор» переключение режимов работы производится вручную.

### § 6.2.1.3. Достигнутые параметры и характеристики

Параметры и характеристики разработанных портативных газоанализаторов представлены в табл.17, а внешний вид – на рис.63.

Наиболее подробно исследованы и практически апробированы сенсоры в качестве сменных параметрических датчиков в составе комплекса «Инспектор».

Были проведены оценочные метрологические испытания в газометрической лаборатории ВНИИ Метрологии им. Д. И. Менделеева.

В качестве примера приведем данные, полученные для одного из каналов – канала измерения содержания паров аммиака в воздухе,

На оптическую головку датчика вместо штатного двустенного кожуха устанавливалась камера, выполненная из фторопласта и снабженная оливками для подвода и отвода поверочной газовой смеси (ПГС). В качестве последней применялась газовая смесь, подаваемая с выхода генератора-разбавителя, содержащая пары аммиака в азоте с концентрацией 4,74; 44,67 и 85,17 мг/м<sup>3</sup>. Начальный уровень отсчета устанавливался при подаче через камеру чистого азота.

Расход газовой смеси устанавливался и контролировался пузырьковым расходомером на уровне 430 мл/мин.

Полученные экспериментальные характеристики приведены на рис.69,а. Как видно из этого рисунка, градуировочная зависимость для заданного диапазона концентраций имеет практически линейный характер, постоянная времени не превышает 3 мин. Проведенное циклирование по концентрации показало реверсивность изменения сигнала в пределах 10% от измеряемой величины.

Предварительный характер испытаний не позволил установить численное значение погрешности измерений, эти данные должны быть получены в ходе метрологической аттестации комплекса "Инспектор" в целом. Данные, характеризующие погрешность измерений для оптосорбсоров, приведены ниже. Для канала аммиака, в частности, погрешность, приведенная к концу измерительного диапазона, не превышает +20%.

Помимо метрологических испытаний, проводились лабораторные ресурсные испытания с целью установить срок годности индикаторных элементов.

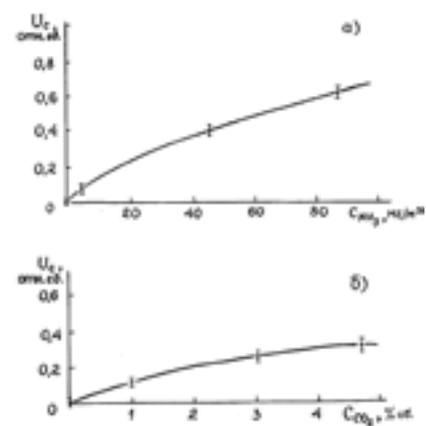


Рис.68. Градуировочные характеристики сенсоров, чувствительных к парам аммиака (а) и к углекислому газу (б).

Показано, что при условии хранения элементов в откачанных и запаянных стеклянных ампулах, они сохраняют свои спектральные характеристики в пределах  $\pm 10\%$  в течение трех лет и остаются чувствительными к индицируемому газу.

На воздухе элементы с различными наполнителями продемонстрировали сохраняемость в течение весьма различающихся по длительности сроков. Наилучшую сохраняемость (в закрытой бюксе над силикагелем) показали элементы, содержащие бромкрезоловый пурпуровый и тимоловый синий индикаторы, чувствительные к аммиаку, к

оксидам азота и серы – до трех лет без деградации в пределах  $\pm 10\%$  по оптической плотности с полным сохранением чувствительности.

Наименьший ресурс обнаружен у сенсоров монооксида углерода: уход за пределы +20% за один месяц с понижением чувствительности в два и более раза. Связано это может быть с процессами замещения лигандов в поверхностном комплексе палладия молекулами воды из остаточной атмосферной влаги.

Влажностные элементы, содержащие ионы  $Co^{2+}$ , оказались более стойкими – до трех месяцев в пределах  $\pm 10\%$ , далее, однако, наблюдалась деградация, особенно во влажной атмосфере. Здесь, видимо, сказываются процессы гидролиза сорбированного хлорида кобальта(II).

Таким образом, регламентные работы и обслуживание оптосорбсоров должны включать в себя соответствующую замену через определенный для каждого типа элементов период, что является, в общем, обычной процедурой для многих других типов химических сенсоров, например, электрохимических.

В целом же, параметры и характеристики разработанных нами портативных средств газового анализа находятся на уровне портативных анализаторов данного класса, выпускаемых как в нашей стране, так и за рубежом [1,3,5,222,236,237], представляя ряд преимуществ, в частности, более высокую селективность при относительной простоте и компактности конструкции.

Дальнейшее совершенствование приборов этого типа должно идти по пути расширения пределов измерения в сторону высоких концентраций индицируемых газов, возможного снижения постоянной времени, а также достижения более высокой стабильности и надежности электронного тракта.

## § 6.2.2. Автоматизированные системы оперативного контроля состава газовой среды

Преимущества оптических сенсоров сорбционного типа, прежде всего их реверсивность, наиболее полно реализуются в газоаналитических системах следующего поколения, работающих в автоматическом режиме. Нами последовательно разработаны, испытаны и практически апробированы две такие системы: АСГА–1 [210,239,240] и 15Ц38 [241,242].

Системы предназначены для непрерывного и периодического автоматического контроля состава газовой среды по нескольким компонентам одновременно – в пределе до 32. Каждая из систем включала в себя комплект выносных сенсоров на тот или иной газ, информация с сенсоров собиралась и обрабатывалась при помощи ЭВМ на едином стационарном пульте, а затем представлялась в цифро-знаковой форме на экране дисплея.

В системе АСГА–1 выходной сигнал с сенсоров поступал на пульт в виде модулированного по амплитуде напряжения постоянного тока. Обработка сигнала строилась на базе микро-ЭВМ.

В системе 15Ц38 сигнал с выносных сенсоров в виде модулированного по частоте и амплитуде оптического излучения передавался на пульт по волоконно–оптическому кабелю. Далее происходило преобразование излучения в электрический сигнал, который обрабатывался далее на персональном компьютере.

Ниже рассматривается устройство оптических блоков и подсистем обработки и отображения для этих двух разработанных газоаналитических систем.

### § 6.2.2.1 Оптические блоки

Оптическая схема измерительного канала выносного сенсора в системе АСГА–1 аналогична схеме оптической головки портативного измерителя ДГХ–2 (см. §6.2.1.1 и рис.64,а). В устройство, однако, внесены некоторые необходимые усовершенствования.

Для учета и последующей компенсации отмеченного выше влияния атмосферной влаги на спектральное поведение сенсорных чувствительных элементов в каждый выносной блок сенсоров введен дополнительный канал

измерения влажности, основанный на пористом элементе, содержащем кристаллогидраты кобальта(II), см. §4.2.1.

В §6.1.2 обсуждался вопрос о влиянии температуры на параметры сенсорных элементов и отмечена желательность повышения рабочей температуры элемента для снижения влияния влажности и повышения быстродействия сенсора. С этой целью оптические блоки обеих систем снабжены нагревателями и схемами регулирования, поддерживающими температуру элементов в измерительных и опорных каналах на уровне  $+40 \pm 1$  °С при окружающей температуре  $+20$  °С. При изменении этой последней от  $+15$  °С до  $+35$  °С колебания температуры чувствительных элементов не выходили за пределы  $+30 \dots +45$  °С. Введение нагревателя в конструкцию оптических блоков позволило существенно улучшить стабильность и быстродействие выносных сенсоров.

Нагревательным элементом служил здесь силовой транзистор КТ 817, который крепился на металлическом держателе посередине между пластинами ПС с индикаторным наполнителем. Схема термостабилизации была собрана на микросхеме типа 140 УД8 и представляла собой следящую систему на базе усилителя постоянного тока. Задающим элементом в цепи обратной связи служил терморезистор ММТ–1, закрепляемый непосредственно около нагревающего транзистора. Для обеспечения требуемого тока названный транзистор включался по схеме Дарлингтона с транзистором КТ 315.

Схема термостабилизации питалась напряжением  $+24$  В с пульта управления, что позволило ограничить потребляемый ток величиной  $120\text{--}150$  мА на каждый сенсор, чем предотвращалось избыточное падение напряжения на проводах. Мощность, требуемая для поддержания чувствительных элементов сенсоров при заданной температуре, составляла около 3 Вт.

Вторая из разработанных систем 15Ц38 [241,242] представляет собой анализатор более высокого уровня: здесь блоки выносных сенсоров содержат только светодиоды и чувствительные элементы – по одному в каналах газоизмерительном и влажностном. Блок фотоприемников размещен на пульте управления, оптический сигнал, промодулированный по амплитуде на частоте  $7,7$  кГц, передается от выносного сенсора на пульт посредством волоконно–оптического кабеля.

Таким образом, оптическая схема сенсора включает в себя волоконно–оптический кабель, в результате чего открывается возможность применения таких высокочувствительных приемников, как фотоэлектронные умножители (ФЭУ), позволяющие измерять пороговые световые потоки и разрешать предельно малые изменения потока, что в применении к нашим задачам обеспечивает измерения предельно низких концентраций



*Разработчик системы газового анализа А.Ф. Новиков за пультом управления системой, 1995 г.*



*А.Ф. Новиков в Центре сенсорики университета г. Зиген (ФРГ) у постера с результатами разработки газовых сенсоров, 2003 г.*

газа. Существенно при этом, что, в отличие от фотодиодов, максимум спектральной чувствительности ФЭУ приходится на ту область видимого спектра, где имеют место максимальные изменения оптической плотности большинства сенсорных элементов с изменением концентрации газа (0,38–0,85 мкм).

Вместе с тем, применение волоконного кабеля порождает новые проблемы, главная из которых – ввод излучения в световод. Помимо этого, работа ФЭУ требует источника питания высокого напряжения – 1800 В для выбранного ФЭУ–79. Параметры этого фотоприемника приведены в [209,с.115].

В качестве источника излучения газового измерительного канала использовался зеленый светодиод АЛ 307 В, канала изменения влажности – светодиод М 307 Б, излучающий в красной области спектра на 670 нм [233].

В качестве световодной линии связи сенсоров с пультом служил кабель на основе кварцевого световодного волокна со ступенчатым показателем преломления типа СМ–50–1–1/06 [243]. Диаметр жилы составлял 50 мкм, диаметр волокна с покрытием – 125 мкм, наружный диаметр кабеля – 1,5 мм, длина – 30 м.

Флуоресцентные сенсоры (для измерения содержания кислорода) подключались к пульту посредством кабеля на основе кварц–полимерного волокна диаметром 0,8 мм с защитным покрытием из полиэтилена низкого давления.

Со стороны сенсоров кабели были армированы в стандартных вилках волоконно–оптических разъемов. Противоположные концы кабелей подсоединялись через втулки на монтажной панели пульта при помощи канговых зажимов. Розетки на панели пульта (8x0,75 мм) соответствовали международному стандарту FC.

Концевые части всех кабелей освобождались от покрытия, соединялись вместе и монтировались на лицевой панели ФЭУ–79 перед входным отверстием. Для соединения кабелей был сконструирован и изготовлен специальный соединитель, в котором зафиксированные выходы волокон склеивались вместе при помощи эпоксидной смолы ЭЦД–7. Втулка соединителя была снабжена наружной резьбой.

После полимеризации смолы конец втулки, обращенный к ФЭУ–79, зашлифовывался алмазным абразивом.

Таким образом, оптические сигналы со всех кабелей могли последовательно восприниматься (с временным разделением) одним и тем же приемником, что существенно повышало стабильность и воспроизводимость измерений.

В итоге, каждый выносной сенсор соединялся с пультом посредством двух волоконно–оптических кабелей и одного электрического – для подачи сигналов модуляции и питания нагревателя.

### § 6.2.2.2 Подсистемы сбора, обработки и отображения информации о составе среды

В разработанных газоаналитических системах применены различные схемы обработки и отображения информации в соответствии с различной организацией съема сигнала с выносных сорбентов.

Выносные сенсоры в системе АСГА–1 включают в себя источник, фильтры (если необходимо), сорбентный элемент и фотоприемник, а также встроенную в общий корпус схему предварительного усиления электрического сигнала, снимаемого с фотодиода или фоторезистора.

Сигналы, снимаемые с фотоприемников, подаются на входы предварительных каскадов усиления. Туда же с целью компенсации постоянного уровня подается в противофазе через регулируемый делитель модулирующий сигнал. Усиленные сигналы через коммутатор подаются на вход активного полосового фильтра, настроенного на частоту модуляции. Коэффициент передачи фильтра на центральной частоте равен двум, а добротность – 20. После фильтра сигналы подаются на последний усилительный каскад с коммутируемым для разных каналов коэффициентом усиления, а затем на однополупериодный прецизионный выпрямитель и на выход датчика. Предварительные усилители, активный фильтр, оконечный усилитель и выпрямитель собраны на микросхемах 140 УД8, а коммутатор – на микросхемах КР 590 КН I.

Блок–схема тракта предварительного усиления в сенсоре системы АСГА–1 показана на рис.69,а.

Каждый из выносных сенсоров вырабатывает электрический сигнал, соответствующий концентрации индицируемого газа в атмосфере. Сигнал в виде напряжения постоянного тока передается по кабелю на пульт, где происходит его обработка с помощью ЭВМ и представление на экране монитора.

Информационно–управляющий комплекс рассчитан на обслуживание до 32 датчиков. Каждый датчик подключен к комплексу двумя линиями связи – управляющей и информационной. Управляющие линии подключены к цифровым выходам ЭВМ, а информационные – ко входам модуля АЦП.

Работа системы организована по принципу последовательного опроса датчиков. Сеанс связи с каждым датчиком заключается в следующем.

ЭВМ через соответствующий цифровой выход осуществляет запуск измерительного канала газового датчика; электрический сигнал, вырабатываемый датчиком, поступает по информационной линии связи на соответствующий вход АЦП и, преобразованный в цифровой код, считывается ЭВМ; затем ЭВМ производит запуск канала измерения влажности и по тому же входу АЦП считывает информацию, поступившую

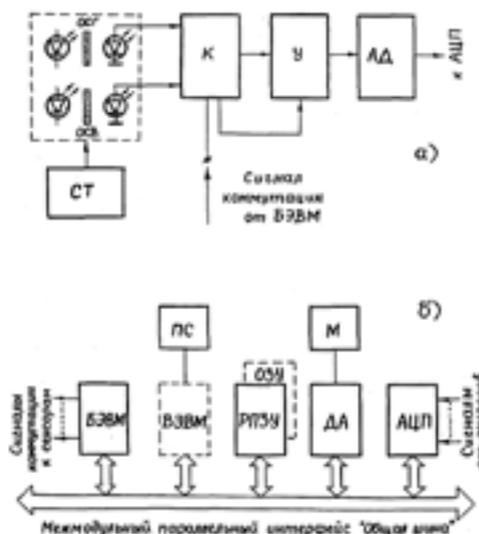


Рис.69. Структурные схемы автоматизированной системы газового анализа АСГА–1.

Выносного сенсора (а) и общая (б):

ОСГ – оптический сенсор газового измерительного канала;

ОСВ – оптический сенсор измерительного канала влажности;

СТ – схема термостабилизации;

К – коммутатор;

У – двухкаскадный усилитель с коммутируемым коэффициентом усиления;

АД – амплитудный детектор;

БЭВМ – базовая ЭВМ;

ВЭЕМ – ЭВМ для внешней градуировки;

ОЗУ – оперативное запоминающее устройство;

РПЗУ – регенерируемое постоянное запоминающее устройство;

М – монитор;

ДА – дисплейный адаптер монитора;

АЦП – аналогово-цифровой преобразователь.

с датчика. Дальнейшая обработка данных, полученных с обоих каналов датчика, осуществляется, в зависимости от типа датчика, по определенному алгоритму.

Итогом вычислений является информация о содержании газа и паров воды в атмосфере, выраженная в процентах. ЭВМ с помощью дисплейного адаптера выводит полученную информацию на экран монитора и приступает к сеансу связи со следующим датчиком.

Точность приема и обработки информации от датчиков, производимых ЭВМ, а также ее быстрдействие намного превышают аналогичные параметры датчиков и поэтому не оказывают никакого влияния на характеристики системы в целом.

Комплекс 15Ц38 представляет собой систему более высокого уровня [210,239–242].

Как уже сообщалось в §2.2.1 гл.6, сам фотоприемник (ФЭУ–79) и вся подсистема съема и обработки оптического и электрического сигналов переведены на пульт управления.

Структурная схема подсистемы обработки и отображения информации газоаналитического комплекса 15 Ц38 представлена на рис.70.

Генератор (таймер) вырабатывает стабилизированное модулирующее напряжение с частотой 7,7 кГц и скважностью 2 для питания светодиодов.

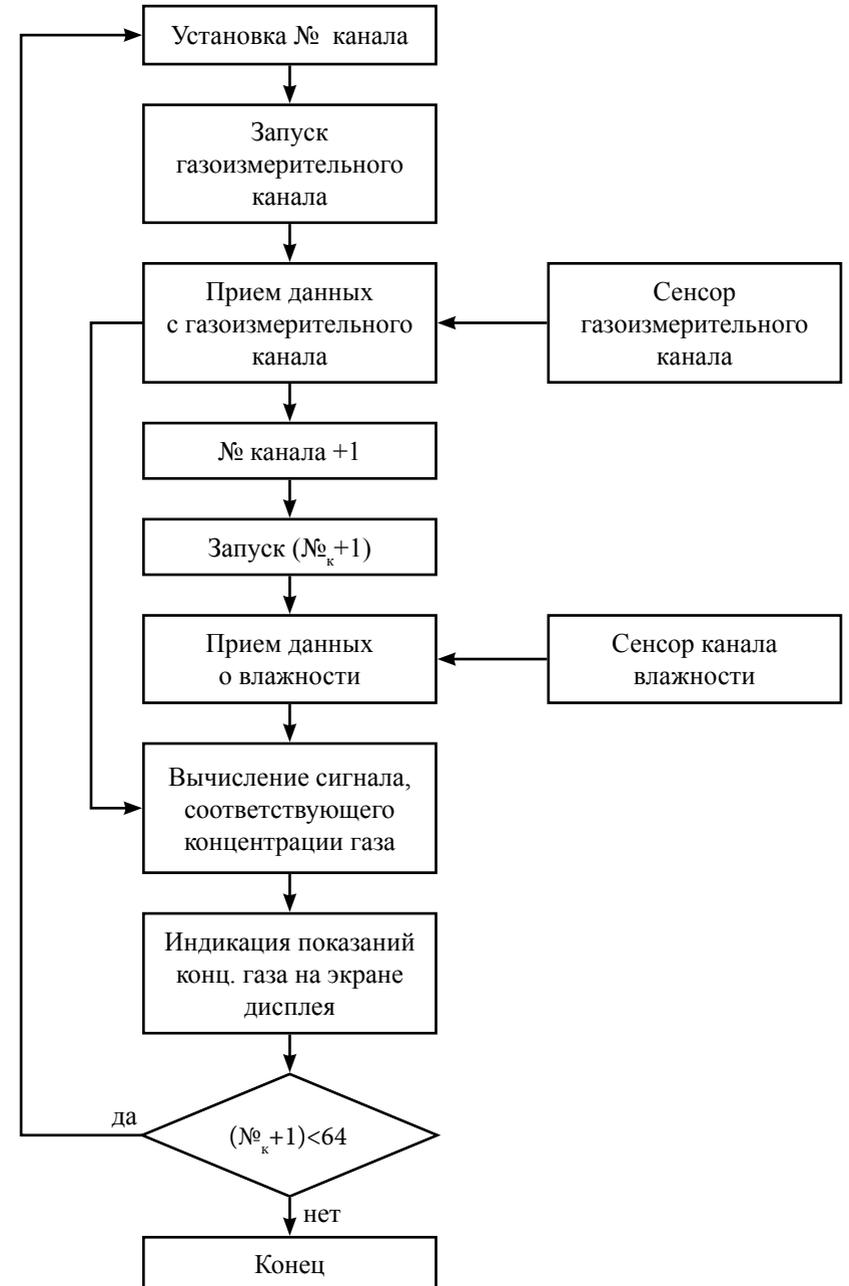
АЦП преобразует аналоговый сигнал, получаемый с выхода усилителя после ФЭУ, в цифровую форму с последующим считыванием.

Коммутатор последовательно подает меандр 7,7 кГц на светодиоды измерительных каналов сенсоров, сигнал модуляции поступает в каждый момент времени лишь в один из каналов. В соответствующий разряд выходного регистра записывается, таким образом, один сигнал высокого уровня (логическая единица), в то время как в остальные регистры записан сигнал нулевого уровня (логический нуль).

Каждый светодиод включается в схему между проводом, несущим потенциал +5 В, и проводом сигнала модуляции.

Последовательный опрос измерительных каналов концентрации газа и влажности осуществляется по алгоритму, изображенному в табл.18. Модулирующий сигнал подается на газоизмерительный канал выносного сенсора №1, при этом загорается светодиод и остается включенным в течение 10 с. Этого времени достаточно для выхода светодиода на режим и для приема на выходе ФЭУ электрического сигнала, который соответствует имеющему место в данный момент оптическому пропусканию сенсорного элемента, т.е. концентрации газа и влажности совместно.

Далее запускается следующий канал – это канал измерения влажности. Данные с каналов газоизмерительного и влажностного поступают на ЭВМ, где производятся соответствующие вычисления по программам, учитывающим градуировки этих сенсорных элементов. Разностный сигнал подается на подсистему отображения информации, и на экране дисплея высвечивается номер сенсора, обозначение контролируемого газа и его концентрация в об.% или в мг/м<sup>3</sup>. Эта информация сохраняется на экране, пока не завершится опрос остальных сенсоров, т.е. информация меняется один раз в 10 минут, если число выносных сенсоров 32 (предел для данной системы), или чаще – раз в минуту – для изготовленного образца с 6 сенсорами.



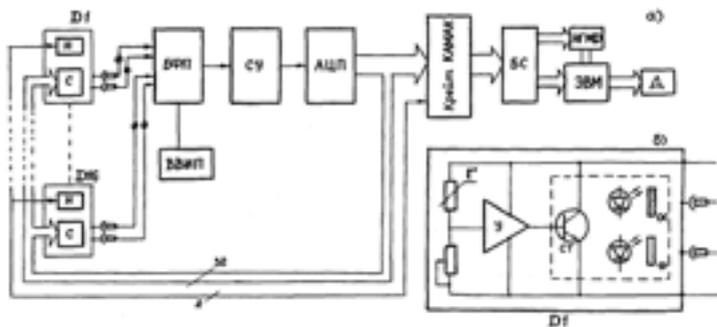


Рис.70. Структурные схемы автоматической системы газового анализа 15Ц38 – общая (а) и выносного датчика (б):

- Д1 – Д16 – выносные датчики;
- Н – нагреватель термостатированный;
- С – сенсор газовый;
- БФП – блок фотоприемника (на основе ФЭУ);
- ВВИП – высоковольтный источник питания;
- СУ – селективный усилитель;
- АЦП – аналогово-цифровой преобразователь;
- БС – блок согласования;
- ЭВМ – персональный компьютер;
- НЩЦ – накопитель на гибком магнитном диске;
- Д – дисплей;
- У – операционный усилитель;
- СТ – силовой транзистор (нагревательный элемент);
- ОС – оптический сенсор;
- Ф – согласованный фильтр в канал сравнения.

Говоря в общем, не имеется принципиальных ограничений для создания системы, обрабатывающей и отображающей информацию по всем выносным сенсорам одновременно. Современные компьютеры обладают для этого достаточным объемом памяти и быстродействием.

### § 6.2.2.3. Параметры и характеристики разработанных систем, их измерение, методы испытаний

Полученные параметры и характеристики разработанных автоматических систем представлены в табл.17. Из них наиболее подробно исследована, испытана и апробирована на практике система 15Ц38, поэтому приводимые в настоящем разделе данные относятся, главным образом, именно к ней.

Внешний вид системы 15Ц38 в целом и отдельно выносного сенсора показаны на рис.71 и 72.

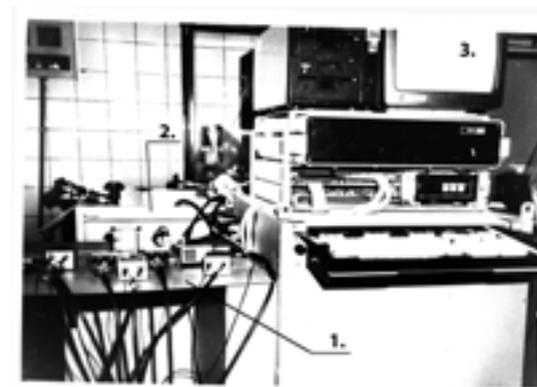


Рис.71. Внешний вид системы оперативного контроля состава атмосферы 15Ц38: 1 – набор выносных оптических сенсорных датчиков с волоконными и электрическими кабелями; 2 – пульт предварительной обработки сигнала; 3 – компьютерная система с дисплеем.



Рис.72. Выносной датчик системы оперативного контроля состава атмосферы 15Ц38.

Прежде всего, обращает на себя внимание компактность сенсора, что представляет собой серьезное эксплуатационное преимущество.

Согласно техническому заданию, система 15Ц38 предназначалась для непрерывного и периодического анализа состава атмосферы в обитаемых комплексах в автономном (с рециркуляцией воздуха) режиме. Для этого в помещениях на различных этажах комплекса предполагалось размещение сенсоров в рассчитанных контрольных точках, а информация с сенсоров

должна была собираться и анализироваться на едином пульте управления комплекса.

Такой комплекс на основе оптосенсоров был нами разработан, проведены метрологические, автономные и объектовые испытания, на него выпущена конструкторская и эксплуатационная документация. Разработаны также методические указания по поверке системы.

Параметры и характеристики, приведенные в табл.17, получены на основе этих испытаний.

В тексте данного раздела мы обсудим лишь специфические особенности разработанных методик испытания системы 15Ц38.

Поскольку система такого типа и уровня создана, по нашим данным, впервые, потребовался во многом новый подход к определению ее параметров и испытаниям.

Первое, чем отличалась разработанная методика измерения параметров от стандартной, это то, что внешним воздействиям подвергалась не вся система в целом, а только выносные сенсоры.

Второе. Результаты измерений и испытаний сенсоров, как это уже обсуждалось ранее, зависят от влажности анализируемого воздуха, поэтому в нашем случае применение осушенных поверочных газовых смесей (ПГС), как это делается обычно, совсем не оправдано: газовую смесь из баллона с ПГС необходимо увлажнять до определенного заданного уровня.

Разработанные методики поверки и испытаний учитывали названные особенности и включали в себя предусмотренные нормами схемы, приспособления и операции.

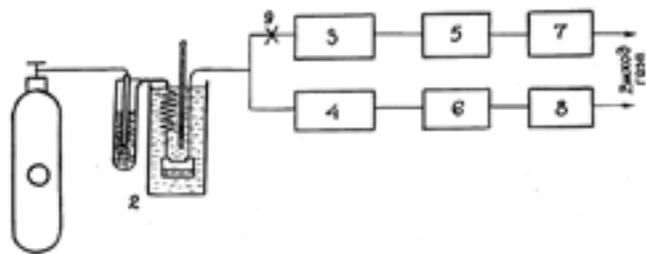


Рис.73. Схема газовая определения погрешностей измерения концентрации газа для системы 15Ц38.

- 1 – баллон с поверочной газовой смесью;
- 2 – контрольный увлажнитель газа;
- 3, 4 – расходомеры;
- 5, 6 – сенсоры измеряемого газа;
- 7, 8 – сенсоры влажности газа;
- 9 – зажим.

Перед измерениями и испытаниями с выносного сенсора (рис.73) снимался штатный кожух, и на его месте укреплялась технологическая камера примерно тех же размеров, снабженная оливками для подвода и отвода анализируемого газа.

Газовая схема определения основной и дополнительных погрешностей измерения по одному из каналов системы (каналу измерения углекислого газа, для примера) изображена на рис.73. Сначала в технологическую камеру поступает сухая ПГС необходимой концентрации из баллона, затем – смесь после прохождения увлажнителя с относительной влажностью 98%. Регулировкой соответствующих зажимов устанавливаются требуемые значения влажности смеси, проходящей над сенсорными элементами внутри камеры, и оценивают по показаниям на экране дисплея дополнительную погрешность от изменения относительной влажности на каждые 10%.

Дополнительную погрешность от влияния окружающей температуры определяли, помещая сенсоры в климатическую камеру. Использовалась климатическая камера модели 3101 фирмы "Feutron" (производство Германия), принадлежавшая лаборатории № 32 СКБ Аналитического приборостроения АН СССР (ОКБ АП НТО АН СССР).

Для создания требуемой влажности анализируемого газа использовалось увлажняющее устройство специальной конструкции (см. рис.74), позволяющее создавать и поддерживать влажность газового потока с высокой точностью. Увлажняемый поток сначала пропускать через водяной барботер, где насыщался парами воды. Барботер при этом находился при комнатной температуре. Затем газовый поток, насыщенный парами, пропускать через змеевик, погруженный в воду, температура которой была ниже, чем комнатная. Необходимая температура достигалась благодаря термостатированию воды, в которую добавлялось определенное количество льда. Давление насыщенных паров при низкой температуре оказывалось, соответственно, низкое, и смесь после прохождения по трубкам к сенсору нагревалась вновь до комнатной температуры, в то время как содержание паров воды оказывалось пониженным. Относительная влажность определялась как отношение давлений насыщенных паров воды при температурах термостата и комнатной:  $P_{терм}/P_{комн}^0$ . Температура воды в термостате поддерживалась с точностью  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Этот увлажнитель использовался также для градуировки влажностных каналов сенсоров.

На испытательной базе СКБ АП АН СССР были проведены метрологические испытания системы 15Ц38 с целью проверки диапазонов измерения, погрешностей измерения, инерционности, временной стабильности показаний, а также устойчивости сенсоров к внешним климатическим воздействиям и колебаниям напряжения питания.

Основная погрешность датчиков проверялась в нормальных условиях в соответствии с ГОСТ 8.395–80: температура  $+20\pm 5^\circ\text{C}$ ; относительная влажность  $65\pm 15\%$ ; давление  $100\pm 4$  кПа.

Все применявшиеся методики измерений аттестованы ВНИИ Метрологии им. Д.И.Менделеева. Метрологическое обеспечение гарантировало оценку метрологических характеристик с погрешностями, не превышающими в измеряемых диапазонах:  $\pm 0,3$  об.% для кислорода;  $\pm 0,1$  об.% для углекислого газа;  $\pm 4$  мг/м<sup>3</sup> для аммиака и угарного газа;  $\pm 3\%$  для относительной влажности..

В результате испытаний получены следующие значения основных абсолютных и приведенных к концу диапазона погрешностей измерения (в скобках):

- объемная доля углекислого газа  $\pm 0,09\%$  (4,5%);
- массовая концентрация угарного газа  $\pm 12$  мг/м<sup>3</sup> (12%);
- массовая концентрация паров аммиака  $\pm 6$  мг/м<sup>3</sup> (3%);
- объемная доля кислорода
- относительная влажность  $\pm 4,3\%$  (5,4%).

Дополнительные погрешности от влияния окружающей температуры и влажности воздуха не выходили за пределы 10%.

Была проверена также временная стабильность показаний системы 15Ц38 при длительной (500 ч) работе сенсоров в атмосфере, содержащей индицируемый газ в концентрации, соответствующей середине измеряемого диапазона. Наилучшую стабильность показали сенсоры паров аммиака (уходы в пределах – 5 %), самую низкую – сенсоры угарного газа – 20%.

Параметры и характеристики системы согласно табл.17 подтверждены данными указанной метрологической экспертизы системы и приведены в соответствующем официальном заключении ВНИИМ им. Д.И. Менделеева.

Помимо названных испытаний, на базе известного космического Института медико-биологических проблем были проведены автономные испытания системы 15Ц38, которые подтвердили, в целом, параметры технического задания (соответственно табл.17). Проведены также межведомственные испытания на объекте тоже известного оборонного Министерства среднего машиностроения в составе автономной системы жизнеобеспечения. От всех от них получено заключение о возможности и перспективности использования разработанного принципа дистанционной регистрации обработки и отображения сигнала мониторинга в объектах со значительно более широкой, чем до того зоной обслуживания и количеством контрольных точек газового анализа. Отмечены также слабые места и направления дальнейшей доработки системы, что, видимо, является неизбежным при создании и внедрении новой аппаратуры существенно более высокого уровня, чем достигнутый прежде.

### § 6.2.3. Области применения и перспективы систем данного типа

В настоящее время ни у кого не вызывает сомнения то положение, что ни один из известных или вновь разрабатываемых типов газоанализаторов не в состоянии служить универсальным средством измерения или контроля состава атмосферы.

Современные исследователи выделяют, в основном, три направления в газоаналитическом приборостроении [315–317]:

- создание и совершенствование приборов общего назначения на базе хроматографии, масс-спектрометрии, спектрофотометрии и т.д.;
- разработки специализированных измерителей концентрации, одного определенного компонента в конкретном объекте;
- построение многоцелевых приборных комплексов, основанных на блочно–модульном принципе, что позволяет получать разностороннюю информацию о составе и состоянии газовой среды в разнотипных объектах.

Разработанные нами портативные приборы (см. табл.17) относятся, очевидно, ко второй рубрике приведенной классификации, позволяя при необходимости проводить расширение номенклатуры индицируемых газов до трех и более, как это сделано в комплексе "Инспектор".

К настоящему времени в нашей стране и за рубежом потребителям предлагается достаточно широкий выбор датчиков индивидуальных газов, основанных на самых различных принципах действия, это главным образом электрохимические, полупроводниковые, термокаталитические и др. приборы. С их помощью могут решаться наиболее массовые задачи контроля за текущей концентрацией газа по отдельным компонентам.

В этом ряду представленные в настоящей работе оптические сенсоры занимают свое место, не уступая, а по отдельным параметрам и превосходя аналоги соответствующего класса. Преимущества наших сенсоров обнаруживаются прежде всего в более высокой селективности отклика, как уже достигнутой, так и потенциальной, а также в возможности расширения номенклатуры индицируемых газов, включая сюда, например, пары метанола, карбонила никеля и т.д. Серьезным и в ряде применений определяющим достоинством сенсоров является их полная взрывобезопасность.

При сравнительной оценке результатов наших разработок следует иметь в виду, что для выпускаемых в мире датчиков иных типов возможности дальнейшего совершенствования практически исчерпаны, в то время как в оптических сенсорах их потенциальные возможности, по существу, только еще должны быть реализованы на базе использования современных, более совершенных электронных и оптических компонентов.

Нужно особо отметить, что чувствительные элементы сенсоров не имеют, в принципе, ограничений по нижнему пределу обнаруживаемых изменений концентрации газа, лимитируют достижимые пороги обнаружения лишь средства последующей обработки снимаемого оптического сигнала. Более серьезную проблему представляет, напротив, верхний предел измеряемого диапазона. Причиной тому – проявление в отдельных случаях необратимых цветоизменений закрепленного индикатора при действии высоких концентраций газа, так называемое отравление чувствительного элемента.

Решение данной проблемы должно находиться конкретно для каждой индикаторной системы путем варьирования состава и концентрации закрепленного на поверхности индикатора, а также термостатирования чувствительного элемента при повышенной температуре.

Требует также внимания задача всемерного снижения постоянной времени отклика сенсора. Выше нами указывались возможные пути решения этой задачи – это, главным образом, снижение толщины пористого слоя и обеспечение эффективного теплоотвода.

Кроме сказанного выше, весьма многообещающим направлением дальнейшего развития сенсоров данного типа может стать их применение в разработках так называемых интеграторов, то есть приборов, регистрирующих не текущую концентрацию интересующего газа в атмосфере, а суммарную дозу, набранную сенсором к данному моменту времени. Это направление в практике контроля окружающей газовой среды интенсивно развивается в последние годы как у нас в стране, так и за рубежом.

Для подобного типа приборов оказываются пригодными как раз те индикаторные системы, что нами обычно отклонялись как не соответствующие критерию реверсивности. Круг же необратимых индикаторов, как показали наши исследования, значительно шире, чем обратимых. Поэтому потенциальные возможности наших сенсоров здесь еще требуют своей реализации.

Таким образом, пути развития разработок оптических сенсоров по этой группе приборов очевидны:

- расширение номенклатуры селективно и реверсивно детектируемых газов;
- повышение верхнего предела измерений;
- совершенствование применяемой элементной базы;
- расширение сферы применения оптических сенсоров, в частности, для разработок приборов накопленной дозы газа.

При всей важности и практической значимости решения только что названных задач более всего, однако, ценность развиваемого в

настоящей работе принципа видится в рамках третьего направления, а именно: построение универсальных блочно-модульных многоцелевых газоаналитических комплексов. Представляется вполне целесообразным применение оптических сенсоров в качестве первичных преобразователей в универсальной системе химического анализа. Существо этой системы состоит в определении и идентификации компонентов газовой смеси по совокупным данным, получаемым от ряда детекторов, каждый из которых либо неселективен, либо выдает ограниченную информацию о составе и параметрах смеси и ее компонентов. Последовательная компьютерная обработка сигналов от всех датчиков и нахождение соотношений сигналов позволяет получить полную характеристику смеси по всем компонентам газа [5, гл. 9.1].

Универсальную автоматическую систему предлагается строить на базе хроматографа "Цвет-600" и набора детекторов различных типов: пламенно-ионизационных, термокондуктометрических термохимических, полупроводниковых, диэлькометрических и проч.

Данная концепция представляется, в общем, весьма перспективной, она способна, по-видимому, стать базой для создания газоаналитической аппаратуры следующего поколения и обеспечить кардинальный прогресс в области газового анализа. Вместе с тем, не вызывает сомнений, что практическое построение подобной системы будет неизбежно осложнено необходимостью обеспечивать унификацию и согласование выходных сигналов от применяемых разнотипных датчиков. Для этого потребуются, видимо, разработка достаточно сложных интерфейсных блоков, которые, в свою очередь, будут вносить свои помехи в работу системы в целом.

Эффективность системы должна быть тем выше, чем обширнее ряд применяемых датчиков, однако интерфейсные блоки при этом должны усложняться в еще большей степени, снижая надежность и достоверность анализа. Помимо всего прочего, такая система не может не быть относительно громоздкой. Таким образом, на этом пути видятся весьма серьезные проблемы, и едва ли можно ожидать скорой реализации и внедрения подобной аппаратуры.

Независимо от рассмотренной только что концепции нами предложен здесь и реализован подобный же, но несколько иной принцип построения универсальной системы газового анализа: на основе ряда различных оптических сенсоров, чувствительных к тому или; иному компоненту газовой смеси. Принцип этот зарегистрирован как авторское свидетельство с приоритетом от июня 1987 г. [244].

Принцип основан на одной из особенностей спектрохимического поведения оптических чувствительных элементов, представленных в данной работе. А именно: спектральная реакция различных индикаторов,

закрепленных на поверхности пористого стекла, на один и тот же газ может быть существенно различной как по интенсивности, так и по знаку, как это имеет место, например, в случае фенолфталеина (полоса при 560 нм), тимолфталеина (600 нм) и бромкрезолового пурпурового (580 нм), чувствительных к аммиаку, ср. рис.26–28.

Предварительно снятые градуировочные функции каждого оптического сенсора по отношению к определяемому и сопутствующим газам вводятся в ЭВМ, затем компьютер параллельно обрабатывает полученные сигналы, решая систему линейных уравнений, представляющих собой аппроксимации градуировочных характеристик сенсоров. Очевидно, чем большее число сенсоров опрашивается, тем точнее результат анализа. Достоверность и надежность результатов резко повышаются при регистрации оптического сигнала не на одной, а на двух и более длинах волн.

Основное преимущество предлагаемой системы состоит в унификации оптического выхода сенсоров и электронной обработки сигнала. Эффективность приема и первичной обработки сигналов от многих сенсоров одним фотоприемником (ФЭУ) практически доказана на примере разработанной нами системы 15Ц38 (см. §6.2.2.3).

Таким образом, универсальные системы химического газового анализа следующего поколения могут быть построены, в принципе, на основе одних лишь описанных здесь оптических сенсоров, содержащих в качестве чувствительного элемента закрепленные индикаторные системы различного состава. В любом случае приборы на основе оптических сенсоров могут быть интегрированы в системы информации более высокого уровня непосредственно без интерфейсных блоков. Существенным достоинством чисто оптических сенсорных систем является компактность выносных датчиков и аппаратуры в целом. К эксплуатационным преимуществам следует отнести простоту обслуживания и замены отработавших чувствительных элементов. Проектирование и производство подобной системы потребуют, очевидно, вложения существенно меньших материальных и денежных средств, чем другие предлагаемые системы того же уровня.

При наличии организационных предпосылок подобная разработка могла бы быть предпринята уже в самое ближайшее время. Разумеется, здесь придется решить ряд технологических и конструкторских задач с целью оптимизации сенсорных блоков и системы в целом, однако надежную основу для этого, как представляется, дают представленные в данной монографии исследования.

В целом же развиваемое направление может быть, по нашему мнению, оценено как перспективное в плане совершенствования традиционных средств газового анализа, а также построения новых систем более высокого, чем достигнутый к настоящему времени, уровня.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

---

В ходе исследований и разработок, составляющих содержание части I настоящей монографии, получены результаты, которые позволили, в основном, достигнуть поставленных в работе целей и решить ряд взаимосвязанных проблем концептуального и прикладного характера.

Прежде всего, проанализированы теоретические предпосылки и обоснована принципиальная возможность создания спектрально–оптических сорбционных сенсоров принципиально нового типа, базирующихся на особенностях спектрохимического поведения ультрадисперсных (вплоть до молекулярных размеров) частиц цветных индикаторов.

Благодаря проведенным комплексным исследованиям с применением современных методик физического и физико–химического анализа материалов были прояснены некоторые существенные детали межмолекулярных взаимодействий частиц индикатора, закрепленных на поверхности пористой силикатной матрицы, с молекулами газа, сорбируемыми из окружающей среды. Особенность объекта исследования и основную проблему составляло здесь то, что по самому принципу действия сенсора на основе нанопористой матрицы поверхность его была покрыта сорбатом, в первую очередь, гидратным слоем. Проблему эту удалось, в общем, преодолеть и получить результаты, представляющие в ряде случаев самостоятельную научную ценность.

Однако наибольшее практическое значение для последующего применения в сенсорах имело выявление условий и формулировка критериев, в соответствии с которыми спектральные изменения в процессе упомянутых взаимодействий на поверхности приобретают реверсивный характер. В результате, регистрируемые изменения спектров в прямом и обратном направлениях происходят под действием одного лишь изменения концентрации индицируемого компонента газовой смеси без каких бы то ни было дополнительных операций по регенерации чувствительного элемента сенсора.

Помимо этого, найдены способы достижения высокой, а в некоторых случаях исключительной селективности спектрального отклика сорбционного сенсора на тот или иной газ.

Все вышесказанное позволило заложить основы технологии и конструирования нового типа газоанализаторов, оригинальность устройства которых подтверждена полученными авторскими свидетельствами и патентами.

Был разработан ряд спектрально–оптических газоаналитических приборов, начиная со сравнительно несложных сигнализаторов уровня

загазованности воздуха и кончая системами непрерывного автоматического контроля состава атмосферы по многим ее компонентам. Эти приборы и системы, будучи подвергнуты многосторонним испытаниям, показали высокие технические характеристики, превосходящие в отдельных случаях соответствующие характеристики отечественных и зарубежных аналогов. Вместе с тем, эти испытания позволили выявить пути дальнейшей оптимизации разработанных газоанализаторов.

В книге продемонстрировано, что сформировавшееся в ходе данной работы направление является весьма перспективным для газоаналитического приборостроения, оно могло бы послужить базисом для систем следующего поколения, в которых, однако, еще предстоит решить проблемы селективности и надежности как измерений по отдельным компонентам газа, так и интегральной оценки по группам компонентов.

По завершении массива исследований и разработок, составляющих предмет первой части настоящей монографии, проделана большая работа, имевшая целью представление полученных результатов специалистам в данной области в России и в мире. Прежде такая презентация по ряду причин была весьма ограниченной. Подготовлена и реализована серия публикаций на русском и английском языках, включая статьи и доклады на международных конференциях и конгрессах. В целом работа получила одобрение и широкое признание научной и инженерной общественности во всем мире.

В конце прилагаемого ниже списка литературы приведены наиболее важные последующие публикации автора и его коллег по тематике настоящей книги, содержащие не только материал прошлых лет, но и дальнейшее развитие концепций в этой области.

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

---

И кроме всего сказанного, хочу выразить глубокую признательность моим дорогим товарищам, сотрудниками и коллегам (главным образом, из нашего Университета ИТМО), принимавшим в той или иной мере участие в моих научных трудах. Почти все они были моими соавторами в многочисленных публикациях, без них эта работа не состоялась бы вообще. Низкий поклон всем им за это!

Сотрудничество наше продолжалось в течение не одного десятка лет, взаимно дополняли друг друга не только научные интересы – переплетались и человеческие наши судьбы, возникали симпатии, а порой и соперничество, дружба и соревнование, совместные проекты и поездки по России и за рубеж,

кризисы и подъемы нашего замечательного Университета, с коим оказалась связанным мое становление как специалиста, преподавателя, литератора и, вообще, как творческой личности.

Спасибо руководителям нашего Университета и его подразделений за содействие в организации работы в данном направлении в России и в осуществлении моей миссии за ее рубежами.

И еще. В самой высшей степени я благодарен Китаю и, конкретно, сотрудникам Центра анализа и измерений Харбинского политехнического института (Harbin Institute of Technology) за предоставленную мне уникальную возможность на сломе исторического времени моей Родины продолжать работать в науке на самом совершенном по тем временам оборудовании, так что полученные тогда результаты не потеряли своего значения и до сегодня.

Впрочем, впечатления о пребывании в Китае оформлены в виде серии очерков “Полоса отчуждения” в моей книжке «Художества, Дороги, Братия» (см. отдельный список литературных публикаций автора).

Благодарен я и Центру сенсорных систем (ZESS) Университета г. Зиген (ФРГ) за любезную помощь в дальнейшем развитии экспериментальных исследований и международной презентации полученных нашей группой результатов.

## **ЛИТЕРАТУРА**

---

1. Другов Ю. С., Беликов А. Б., Дьяков Г. А., Тульчинский В. М. Методы анализа загрязнений воздуха. М.: Химия, 1984. 383 с.
2. Исидоров В. А., Зенкевич И. Г. Хромато-масс-спектрометрическое определение следов органических веществ в атмосфере. Л.: Химия, 1982. 272 с.
3. Муравьева С.И., Казнина Н.И., Прохорова Е.К. Справочник по контролю вредных веществ в воздухе. М.: Химия, 1988. 320 с.
4. Немец В.М., Петров А.А., Соловьев А.А. Спектральный анализ неорганических газов. Л.: Химия, 1988. 240 с.
5. Методы анализа неорганических газов./ Под ред. Немец В.М. СПб.: Химия, 1993. 560 с.
6. Колесник М.И., Жуков В.И., Буковский М.И. Методы определения вредных веществ в воздухе индикаторными трубками (Обзорная информация). М.: НИИТЭХИМ. Сер. Техника безопасн. 1983. 47 с.
7. Бишоп Э. (ред.). Индикаторы. М.: Мир, 1976. Т.1. 496 с.

8. Boyle R. *Experimental History of Colours*. London: 1664. *The Works of the Honourable Robert Boyle*, Vol.,II. London, 1774.
9. Harvey E. *A History of Luminescence*, Philadelphia, 1957.
10. Ребиндер П.А., Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избр. труды. М.: Наука, 1979. 381 с.
11. Урьев Н.Б., Высококонцентрированные дисперсные системы. М.: Химия, 1980, 319 с.
12. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984, 224 с.
13. *Physics of Finely Devided Matter*. N.Y.: Springer-Verlag, 1985. 301 p.
14. Физико-химия ультрадисперсных систем./ Под ред. Тананаева И.В. Л.: Наука, 1987. 256 с.
15. *Characterisation of Powder Surfaces*./ Parfitt G.D., Sing K.S.W. (eds.). L.: Academic Press, 1976. 464 p.
16. Lowell S. *Introduction to Powder Surface Area*. N.Y.: Wiley, 1979. 199 p.
17. Barby D. Silicas. In: *Characterisation of Powder Surfaces*./ Parfitt G.D., Sing K.S.W. (eds.). N.Y.: Academic Press, 1976. 464 p. (P. 353–427).
18. Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы. М.: Мир, 1993. 172 с.
19. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1989. 463 с.
20. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. М: Наука, 1986. 367 с.
21. *Catalysis Science and Technology*./ Anderson J.R., Boudart M. (eds.), V. 7. Berlin, etc.: Springer-Verlag, 1985. 424 p.
22. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металл-лические среды. М.: Атомиздат, 1977. 264 с.
23. Proc. of Intern. Conf. on Powder Technology./ Iinoya K.(edL). N.Y., L.: Hemisphere Publ, Co., 1994.
24. Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. Т.1, Т.2. 1127 с.
25. Власов А.Г., Флоринская В.А., Морозов В.Н. и др. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов. Л.: Химия. 1972. 352 с.
26. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. М.: Наука, 1972, 459 с.
27. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 359 с.
28. Давыдов А.А. Инфракрасная спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука (СО), 1984. 245 с.
29. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев: Наукова думка, 1991. 260 с.
30. Dunken H. H. Glass Surface. In: *Treatise on Mat. Sci. and Techn.* V. 22. Glass III. N.Y.: Wiley, 1982. P. 428–451.
31. Hair M. L. *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*. N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1967. 315 p.
32. Литтл Л., Киселев А.В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 514 с.
33. *Vibrational Spectroscopy of Adsorbed Species*./ Bell A.T., Hair M. L. (eds.). Wash. D.C.: Amer. Ceram. Soc. Publ. , 1980.
34. Физика поверхности. Колебательная спектроскопия адсорбатов./ Под ред. Уиллиса Р. М.: Мир, 1984. 246 с.
35. *Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surface*./ Yates J.T., Madey T. (eds.). In: *Methods of Surface Characterization*. V.I. N.Y.: Plenum Press, 1987. 470 p.
36. Angell C.L, FTIR Method for Study of Catalysators. In: *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*./ Ferraro J.H., Basile L.J. (eds.). N.Y.: Academic Press, 1982. 272 p.
37. Стенсел Дж. Спектроскопия комбинационного рассеяния в катализе. М.: Мир, 1994. 253 с.
38. Чуйко А.А. , Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. Киев: Наукова думка, 1990. 310 с.
39. Чуйко А.А.// Теор. exper. химия. 1987. Т.23, № 5. С. 597–619.
40. Dunken H. H. *Physikalische Chemie der Glasoberfläche*. Leipzig: Verlag für Grundstoffindustrie, 1981. 425 S.
41. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М, : Химия, 1975. 384 с.
42. Ernsberger F.M. Properties of Glass Surface. In: Huggins R.A. (ed.). *Annu. Rev. Mat. Sci.* 1972, V. 2. P. 529–572.
43. Крейдок С., Хинчклиф А. Матричная изоляция. М.: Мир, 1978. 173 с.
44. Andrews L., Moskovits M. Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species. Amsterdam: Elsevier Sci. Publ., 1989. 430 p.
45. Бриллиант О.А., Лебединская Э.Л. и др. Окрашивание и декорирование полимерных материалов. Киев: Техніка, 1973. 104 с.
46. Doremus R.H. *Glass Science*. N.Y.: Wiley, 1973. 349 p.
47. Vogel W. *Chemistry of Glass*. Columbus (Ohio): Amer. Ceram. Soc. Publ., 1985. 326 p.
48. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. М.: Мир, 1988. Т.1. 555 с. Т.2. 334 с.
49. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение./ Под ред. Варшала Б.Г. Л.: Наука, 1991. 276 с.
50. Wakeling P.R. What is Vycor Glass ?// *Appl. Opt.* 1979. V.18, № 19. P. 3208–3210.
51. Elmer T.N., Nordberg M.E., Carrier G.B., Korda E.J.// *Journ. Amer. Ceram. Soc.* 1970. V.53, № 4. P. 171–175.
52. Молчанова О.С.// Стекло и керамика. 1957. Т.14. № 5. С. 5–7.

53. Молчанова О.С. Натриевоборосиликатные и пористые стекла. М.: Оборонгиз, 1961. 162 с.
54. Kühne K./ Ztschr. f. Phys. Chemie. 1955. В. 204. S. 20–24.
55. Skatula W., Vogel W., Wessel H. // Silikattechnik. 1958. № 2. S. 51–62., № 7. S. 323.
56. Жданов С.П., Порай-Кошиц Е. А. Левин Д.И.// Изв. АН СССР. Сер. химич. 1955. № 2. С. 1–4.
57. Жданов С.П. Строение пористых стекол и структурные превращения в натриевоборосиликатных стеклах. Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. докт. хим. наук. Л.: ИКС, 1959. 39 с.
58. Комаров В.С. Адсорбенты и их свойства. Минск: Наука и техника, 1977. 348 с.
59. Holland L. The Properties of Glass Surface. L.: Chapman and Hall, 1964. 546 p.
60. Hair N.L., Chapman I.D. // Journ. Amer. Ceram Soc. 1966. V.49, № 12. P. 651–654.
61. Low H.J.D., Ramasubramanian N.// Journ. Phys. Chem. 1967. V.71, № 3. P. 730–737. № 9. 3077–3080.
62. Жданов С.П. Генезис губчатых структур в пористых стеклах и возможность регулирования их параметров. В сб.: Адсорбция и пористость. Труды IV Всесоюзн. конф. по теор. вопр. адсорбции. М.: Наука, 1976. С. 21–26.
63. Дубинин М. М. В сб.: Адсорбция и пористость. Труды V Всесоюзн. конф. по теор. вопр. адсорбции. М.: Наука, 1983. С.
64. Unger K.K, Porous Silica. Its Properties and Use as Support in Column Chromatography. Amsterdam: Elsevier, 1984. 427 p.
65. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
66. Хейфиц Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 319 с.
67. Земский В.И., Либов С.В., Мешковский И.К., Сечкарев А.В.// Журн. прикл. спектр. 1984. Т.41, № .С. 980–984.
68. Теренин А.Н. Избранные труды. Т.3. Л.: Наука, 1975. 439 с.
69. Basila M.L. , Katner T.R.// Journ. Phys. Chem. 1967. V.71, № 3. P. 467–472.
70. Sant N.VL, Little L.H. // Canad. Journ. Chem. 1968. V.46, № 8. P. 1373–1378.
71. Чуйко А.А.// Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 10, С. 2393–2406.
72. Давыдов А.А., Бобров Н.Н., Лохов Ю.А. Особенности взаимодействия ионов меди и никеля в цеолитах типа V с молекулами СО и NO по данным ИК спектроскопии (препринт). Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1976. 28 с.
73. Нанесенные металлические катализаторы: превращения углеводородов./ Под ред. Борескова Г.К. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1978. 4.1. 4.2.
74. Macedo P.B., Litovits T.A. Method of precipitation of dopant in a porous silicate glass. – Патент США № 4110096, опубл. 29.08.78.
75. Мешковский И.К., Новиков А.Ф.// Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53, № 12. С. 2669–2673.
76. Yermakov Yu.I., Kuznetsov B.N., Zacharov V.B. Catalysis by Supported Complexes. Amsterdam: Elsevier, 1981. 371 p.
77. Земский В.И., Мешковский И.К., Сечкарев А.В. Спектрально-люминесцентные характеристики органических молекул в мелкопористой неорганической матрице. В сб.: Тезисы докл. Всесоюзн. совещ. по люминесценции, посвящ. 90-летию со дня рожд. акад. С.И.Вавилова. Л.: Изд. ГОИ, 1981. С. 290–296.
78. Земский В. И., Мешковский И.К., Сечкарев А.В.// Докл. АН СССР. Сер. физич. 1982. Т.267, № 6. С. 1357–1360.
79. Мешковский И.К. Композиционные оптические материалы на основе пористых матриц. Монография. – СПб., 1998, 182 с.
80. Мешковский И.К., Новиков А.Ф., Шавкунова В.А.// Журн. анал. химии. 1985. Т.43, № 7. С. 1658–1663.
81. Clark J.H., Duke C.V.A., Brown S.J., Miller J.M. // Spectrochimica Acta. 1986. V. 42A, № 7. P. 811–814.
82. Duke C.V.A., Miller J.M., Clark J.H., Kybett A.F.// Spectrochimica Acta. 1988. V. 44A, № . P.
83. Nealy T.W., James R.O., Cooper R.// Advances in Chem. Ser. 1968. V. 79. P. 62–73.
84. Дульнев Г. Н., Земский В.И., Крынецкий Б.Б., Мешковский И.К., Прохоров А. М., Стельмах О.М.// Изв. АН СССР. Сер. физич. 1979. Т.43, № 2. С. 237–233.
85. Роскова Г.П., Цехомская Т.С., Баханов В.А.// Физ. и хим. стекла. 1989. Т.15, № 6. С. 874–880.
86. Роскова Г.П., Морозова Э.М., Баханов В.А.//Физ. и хим. стекла. 1991. Т.17, № 4. С. 623–630.
87. Альтшуллер Г.Б., Баханов В.А., Дульнева Е.Г., Мазурин О.В., Роскова Г.П., Цехомская Т.С.// Физ. и хим. стекла. 1988. Т. 14, № 6. С. 932–934.
88. Антропова Т.В., Дроздова И.А., Крылова Н.Л.// Физ. и хим. стекла. 1992. Т.18, № 1. С. 149–156.
89. Мазурин О.В., Антропова Т.В.// Физ. и хим. стекла. 1988. Т.14, № 2. С. 266–269.
90. Антропова Т.В., Шахматкин Б.А., Полякова И.Г.// Физ. и хим. стекла. 1988. Т.14, № 3. С. 453–462.

91. Svatovskaya L.G., Venzel B.I. Kinetics of porous glass dissolution in the alkaline solutions. In: Proc. XVI Intern. Congress on Glass. V.4. Madrid, 1992. P. 291–296.
92. Антропова Т.В. Автореферат дисс. на соиск. уч. степени доктора химических наук. ИХС РАН, 2005.
93. Алиев Ф.М., Замойская Л.В., Зарубин В.В., Згонник В.Н. и др.// Высокомолекулярные соединения. 1987. Т.29, № 5. С. 323–324.
94. Новиков А.Ф. Спектрохимическое поведение цветных индикаторов газовой среды, закрепленных на поверхности ультрамикропористой матрицы. В сб.: Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Вып. 6./ Под ред. Бахшиева Н.Г., СПб.: Изд. СПбГУ, 1995. С. 123–141.
95. Macedo P.B., Barkatt Aa., Feng X., Finger S.M. et al./ SPIE. 1988. V.9S6. Fiber Optic Smart Structures and Skins. P. 200–205.
96. Shahriary M.R., Sigel G.H., Zhou Q, Porous Fiber Optics for a High Sensitivity Humidity Sensors. In: Proc. Int. Conf. "OFS 88". 1988. P 373–381.
97. Заготовки для выщелачивания из стекла ДВ-1. Технические условия ОСТ 3-1899-81. 9 с.
98. Пластины пористые из стекла ДВ-1. Типовой технологический процесс изготовления. ОСТ 3-5692-84. 19 с.
99. Справочник химика. Т.2. Основные свойства неорганических и органических соединений. Л.: Химия, 1971. 1168 с.
100. Мешковский И.К., Попков О.С.// Журн. прикл. химии. 1980. Т.53, № 4. С. 957–959.
101. Small Angle X-ray Scattering./ Glatter O., Kratky O. (eds.). N.Y.: Academic Press. 1982. 281 p.
102. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 278 с.
103. Алиев Ф.М., Поживилко Л.С.// Физ. тверд. тела. 1988. Т.30, № 8. С. 2343–2348.
104. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. М.: Физматгиз, 1961. 604 с.
105. Description and Instruction Manual to X-Ray Diffractometer D/MAX-RB. Rigaku Corp. (Japan). 1989.  
Instruction Manual for Qualitative Analysis Program of D/MAX System. Manual № ME 201 RC. Higaku Corp. 1984.
106. Powder Diffraction File. Inorganic Phases. Compiled by the Joint Committee of Powder Diffraction Standards. Oxford, London, N.Y. etc.: International Center of Diffraction Data, 1975–1980.
107. Нахмансон М. С., Фекличев В.Г. Диагностика состава материалов рентгенодифракционными методами. Л.: Машиностроение, 1990. 357 с.
108. Ruland W.// Acta cryst. 1961. V. 14. P. 1180–1188.
109. Благовещенский В.В., Янкович В.Н., Еременко А.М., Чуйко А.А.// Журн. физ. химии. 1987. Т. 7, № 11. С. 29–90.
110. 5DXB FT-IR Spectrometer. Specifications, Technical Description and Instruction Manual. Madison: Nicolet Analytical Instruments. 1985.
111. Михайлов В.Е., Новиков А.Ф. Исследование оптических спектров поглощения молекул индикаторов, адсорбированных на поверхности пористого стекла./ Тезисы докл. Всесоюзн. конф. "Теоретическая и прикладная оптика". Л.: Изд. ГОИ им. С.И.Вавилова, 1989. С.
112. Новиков А.Ф., Никанорова Л.А.// Журн. прикл. спектр. 1989. Т.51, № 2. С. 257–251.
113. Новиков А.Ф.// Физ. и хим. стекла. 1995. Т.21, № 1. С. 281–286.
114. Novikov A. F. // Glass Phys.and Chem. 1995. V.21, № 1. P.58–63.
115. Новиков А.Ф.// Журн. прикл. спектр. 1992. Т.57, № 3-4. С. 234–238.
116. Борисов С.Ф., Балахонов Н.Ф., Губанов В.А. Взаимодействие газов с поверхностью твердых тел. М.: Наука, 1988. 200 с.
117. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972. 326 с.
118. Рудобашта С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия, 1980. 248 с.
119. Рудобашта С.П., Карташов Э.М. Диффузия в химико-технологических процессах. М.: Химия, 1993. 209 с.
120. Новиков А.Ф., Уткин А.Б.// Инж.-физич. журн. 1992. Т.63, № 2. С. 242–247.
121. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. Л.: Химия, 1972. 400 с.
122. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 456 с.
123. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984. 592 с.
124. Lewis G.N.// Journ. Franklin Inst. 1933. V. 226. P. 293–303.
125. Дэй К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1976. С.359–365.
126. Hard and Soft Acids and Bases./ Pearson R.G. (ed.). Stroudburg (Pa): Dowden, Hutchinson and Ross. (Benchmark Papers in Inorganic Chemistry./ Sisler H.H. (ed.)), 1973. 480 p.
127. Свердлова О.В. Электронная спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1985, 248 с.
128. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967. 616 с. (С. 313–318).

129. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. 1974. Л.: Изд. ЛГУ, 183 с.
130. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986. 496 с.
131. Körbl J., Přibil R. // Coll. Czech. Chem. Comms. 1957. V.22. P. 1122–1133.
132. Solomon M.E. // Annu. Appl. Biol. 1945. V.32. P. 75–85.
133. Jones C.E., Klier K. Optical and Spectroscopic Methods for the Study of Surfaces. In: Huggins R.A. (ed.). Annu. Rev. of Mats. Sei. 1972. V.2. P. 17–20.
134. Силикагель-индикатор. ГОСТ 8984-75. Введен 01.07.76 г.
135. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8 Auflage. Systeme № 58. Teil A. Ergänzungsband. Kobalt. Weinheim/Bergstrasse: Verlag Chemie, GmbH, 1932. 502 p.
136. Nichols D. Complexes of First-Row Transition Elements. L.: Pergamon Press, 1975. p.
137. Nichols D. Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel. Oxford: Pergamon Press, 1975. p.
138. Перельман Ф.М., Зворыкин Ф.Я. Кобальт и никель. М.: Наука, 1975. 221 с.
139. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия. 1968. 471 с.
140. Mizuno et al. // Journ. Phys. Soc. Japan. 1959. V.14. P. 383–387. // 1960. V.15. P. 1412–1416.
141. Saffar Z.M.// Journ. Phys. Soc. Japan. 1962. V.17. P. 1334–1339.
142. Ferguson J., Wood T.E. // Inorg. Chem. 1975. V.14. P. 184–192.
143. Коттон Р., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Т.3. М.: Мир, 1969. 557 с.
144. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т.3. М.: Мир, 1988. 564 с.
145. Драго Р. Физические методы в химии. Т.2. М.: Мир, 1981. 456 с.
146. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. 4.2. М.: Мир, 1987. 445 с.
147. Саккони Л.// Успехи химии. 1969. Т.39. С. 2134–2138.
148. Челидзе Т.Л., Дервянко А.И., Куриленко Э.Д. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. Киев: Наукова думка. 1977. 231 с.
149. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.-Л.: Гос. изд. техн.-теор. лит., 1952. 583 с.
150. Бокий Г.В., Порай-Кошиц М.А. Рентгеноструктурный анализ. М.: Наука, 1964. 311 с.
151. Klug H.P., Alexander R.F. X-Ray Procedures. N.Y.: Prentice Hall, 1954. 272 с.
152. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М.: Мир, 1972. 384 с.
153. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. М.: Изд. ЛГУ, 1976. 232 с.
154. Callezot P. X-Ray Techniques in Catalysis. In: Catalysis. Science and Technology. V.7./ Anderson J.R., Boudard M. (eds.). Berlin etc.: Springer-Verlag, 1985. Ch.4.
155. Opcosky L. Effect of the Mechanical Treatment on the Structure and Physico-Chemical Properties of Chrysotile Asbestos. In: Proc. Symp. Powder Techn./ Iinoya K., Beddow J. K. (eds.). Kyoto (Japan), 1981.
156. Callesot P., Bergeret G. Metal Microstructure in Zeolites. In: Stud. Sei. Catal. 12./ Jacobs P.A., Jaeger N.I., Jim P. Schults-Ekloff G. (eds.). Amsterdam: Elsevier, 1982. P. 167–192.
157. Gerold V., Kistorz G.// Journ. Appl. Cryst. 1978. V.U. P. 376–404.
158. Gerold V., Kistorz G.// Journ. Appl. Cryst. 1978. V.U. P. 376–404.
159. Goodisman J., Brumberger H., Cupelo R. // Journ. Appl. Cryst. 1981. V. 14, № 5. P. 305–308.
160. Coppa N., Goodisman J.// ibid. P. 309-314.
161. Hermann H.// Studia Biophysica. 1983. V.98, № 1. P. 41–46.
162. Kranold R., Heyer W., Walter G.// ibid. P 53–60.
163. Mandelbrot B, The Fractal Geometry of Nature. N.Y.: W. H. Freeman and Co., 1983. 502 p.
164. Proc. Symp. on Fractal Aspects of Materials: Metal and Catalyst Surfaces, Powders and Aggregates./ Mandelbrot B., Pasoja D.F. (eds.). Mass. (USA), 1984. 384 p.
165. Proc. 6th Int. Symp. Fractals in Physics./ Petronero L., Tossatti E. (eds.). Triest (Italy), 1986. 676 p.
166. Peitgen H.O., Saupe D. The Science of Fractal Images. N.Y. etc.: Springer-Verlag, 1988. 452 p.
167. The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry: Surfaces, Colloids, Polymers./ Avnir D. (ed.). Chichester etc.: Wiley, 1989. 408 p.
168. Peitgen H.O. Fraktale: Gezahmtes Chaos. München: Siemens Publ., 1990. 258 S.
169. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 254 с.
170. Peitgen H.O., Jurgens H., Saupe D. Chaos and Fractals: New Frontiers of Science. N.Y.: Springer-Verlag, 1992. 320 p.
171. Applications of Fractals and Chaos: The Shapes of Things. / Crilly A.J., Earnshan R.A., Jones H. (eds.). Berlin etc.: Springer-Verlag, 1993. 317 p.
172. Dozier W.D., Drake J.M.// Phys. Rev. Lett. 1986. V.56, № 2. P. 197–202.
173. Сечкарев А.В., Земский В.И., Бегер В.Н., Колесников Ю.Л.// Журн. физич. химии. 1992. Т.66, № 2. С. 329–334.

174. Сечкарев А.В., Бегер В.Н., Фадеев Ю.А.// там же. С. 356–360.
175. Yellin N., Ben-Dor L., Zellinger N.// Journ. Mat. Sci. 1986. V.21. P. 2648–2650.
176. Новиков А.Ф., Орлов К.А. и др. // Журнал физич. химии, 1992, Т.66, №9, С. 2532–2536.
177. Novikov A.F. //Optica Applicata, 2005. Vol. XXXV, No.4. Pp. 702-708.
178. Шульц М.М., Белюстин А.А., Могилев Б.А.// Докл. АН СССР. Сер. химич. 1978. Т.241, № 1. С. 155-158.
179. Мешковский И.К., Михайлов В.Е., Новиков А.Ф.//Журн. прикл. спектр. 1991. Т.54, № 2. С. 307–309.
180. Лэнгфорд К., Грей Г. Процессы замещения лигандов. М.: Мир, 1969. 159 с.
181. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. Изучение комплексов металлов в растворе. М.: Мир. 1971. 592 с.
182. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973. 1056 с.
183. Тоуб М. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1975. 275 с
184. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1985. 455 с. (Гл. 9).
185. Новиков А.Ф., Шалковский И.Г. и др.// Журн. прикл. спектр. 1993. Т.59, № 3-4. С. 261–267.
186. Bellamy L.J. The Infrared Spectra of Complex Molecules. L., N. Y.: Chapman and Hall, 1980. 299 p.
187. Socrates G. Infrared Characteristic Group Frequencies. N.Y.: Wiley. 1980. 344 p.
188. Nyquist R.A., Kagel R.O. Infrared Spectra of Inorganic Compounds. N.Y.: Academic Press, 1971. 268 p.
189. Кукушкин Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений. Л.: Химия, 1987. 288 с.
190. Спицын В.И., Федосеев И.В. Карбонильные комплексы платиновых металлов. М.: Наука, 1980. 200 с.
191. Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия и платины. М.: Мир. 1978. 366 с.
192. Chini P. Inorganic Chemistry. Metal Carbonyl Chemistry. N.Y. etc.: Springer-Verlag, 1977. 288 p.
193. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Systeme № 65. Palladium. 2. Berlin: Verlag Chemie, 1942. 435 S.
194. Перегуд У.А., Быховская М.С., Гернет Е.В. Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. М.: Химия, 1972. 142 с.
195. Новиков А.Ф., Курбанова Л.В.// Журн. аналит. химии. 1987. Т.42, № 7. С. 1258–1263.
196. Новиков А.Ф., Курбанова Л.В.// Журн. прикл. спектр. 1990. Т.53, № 3. С 406–410.
197. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. 8th ed. Supplement Volume, B 2. Palladium Compounds. Berlin, N.Y.: Springer-Verlag, 1989. P. 83–84.
198. Rush R.M., Martin D.S., Jr., Le Grand R.G.// Inorg. Chem. 1975. V.14, № 10. P. 2543–2550.
199. Elding L.I., Olsson L.F.// Journ. Phys. Chem. 1978. V.82, № 1. F. 69–74.
200. Андронов Е.А., Кукушкин Ю.Н.// Журн. прикл. химии. 1968. Т.41, № 11. С. 2381–2385.
201. Андронов Е.А., Кукушкин Ю.Н., Чураков В.Г.// Журн. неорг. химии. 1971. Т.16, № 8. С. 2314–2317.
202. Успехи химии координационных соединений. Киев: Наукова думка, 1975. 390 с.
203. Кроль И.А., Агре В.М., Трунов В.К., Морозова Е.Г., Горовой Г.Г.// Журн. неорг. химии. 1988. Т.33, № 1. С.
204. Кендлин Дж., Тейлор К., Томпсон Д. Реакции координационных соединений переходных металлов. М.: Мир, 1970. 483 с.
205. Мешковский И.К., Новиков А.Ф., Шавкунова В.А. Индикаторный элемент, чувствительный к аммиаку. Авт. свид. СССР № 1 171 709, G01N, 31/22. Приор. 23.11.83 г, зарегистр. 08.04.85 г. Б.И. 1985. № 29. С. 149.
206. Дульнев Г.Н., Мешковский И.К., Новиков А.Ф. и др. Оптический газоанализатор. Авт. свид. СССР № 1 200 665, G01N, 31/22. Приор. 05.03.84 г, зарегистр. 22.08.85 г, Б.И. 1988. № 2. С. 263.
207. Вредные химические вещества: Неорганические соединения элементов V-VIII групп. Справочник. / Под ред. Филова В.А. Л.: Химия. 1989. 592 с.
208. Вредные химические вещества: Неорганические соединения элементов I-IV групп. Справочник./ Под. ред. Филова В.А. Л.: Химия. 1988. 512 с.
209. Ишанин Г.Г. Приемники излучения оптических и оптико-электронных приборов. Л.: Машиностроение. 1986. 175 с.
210. Новиков А.Ф., Мешковский И.К.// Оптический журнал. 1995. № 8. С.87-43.
211. Волков Д.М., Новиков А.Ф., Уткин А.Б. Оптоэлектронный узел оптического газоанализатора. Авт. свид. СССР. № 1 821 697, G01N, 21/78, 21/61. Приор. 11.10.90 г, зарегистр. 12.10.93 г. Б.И. 1993. №22, с.96.
212. Абрамович Э.С., Мешковский И.К., Михайлов В.Е., Новиков А.Ф., Севбо С.Д.// Журн. прикл. спектр. 1993. Т.58, № 5-6. С. 565–566.
213. Абрамович Э.С., Мешковский И.К., Михайлов В.Е., Новиков А.Ф. Способ изготовления индикаторного элемента, чувствительного к парам полярных растворителей. Авт. свид. СССР № 1 797 335. А I. G01N, 21/78. Приор. 11.11.90 г, зарегистр. 12.10.92 г. Б.И. 1993. № 7.

214. Таланчук П.М., Голубков С.П., Маслов В.П. и др. Сенсоры в контрольно-измерительной технике. Киев.: Техника, 1991. 175 с.
215. Janata J.// Anal. Chem. 1991. V.63, № 12. P. 270R–281R.
216. Janata J.// Anal. Chem. 1990. V.62, № 12. P. 33R–44R.
217. Волоконная оптика и приборостроение./ Под ред. Бутусова М. М. Л.: Машиностроение. 1987. 328 с.
218. Optical Fiber Sensors. Systems and Applications./ Culshaw B., Dakin J. (eds.). Boston, London: Artech House. V. 1. 1988. 520 p.
219. Волоконно-оптические датчики./ Под ред. Окося Т. Л.: Энергоатомиздат, 1991. 256 с.
220. Alabbas S.H, Ashworth D.C., Narayanaswamy R.// SPIE. 1989. V.1172. P. 251–257.
221. Narayanaswamy R., Sevilla F. III.// Journ. Phys. E: Sci. Instrum, 1988. V.21. P. 10–17.
222. Arnold M.A.// Talanta. 1988. V.35, № 2. P. V–VI.
223. Zhou Q., Sigel G.H., Jr. // SPIE. 1989. V.1172 p. 157–161.
224. Russel A., Fletcher K.S. // Anal. Chim. Acta. 1985. V.170. P. 209–216.
225. Dakin J.P.// SPIE. 1988. V.1011. F. 173–178.
226. Исследование методов создания световодных датчиков для анализа состава газовых смесей. Отчет о НИР (по договору ЛИТМО с НПО "Аналитприбор") Новиков А.Ф. (научн. рук.). Киев-Ленинград. 1990. 30 с.
227. Novikov A.F.// Proc. SPIE, 2011. Int. Conf. ICONO/LAT, Kazan, Russia – 2010...
228. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 183 с.
229. Коллеров Д.К. Метрологические основы газоаналитических измерений. М.: Изд. Комитета стандартов, мер и измерительных приборов СССР. 1967. 395 с.
230. Корнеева Т.В. Толковый словарь по метрологии, измерительной технике и управлению качеством. Основные термины. М.: Русский язык, 1990. 464 с.
231. Мешковский И. К., Михайлов В.Е., Новиков А.Ф. Оптический датчик контроля газовой среды./ Тезисы докл. Всесоюзн. семинара "Микроэлектронные датчики". Ульяновск, 1988. С. 160.
232. Горохов В.П., Мешковский И.К., Михайлов В.Е., Новиков А.Ф. Портативный фотоколориметрический датчик углекислого газа./ Тезисы докл. Всесоюзн. семинара "Сенсор-89". Ужгород, 1989. С. 117.
233. Иванов В.И., Аксенов А.И., Юшин А.М. Полупроводниковые оптоэлектронные приборы. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1988. 448 с.
234. Арсенид галлия в микроэлектронике./ Айнспрук Н., Уиссмен У. (ред.). М.: Мир, 1988. 555 с.
235. Стекло оптическое цветное. ГОСТ 9411-75. М.: Госстандарт, 1980. 50 с.
236. Vaña J. Gas and Liquid Analysers. Amsterdam: Elsevier, 1982. 634 p.
237. Sensors and Analyzer Handbook./ Norton H.N. (ed.). N.Y.: Prentice Hall, 1982.421p.
238. Ильиных С.А., Мешковский И.К., Михайлов В.Е., Новиков А.Ф.// Приб. техн. эксперим. 1988. № 5. С. 239.
239. Дейнека Г.Б., Мешковский И.К., Михайлов В.Е., Новиков А. Ф. Волоконно-оптическая система контроля газовой среды./ Тезисы докл. Всесоюзн. конф. "Измерительные информационные системы. ИИС-89". М. 1989. 4.1. С. 101.
240. Мешковский И.К., Михайлов В.Е., Новиков А.Ф. Газоанализаторы на основе сорбционных фотоколориметрических индикаторов./ Тезисы докл. Всесоюзн. конф. "Современное состояние аналитического приборостроения в области анализа газовых сред и радиоспектроскопии". Смоленск. 1991. С. 151–152.
241. Система 15Ц38. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. 15Ц2.702.001 ИЭ. 18 с.
242. Система 15Ц38. Технические условия 15Ц2.702.001 ТУ. 1990. 20 с.
243. Кабели кварцевые световодные СМ-50-1, СБ-50-1. ТУ 16-705.287-83.
244. Новиков А.Ф., Михайлов В.Е. Фотоколориметрический газоанализатор. Авт. свид. СССР № 1 464 678, G01N, 31/22. Приор. 23.06.87 г., зарегистр. 08.11.88 г.

*Публикации автора последующего периода*

Novikov A.F., Zemskii V.I. Glassy spectral gas sensors based on the immobilized indicators. // Proc. SPIE. 1995. Vol.2550. P.119-129.

Novikov A.F., Shalkovsky I.G., Wang J. Spectrochemical study of mesoporous glass surface modified with cobalt(II) ions. // Glass Physics and Chemistry. 1996, Vol.22. No.6, P.506-509.

Novikov A.F., Meshkovsky I.K., Zemskii V.I. Porous silica glass modified with colour and fluorescent indicators as a basis of optical gas sensors. // Polish Academy of Science, Ceramics 57, 1998. Polish Ceramic Bulletin 19. P.21-29.

Kolesnikov Yu.L., Novikov A.F., Zemskii V.I. Microcomposition optical materials on the basis of nanoporous matrices. // 5<sup>th</sup> Intern. Congress on Modern Optics – «Optika'98». Budapest. Proc.SPIE,1998, Vol.3573, P.455-456.

Kolesnikov Yu.L., Novikov A.F., Zemskii V.I. Revelation of intermolecular interactions in spectra of molecules immobilised on the dielectric surface. // Proc. of 3th Intern. Conf. «Photonics-Praga'99». Praga. P.58.

Novikov A.F. Studies on the inner structure of porous sodium-borate-silicate glass and some clusters formed therein.// Optica Applicata, 2000, Vol.XXX, No.4, P.569-575.

Kolesnikov Yu.L., Novikov A.F., Tibet E.M., Zemskii V.I. Photophysical and spectro-chemical investigations of the Rhodamine type dyes within nanoporous matrices. // Proc. 2-nd Intern. Conf. «Optics-2001». St.-Petersburg.

Kabakova M.M., Kolesnikov Yu.L., Novikov A.F., Thiel E.R. Spectral gas sensitivity of immobilized pH-indicator molecules. // Proc. Conf. Digest CLEO/EQEC-2003, Munich, Germany, Paper Code CIIT.

Novikov A.F. Characterisation of the inner structure and surface of nanoporous sodium-borate-silicate glasses. // Optica Applicata, 2005, Vol. XXXV, No.4. P.702-708.

Kabakova M.M., Kolesnikov Yu.L., Novikov A.F., Thiel E.R. Spectral optical nano-compositions for chemical sensors of the atmosphere content. // Proc. Int. Conf. ICONO/LAT-2005. Conf. Progr., P.101-102.

Novikov A.F. Nanoporous silica glass sensibilisation in respect to the gas components detection. // Optica Applicata, 2008, Vol. XXXVIII, No.1, 65-69.

Novikov A.F. Fiber-and integrated-optics sensors/indicators of the vapours in atmosphere

// Proc. Intern. Conf. ICONO/LAT-2010. Kazan, Russia. Paper No.7994-41. Proc. SPIE. 2011 (in print).

Ван Цзе., Клим О.В., Новиков А.Ф., Шалковский И.Г. Спектроскопические исследования модифицированных ионами меди(II) слоев на границе пористости в натриевоборосиликатном стекле. // Физика и химия стекла. 1997. Т.23, №2. С.117-120.

Земский В.И., Колесников Ю.Л., Новиков А.Ф. Оптические датчики состава газовой среды на основе молекул индикаторов, адсорбированных в пористом стекле. // Оптический журнал. 1998, Т.65, №10, С.16-21.

Земский В.И., Колесников Ю.Л., Новиков А.Ф. Оптические датчики состава газовой среды на основе молекул индикаторов, иммобилизованных в пористом стекле. // Тезисы докл. Международной конф. «Прикладная оптика-98». СПб.: Изд. ГОИ им. С.И.Вавилова. 1998. С.149.

Земский В.И., Колесников Ю.Л., Новиков А.Ф. Оптические и резистивные датчики параметров газовой среды на базе сорбирующих пористых матриц. // Научное приборостроение. 1999. Т.9, №1. С.71-77.

Кабакова М.М., Колесников Ю.Л., Новиков А.Ф., Тиль Э.Р. Спектрально-оптические нанокпозиционные материалы для применения в химических сенсорах на основе моно- и полимолекулярных индикаторов. // Труды Междунар. конф. «Фундаментальные проблемы оптики-2004», СПбГУ ИТМО.

*Публикации коллег последующего периода*

Мешковский И.К. Композиционные оптические материалы на основе пористых матриц. Монография. – СПб., 1998 г.

Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К. Физика и техника импульсных лазеров на красителях. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2005 г.

Антропова Т.В. Физико-химические процессы создания пористых стекол и высококремнеземных материалов на основе ликвидирующих щелочноборосиликатных систем. Автореферат и диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. – СПб.: Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 2005 г.

# ЧАСТЬ II

## СУТЬ СВЕТА

Свѣтъ – состоянье противное тьмѣ, темнотѣ, мраку, потемкамъ, что даетъ способъ видѣть; иные *свѣтъ* принимаютъ за сотрясеніе малѣйшихъ частицъ вещества, другіе – за особое, тончайшее вещество, разливаемое всюду солнцемъ и огнемъ.

*Владимиръ Даль*

### ЕДИНОДВОЙСТВЕННОСТЬ

“Разливаемое всюду солнцем и огнём...”

Безмерной протяжённости во времени и в пространстве Вселенная и крошечный микрокосм одушевлённой плоти, каждая частичка этой плоти – всё пронизано, вдоль и поперёк прошито, пронизано, насквозь пропитано светом. Светом – этой самой загадочной мировой субстанцией. Соприкасаясь с нею, разум человека смущается и раздваивается в тщетных попытках постижения её, но в то же самое время дух, душа и чувство человека – всё едино стремится именно к нему, к Свету.

Уже в самый первый день Творения сказал Господь: “*Да будет Свет, и стал Свет*”, – так гласит Священное Писание.

Что такое свет, знает, кажется, любой. Однако какова природа света, не знает никто – ни искушённые физики-оптики, ни глубокоумудрые философы, не говоря уже о нас, простых смертных. Вернее, всякий верит в собственное представление о ней. Это – как понимание (непонимание!) времени:

“*Я прекрасно знаю, что такое время, – пишет Блаженный Аврелий Августин, – пока не думаю об этом, но стоит задуматься, и я уже не знаю, что такое время*”.

То же со светом. Одни неколебимо убеждены и убеждают прочих в понятии, что свет есть некий колебательный процесс (“сотрясение малейших частиц”), наподобие волн, бегущих по поверхности дремотного лесного пруда, если бросить в него камешек. Однако, что это за камешек и кто метатель его, остаётся непрояснённым. Первым о волнах света заявил миру Христиан Гюйгенс, начавший свой научный путь с изучения туда-сюда колебаний маятника, между прочим, именно он изобрёл маятниковые часы со спусковым механизмом – по-нашему, ходики. Следуя гениальному Христиану, умудряемые собственным опытом и размышлением, естествоиспытатели век за веком выводили и, наконец, вывели непререкаемые законы физической оптики, основанные на вере в непрестанную ритмическую перемену напряжённости или силы некоего поля, электрического и магнитного, названного для пущей сложности электромагнитным...



### ЖИВЫЕ ВОЛНЫ

В памяти вырисовывается настоящее живое поле на Среднерусской возвышенности – неизмеримое глазами русое поле пшеницы. Налетающий ветер облизывает верховую часть поля, по нему бродят из конца в конец нерегулярные волны возмущения непрошеным вмешательством: усатые колоски – каждый по отдельности! – беспомощно мотаются из стороны в сторону, вздымаются ввысь и тотчас же понижаются, удерживаемые от окончательного падения лишь напряжением трубчатых стеблей, вцепившихся в тёмную живительную землю. А меж их ног легкомысленно

путаются сорные синие цветки из семейства сложноцветных под названием *василек посевной* – это те, что сильно краснеют в кислой среде, как и нежные фиалки.

Волны света от всепитающего всецелительного Солнца гармонично слагаются с ветровыми волнами пшеничного поля и устремляются в мои восхищённые очи, передавая сей прекрасный образ в насупленный, наученный и иссушённый самыми хитроумными опытами мозг. Так проникает свет во тьму наших черепных коробок, чудным образом приводя в волнение всё существо человека: *“И свѣтъ во тьмѣ свѣтитъ...”*

Лето красное венчается доброй жатвой, что перевоплощает волны поля в фонтаны твёрдых на зуб зёрен, веером опадающих в подставленный короб на колёсах. Оставшаяся после этого чуда скучная стерня больно колет голые ступни неосторожного ходока.

...Поле подсолнухов по дороге от деревни Соловьёво к селу Чулково: тысячи и тысячи мини-солнышек поворачиваются, следуя за единым огромным Солнцем, и отражают, и повторяют его собою тысячи и тысячи раз. Они тоже ритмически покачиваются на своих неопишуемых никакой теорией колебаний волнах. Тысячи семечек покрывают тёплую округлую личину подсолнуха, рисуя собою растекающийся под взглядом спиральный узор изумительного совершенства.

...Привольно течёт между высоким правым и низким левым берегами смиренная река Ока. В утренние часы податливая кожа реки покрывается мелкой рябью, и если посмотреть с левой прибрежной полосы, то кажется, будто мириады присевших на воду мотыльков трепещут крылышками из блестящей фольги, бросая в глаза неисчислимые ослепительные блики и навевая на созерцателя сего дивного дива благоговейное недоумение: ну, что же, что есть это самое поле света, такое волнующееся и такое волнуемое?.. И странное дело, первым движением естествоиспытателя на пути к разрешению этой загадки природы становится бросить своё беззащитное нагое тело в покалывающее прохладой трепетание воды и света и достигнуть, если не глубины познания, то середины реки.

Вспоминается катерок, набитый полусотней новобранцев, отправляемых на ракетную службу близ чуждой Норвегии, на полуостров Рыбачий. Хмурое Баренцево море страстно противится (впрочем, как и мы, молодые балбесы) сему пренеприятному предприятию и раскачивает во все стороны и подбрасывает, как казалось, до неба утлое судёнышко на своих нефритовых волнах. Будущие доблестные защитники Отечества бледнеют, хватаются за животы, перегибаются через рей корабельного ограждения, разевают, как рыбы, рты и выпучивают глаза. А море осыпает их дождём мельчайших частиц, составляющих эту необоримую волнообразную стихию...

## НЬЮТОН

Великий безумец Исаак Ньютон, ловя бледный свет в своей туманно-дождливой Британии возведёнными к небу гениальными очами, объяснял свет как шквал невообразимо малых частичек материи (корпускул), обуревающий всё пространство Вселенной. Библейский же Исаак, сын первочеловека Авраама, был Божьим вмешательством спасён от гибели под отеческим ножом. Подобным же образом идея света как потока неких частиц была чудесным образом спасена от уничтожения много веков спустя гением Макса Карла Эрнста Людвиг Планка и подтверждена опытами великого Альберта – но не Альберта Великого, а – Эйнштейна (“тот, что ручается за достоверность результатов” – так можно перевести его фамилию с немецкого). Во многих своих проявлениях наш таинственный свет ведёт себя именно как поток неких неизмеримо крошечных частиц неведомой природы, каждая из которых не имеет абсолютно никакой массы в её упокоенном состоянии, однако обладает строго определёнными скоростью и запасом энергии в своём полёте в пространстве – что это, парадокс природы или неспособность слабого человеческого рассудка перешагнуть последнюю ступеньку в её познании?

Если свет есть армада мистических бесплотных частиц, летящих во Вселенной, то что же есть тогда сложение и вычитание не менее мистических волн колебания чего-то, привлекаемых теоретиками для объяснения игры цвета в тонкой плёнке, скажем, на оболочках мыльных пузырей или в плёнке нефти на воде? И вот лопаются пузыри физических гипотез по приближении к глазам дотошного наблюдателя.

*“Гипотез не измышляю!”* – так отрекался великий испытатель Природы и богоискатель Исаак от собственной же гипотезы о множественных пульках света. Но пульки эти, простреливаемые через стеклянную призму, каким-то чудесным образом распределялись у него по разостланному полотну, каждая соответственно своему цвету – Красный, Оранжевый, Жёлтый, Зелёный, Голубой...

Ранней осенью великолепный мой город заливают многоцветными волнами готовящейся к ежегодной смене листвы. Радостно полыхают всеми оттенками красного и оранжевого остролистные клёны, желтеют с каждым днём прежде зелёные одежды лип, голубеет и синее к исходу дня отражаемый водою небесный купол, с которого сияет белого каления солнце, пронизывая, дробясь и играя на каждом листе. Налетающие то и дело волны ветра исподволь вершат своё разорительное дело: наиболее слабые частицы осеннего света покидают свои родимые кроны и поодиночке, из стороны в

сторону, неспешно планируют вниз на зелёную пока ещё траву, покрывая её праздничной цветистой скатертью...

Одновременные расцвет и увядание – вот ещё одно проявление непостижимой светоносной двойственности!

Красный, Оранжевый, Жёлтый, Зелёный... (“Каждый Охотник Желает Знать...”).

Но что же, наконец, охота знать, что – ненасытному уму человеческому?



## ФОТОННАЯ ОПТИКА

Мой современник и коллега по Университету доброй памяти А.В.С. доказал, как АВС (слово это значит “азбука” во многих европейских языках), что вся эта якобы волнообразность света прекрасно объясняется в рамках теории света именно как потока квантовых частиц...

Седенький, благообразный, какой-то изнутри по-особому трепетный человек, Алексей Владимирович одолевал, идя на лекции, безлифтовые высоты нового здания нашего учебного заведения. Завидев знакомого коллегу, он останавливался, надолго удерживал в своей руке его руку и заводил обстоятельную беседу, например, о заявленном кем-то измерении размера отдельной частицы света, фотона. Но в результате пронизательного размышления А.В.С. это оказывалось всего-навсего размером области когерентности излучения лазера... При всей своей погружённости в науку, он знал наизусть полный текст «Евгения Онегина» и любил декламировать куски из этого романа в стихах при случае. В паре с супругой он исполнял на университетских вечерах сцены из «Пиковой дамы». Мог безошибочно указать положение на небосводе и наименование любой звезды или созвездия. Зрение супруги его оставляло желать более силы, так что излюбленные фотоны Алексея Владимировича с немалым трудом достигали сетчатки её глаз...

А ещё окунался он в Крещенские морозы в Иорданскую прорубь и бегал по утрам трусцою или на лыжах до самых преклонных лет... Дело своей жизни, монографию «Фотонная оптика», он подарил мне с такою вот многозначительной надписью: “Дорогому Александру Фёдоровичу с надеждой, что сие скромное прикосновение к науке о Природе проявит строгость и красоту Природы, сравнимые с поэзией”.

Удивительный человек!

Однако что же выбирает сегодняшняя наука наша о Природе из высказанных ранее суждений об интересующей нас субстанции – волна это или частица? Увы, оказывается, наука, пребывает в колебании и нерешительности, так свойственными её высокоинтеллектуальным творцам. Вслед за ними грешный автор труда сего тоже ведь вещает раз в неделю в удивлённо моргающие очи студенток и студентов о двойственности Природы в целом, природы света, в частности, а также всех частей и частиц материи. Свет, он – мол, дескать, похоже, вроде, как бы, типа – и частица под греческим именем Φωτων и одновременно волна под латинским именем Unda. А на задней скамейке поточной аудитории некая мужская частица нежно обнимает за талию юную женскую, и волны любви, кои следовало бы назвать, наверное, “Фотундами”, прилетают от них к лекторской кафедре. А лектор всё талдычит им о корпускулярно-волновом дуализме, как будто молодые и сами интуитивно не догадываются о таком приятнейшем проявлении двойственной их природы...

<i>Wie herrlich leuchtet mir die Natur! Wie glänzt die Sonne! Wie lacht die Flur!..</i>	<i>Как чудно сияет Природа вокруг! Как Солнце сверкает! Как весел наш луг!..</i>
---	--

<i>O Erd, o Sonne! o Glück, o Lust!..</i>	<i>Земля моя, Солнце! О счастье, о страсть!..</i>
---	---

<i>O Mädchen, Mädchen, wie lieb' ich dich! Wie blickt dein Auge! Wie liebst du mich!..</i>	<i>О девушка, дева, О как люблю я! В глазах твоих искры! Ты любишь меня!..</i>
--	--

Это – со своей «Майской песнью» («Mailied») простой и гениальный Иоганн Вольфганг Гёте (Johann Wolfgang Goethe), такой же простой и гениальный, как ещё один Вольфганг, теперь уже Амадей Моцарт. Мощная культурно-художественная волна немецкоязычной Европы почему-то связала имена самых выдающихся своих творцов не с медведями, а с волками (Wolf – это волк). Волков я видел только в зоопарке Берлина, а между прочим, Bär – по-русски, значит “медведь”, он же образует основу имени и взят в качестве символа этого города – изображения и изваяния медведя, нередко раскрашенные нарочито аляповатыми картинками, встречаются здесь почти на каждом углу.

Вернёмся же, однако, к Ивану Волковичу Гётеву...

До Веймара я добрался уже под вечер, падал пушистый снежок, всё вокруг залито было тихим светом со всеми оттенками белого. Пока разбирался с камерой хранения, с картой и путеводителем, начинало уже смеркаться.

Небольшой средненемецкий городок: трёх- четырёхэтажные спокойных тонов дома вдоль прямых заснеженных улиц, уютная ратушная площадь, луковица кирхи в перспективе. Первоочередная цель, естественно, дом Гёте, на плане города место выглядело вполне доступным – гладко было на бумаге... На деле же налетела невесть откуда метель, волнами ветра, состоящими из мириад остреньких снежинок, быстро залепило очки и очи, выдуло тепло из-под куртки, и в сумерках правильно сориентироваться уже никак не удавалось. Когда я набрёл, в конце концов, на разыскиваемое здание о 14 окнах, не считая окошек мансарды, сделалось совсем темно, клетчатые окна и двери дома-музея были давно уже заперты, так что тайный советник von Goethe не соизволил принять меня в тот вечер. Остаться на ночь в незнакомом городе показалось не с руки, и я отложил эту экскурсию до следующего раза, который так до сих пор и не наступил. Зато некоторое время спустя мне довелось побродить по этажам особняка семейства Гёте во Франкфурте, что стоит по-над речкой по имени Майн, и постоять в пустой ныне комнатёнке, где родился гений.

Многосторонность интеллекта этого выдающегося человека охватывала не только поэзию и прозу, тогдашние хитросплетения государственной политики, но и естественные науки, что всегда вызывало во мне глубочайший интерес и почтение к таким людям. Среди прочего он выступил как основатель нового направления в науке – психофизиологии света и цвета, понятно: заниматься этим было невозможно, не уяснив себе, что же есть свет и цвет. Трактат «Учение о цветах» – это не рассуждение поэта утончённой души о цветочках, а настоящее научно-философское исследование в области теории света.

Для Гёте свет – это вовсе не волнение мирового эфира или уколы в глаза частичек неведомо чего.

*Свет и тьма,* – писал он, – *суть отнюдь не цвета, это две крайности, меж коих и существуют цвета благодаря модификации того и другого.*

*И отделил Бог свет от тьмы,* – повествует Писание.

*СвѢтъ – состоянье, противное тѣмѢ, темнотѢ,* – толкует Даль.

Свет и тьма – краугольные камни учения естествоиспытателя Иоганна Вольфганга о природе. Таким образом, белый свет для поэта Гёте не есть сложение разной частоты колебаний или набор скоростей малейших частиц:

*Цвета суть деяния света, деяния и страдательные состояния... Цвет и свет стоят, и правда, в самом точном отношении друг к другу, однако мы должны представлять их себе как свойственные всей природе: чрез них природа целиком раскрывается чувству зрения... – и далее: – Цвет есть закономерная природа в отношении к чувству зрения... он воздействует на*

*чувство зрения, а через него – на душевное настроение... всегда определённо и значительно, примыкая непосредственно к области нравственного.*

Отнюдь не случайно Гёте наказывает в конце трагедии своего мятежного грешного Фауста полной потерей восприятия света.

Для Гёте цвет оказывался гораздо выше по сущностному своему значению, чем законы электричества и магнетизма – что ж, возражайте, физики!

Вот такой получается единойдвойственный дуализм – корпускулярно-волновой, зрительно-нравственный, плотско-духовный, телесно-любовный, расцветающе-увядающий, тьму содержащий и свет несущий...

По интересующему нас предмету высказался другой, уже русский, философ Владимир Сергеевич с самой что ни на есть поэтической фамилией Соловьёв – тот, что сначала написал о любви прекрасные стихи, а после превосходные по глубине и остроумию слова:

*Ромео и Джульетта должны были бы соответственно своей великой взаимной страсти породить какого-нибудь очень великого человека, по крайней мере, Шекспира, но на самом деле, как известно, наоборот: не они создали Шекспира... а он их, и притом без всякой страсти – путём бесполого творчества.*

Бесподобный мыслитель Соловьёв противопоставлял в своих интеллектуальных проникновениях изначальное светоносное тело природы неизбежно ему сопутствующей тёмной материи:

*Весомое вещество в идеальной красоты предмете преобразуется в светоносные тела... Лишь в Свете вещество освобождается от своей косности и непроницаемости.*

И соединяется, прибавлю я, с ним в этом самом пресловутом дуализме.

А ведь, подумалось мне, человеческое весомое вещество тоже содержит в себе как тёмную материю, так и это светоносное тело! Может быть, именно потому оно – человеческое?

Да, человек, он частица плоти со своей массой, способная двигаться с некоторой скоростью и ускорением, заряженная большей или меньшей энергией. Однако в то же самое время человек являет собою и некую бесплотную эфирную субстанцию, изменчивую, колеблющуюся и постоянно сомневающуюся, подчинённую каким-то, неясной пока природы, периодам. Впрочем, доказано, что человечество в целом соизмеряет ритмы своих внешних и внутренних проявлений с ритмами предвечного источника

света – Солнца. Обосновал эту связь другой замечательный учёный, создатель гелиобиологии Александр Леонидович Чижевский. К слову сказать, помимо научных работ, он писал пронизанные светом картины и сочинял стихи, причём вполне профессионально, в них главный герой – Солнце:

*Великопное державное Светило,  
Я познаю в тебе собрата-близнеца,  
Чьей огненной груди нет смертного конца...  
...поэзия в пустой войне с наукой;  
По сути же у них – единый корень;  
Познание же вмещает всё в себе:  
Материю и дух – в единстве и борьбе...*



## **СТРУЕНИЕ ЭФИРА**

Так что же есть свет – град частиц, волна или колебание чего-то, быть может, эфира?

*Ночной зефир струит эфир,  
Шумит, бежит Гвадалквивир...*

Красиво, романтично, трепетно, особенно в исполнении тенора, а ещё более – сопрано, однако здесь у “нашего всё” определённо обнаруживается неопределённость переходности глагола: то ли зефир приводит в действие струение эфира, то ли эфир производит струи ночного эфира – налицо раздвоение смысла, тот же дуализм.

...Дрожание волн эфира неожиданно-негаданно настигает меня через много лет в знаменитом городе Севилья на берегу прославленной на всю Россию Пушкиным Гвадал-реки (в переводе – широкая). В низовьях она действительно широко растекается и сильно мелеет, образуя топи, где охотно селится пернатая и прочая водоплавающая живность. Но шум и бег реки – это, конечно же, поэтическое преувеличение: река эта не шире и не

полноводнее Невы, особенно если вспомнить то знаменитое, в пушкинские времена, наводнение...

Из недр Севильи растёт аж метров на сто в высоту колокольня Кафедрального собора. Для нашего предмета примечательно, что переделана она из мусульманского минарета, являя собою образчик взаимно дополнительной двойственности вероисповеданий. Зовётся эта башня Хиральда, венчает её подвижное, на шарнирах, изваяние – Триумф Веры, которое, несмотря на прокламируемую крепость духа, колеблется при малейшем дуновении ветра (Giraldilla, по-испански, флюгер).

Есть предание, что именно на берегах Гвадалквивира распутничал, а после щедро раскаивался в грехах Дон Мигель де Маньяра, прототип пушкинского Дон Гуана (точнее, дона Хуана): именно Дон Мигель основал в Севилье Госпиталь милосердия, христиански окормлявший приговорённых к смертной казни. По любопытному совпадению, аккурат напротив места моего обычного пребывания в Испании на Costa del Sol (Солнечное побережье) высился фешенебельный отель под названием «Дон Мигель»...

Испанская же безутешная вдовушка, эта последняя – непокорённая! – крепость пушкинского Дон Гуана, должна была бы носить имя, вопреки “солнцу нашей поэзии”, не Дона Анна, а Донья Ана (Doña Ana).

Вернёмся же к нашему предмету: мировой эфир, эфирный ветер, светоносный эфир.

*Зрение – это колебание эфира в сетчатке глаза и в нервах мозга, – так мыслил провидец Исаак Ньютон (но как же тогда пульки света?).*

Он же сочинил «Трактат об отражениях, преломлениях, изгибаниях и цветах света» – особенно впечатляют эти загадочные изгибания света... Но там же у него и глубочайшее прозрение:

*Свет превращается в вещество и обратно.*

Современные последователи великого безумца проникают мыслью структуру светоносного эфира, внутренним взором прослеживают эфирные вихри, в результате коих рождаются частицы вещества, само вещество и сама жизнь – эфирная, эфемерная, эйфорийная...

*Тороидальный вихрь эфира, свернутый в спираль, обладает свойствами фотона... Фотон – это бывший электрон... На самом же деле, всё это определённого вида члены в потенциале нейтринного лагранжиана...*

Ну-у-у, уж последнее-то утверждение для любого читателя вполне понятно и очевидно!

В переводе же на русский, на пушкинский язык всё сказанное только что интерпретируется примерно так:

*Сквозь чугунные перилы  
Ножку дивную продень...*

И правда, дивные ножки тамошних девушек дробно выплясывают традиционные пассадобли и фламенко – просто бесподобно!!! Причём не только на сцене. В дни престольных праздников, после пронесения кукольного образа Madre de Dios (Богородицы) внутри тяжеленного балдахина на плечах дюжих прихожан по улицам городов и посёлков, из домов высыпает тысячи красавиц всех возрастов (от самого невинного до самого преклонного), изысканно наряженных в волнующиеся и волнующие платья с волнистыми рюшами и оборками. И начинается этот бесподобный танец воздеваемых рук, играющих пальцев и изгибаемых талий под названием Sevillana.

По странному стечению разнородных смыслов и аллюзий, председателем секции Оптических сенсоров на одной из Международных конференций CLEO, где выступал и я, оказался профессор университета из испанской Адалузии доктор с многозначительно говорящей оптической фамилией Лазерна и со вполне оперным именем Хосе ...



## ***СТЕПЕНЬ БЕЛИЗНЫ***

Красный? Оранжевый? Жёлтый? Зелёный? Голубой?... «Каждый Охотник Желает Знать, Где Сидит Фазан». В школьных кабинетах физики ставят опыт: заставляют вращаться круг, испещрённый разноцветными полосами. Быстрее, быстрее, ещё – и радуга вдруг обращается белизной:

*Белый цвет есть совокупность простых цветов...*

Музей знаменитого Ломоносовского фарфорового завода.

Глаза разбегаются, и голова идёт кругом, когда оказываешься в этом царстве белого фарфора, то поблёскивающего точкой или пятном на

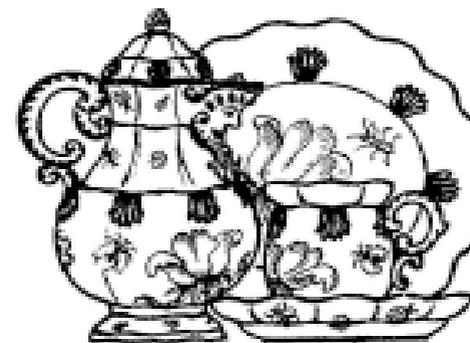
округлой поверхности, то отсвечивающего всей плоской гранью, то загадочно молчащего в матовой своей оболочке. Мир фарфора творится из белого и из белого...

Обтекаемые формы прихотливой игрой линий и цвета или простые строгие очертания предметов то проявляются, как из тумана, то ярко вспыхивают перед тобой, и в них с удивлением узнаешь предметы обихода: чаши и чашечки, блюда и блюдечки, вазы и вазочки, чайные и обеденные сервизы. И думается: неужели можно наливать жирный бульон в эти великолепные сосуды или выкладывать скоромные отбивные на первозданной чистоты плоскости тарелок?!

Каждая из вещей и всё в целом воспринимается здесь как произведение искусства.

Фарфор, кажется, позволяет всё: на нём пишут картины и плакаты, портреты и натюрморты, из него создают большие панно и прелестные скульптуры. Здесь можно полюбоваться наивными простодушными статуэтками животных, персонажей сказок и литературных героев или углубиться в изысканную игру цвета, контраста, тона. Из фарфора можно сделать даже букет цветов: вот, лежит он на столе – белые гвоздики, белые лилии, белые розы, белые георгины. Каждый лепесток, каждый листик, каждая тычинка цветка, даже пыльца на ней – живые, но только они из другой жизни, той, где все цвета слились в единый – в белый, где белое великолепие – твёрдо, но хрупко...

Почему Библия говорит, что в начале была Тьма? Здесь начинаешь постигать, что всё-таки в начале всего был непорочный белый-белый свет, а уже из него родился весь наш многоцветный мир. Мир добрый, чистый и всякий, непростой – и прекрасный... Радостно, а порой грустно, задумчиво звучат краски. Они словно вырываются из вращающегося белого круга, чтобы замереть... нет, именно *начать жить* на белоснежной глади фарфора.



Как откровение, как дар являются тебе на белой глазури маки, неожиданно вспыхивающие синим, шиповник с просвечивающими насквозь нежно-пурпуровыми лепестками, сине-зелёные заросли диковинных растений поверх того, что зовётся вазой или тарелкой, золото куполов и золото полей во время жатвы. И среди этого праздника вдруг возникает, как пришелец из какого-то потустороннего мира, из антимира – загадочная оболочка нечёткой, волнистой, как бы ускользающей формы – вся угольно-чёрная снаружи. А изнутри, из потаённой глубины, струятся наружу белый свет и белая тень. Свет – и тень, высокая белизна – и глубокая чернота, осязаемый покой – и неосязаемое движение... А называется этот шедевр – «Кристалл»...

Взгляд в окно: заледенелая, заснеженная Нева будто и сама из бисквитного фарфора.

И снова на стеклянных полках радуются и радуют глаз прекрасные произведения под именами: «Цветам цвести!», «С добрым утром!», «Синяя ветка», «Белоснежка», «Золотые петельки», «Праздничный чай»...

Открывается следующая дверь – и такое яркое, такое переливающееся сияние ослепляет в первый момент, что невольно зажмуриваешься: как, бывает, под солнцем в кристалликах льда возникает радуга и поворачивается к глазу то красным, то голубым, то зелёным, так и здесь звенящая белизна фарфора сверкает, будто мелкими разноцветными искрами.

Тончайшая роспись зовёт, манит, влечёт. И словно лунная дорожка, вдруг протягивается отсюда, из морозной северной столицы в тёплую глубину России – радуясь, узнаёшь их: да это же Руслан, а там вот Людмила, здесь Черномор с длиннющей бородой несёт богатыря; князь Игорь с воинством и Ярославна, которая зегзицею... А вон карусель на масленичном гулянье – седоки весёлые, озорные. Здесь барышня в шубке, с муфтой “ступает бережно на лёд, скользит и падает” – и коньки кверху. Тут церковка с цветистой маковкой на белом небе. И тут же тебе театр – кулисы, балерины.

А мастер, создатель всего этого великолепия каждое утро приходит на завод, на одно и то же рабочее место. В 9:00 он берёт кисточку и, забыв обо всем вокруг, работает, в 16:00 встаёт и откладывает кисть до следующего утра. И так – на протяжении 50 (пятидесяти!) лет – каждый день!

...Всё-всё творится здесь из белизны фарфора. А может быть, из этого всего творится и сам он, белый?

Откуда же берётся эта многокрасочная белизна?..

*Дело порцелина<sup>1</sup> химию за основание и за главного своего руководителя имеет, –*

<sup>1</sup> Порцелин – так в те давние времена именовали фарфор.

это слова Дмитрия Ивановича Виноградова, первого русского разработчика (как принято сейчас говорить), исследователя и художника отечественного фарфора. В начале XVIII века его трудами, познаниями и стараниями создалась Императорская порцелиновая мануфактура, что развилась нынче в знаменитый ЛФЗ, Ленинградский фарфоровый завод – Академию русского фарфора.

Молодая женщина, инженер-технолог, с гордостью показывает и поясняет мне, как и где рождается чудо фарфора, при этом звучат знакомые всем изучавшим химию термины: оксиды кремния и алюминия, каолин, пирофосфат кальция, оксиды щелочных и щёлочно-земельных металлов, остаточный кварц, кристаллическая и стекловатая фазы... Снаружи слышен лишь равномерный гул, а в корпусе, где дробят и смешивают исходные вещества – оглушительный грохот от работающих вибрационных мельниц, шаровок, бегунковых смесителей. Пылеуловители стараются во всю мочь, но всё же не справляются. И вдруг ловишь себя на мысли, что всё это уже где-то видел – *déjà-vu*.

И вспоминается так знакомое мне по инженерной молодости производство, где изготавливают электро- и радиотехническую керамику. Там тоже – помол, шликер, предварительный обжиг, снова помол, гранулирование, минерализатор, массомялки...

Для получения высокого качества керамики для конденсаторов ни на долю процента не должно нарушиться соотношение исходных компонентов, ни на малые градусы и минуты не должен исказиться режим обжига. Малейшее отклонение сразу же скажется там, на участке выходного контроля сборочного цеха. А сам цех сияет белизной и чистотой: светлые колонны, стеклянные стены от пола до зеркального потолка. Задерёшь голову – и можно глядеться на себя перевернутого вниз головой. Сверкают пульта управления технологических и измерительных установок. Девушки и женщины в белоснежных халатиках и шапочках священнодействуют, опустив глаза в окуляры микроскопов. А за окном во всю стенку – белоснежная Сосновка.

Белокурая девушка из технического контроля предельно сосредоточена: ни одно изделие с отклонением не должно пройти мимо её внимания. Однако время от времени лицо её озаряется улыбкой – это когда она взглядывает на подарок товарищей по цеху ко дню её рождения: на цифровом вольтметре перед ней – чашечка из легчайшего костяного фарфора, как бы часть легко завитой раковины, а одета чашечка лёгким сиреневым кружевом и золотистая каёмочка – к губам.

Не верится, но это так: чарующая белизна фарфора тоже измерима, есть в его технологии такой показатель “степень белизны” в процентах, но разве теряет от этого белизна свою прелесть? Напротив! Чем глубже вызнают

технологи капризный нрав фарфора, тем точнее выдержат его состав по каолину, по окислам железа и титана, тем более высокой белизны придёт фарфор в цех ручной росписи. Здесь его неуважительно именуют “бельё”.

И лишь когда живописцы цеха росписи – Наташа или Аня – возьмут в свои пальчики чистый прохладный сосуд, поглядят на него отстранённо, лишь тогда просто белый предмет начнёт понемногу оживать под кончиками кисточек, а после обжига засверкает многоцветным белым великолепием. И так повторится – десять, сто, двести раз. Десять, сто, двести подарков. Десять, сто, двести, тысячи улыбок...

За окном художественной лаборатории Фарфорового завода – снежная равнина, и на этом фоне из чёрных ветвей огромного тополя составляются причудливые тонкие узоры. Местами вода Невы уже справилась со льдом и отражает голубое небо – скоро весна. Художницы вдохновенно рассказывают, о своём труде, о своей любви к фарфору, к природе, к этому миру, о жажде сделать его лучше и чище...

Снег в сквере перед заводом видится белым уже по-особому. Кажется, его тоже дробили, с чем-то смешивали, обжигали в пышущем жаром горне – и он явился нам сверкающим под солнцем, идеально белым. Сейчас неведомый нам художественный талант обмакнёт кисточку в краску и всё вокруг засияет новым добрым светом...

Искусство фарфора становится искусством не ранее, чем перейдёт в производство. Только когда нежные ручки девушек-живописцев, а до них – толстопалые руки мяльщиков фарфорового теста и обжигальщиков повторяют и сто, и тысячу раз каждый изгиб формы, каждый штрих рисунка, каждый тон композиции. Тогда и только тогда осуществится связь творца со зрителем. Пока же этого не произошло, имеется лишь образец, пусть даже совершенный и прекрасный, но это всё же уникальный образец под музейным стеклом.

Но пить чай из музейного экспоната – кощунство!

Один из замечательных художников фарфора заявил мне однажды примерно следующее:

– Чай я могу пить и просто из стакана, а фарфоровая чашка – это искусство, это – для души.

Конечно же, по-своему он прав, но правда и то, что искусство фарфора не существует вне бытового посудного его существования, вне китайского жасминного чая, вне ароматного кофе, вне касания тонких пальчиков и нежных губ, вне звона серебряной ложечки о стенки чашки... А между прочим, звукопроводимость (это когда продавщица, отпуская нам товар в магазине, стучает палочкой по краешку чашки), нам обеспечивают никто иной, как формовщик фарфорового теста и обжигальщик. Увы, люди эти более всего подвержены смертоносному заболеванию – силикозу...

Ещё немного химии и технологии: весь божественный фарфор творится, по сути дела, в одном из углов нарисованного в учебнике скучного треугольника “шпат–кварц–каолин”. Полевой шпат – это фактически песок под ногами, кварц – это искусственный горный хрусталь, а каолин – тот просто глина.

Написал “просто глина” – а ведь история сия в высшей степени поучительна.

Каолин – это же от китайского слова “гао-лин-ту”. Один китаец-горшечник после долгих трудов отчаялся, наконец, и оставил попытки соорудить желанную тонкостенную посудину. В сердцах он даже бросил все свои замесы в яму. И что же? Прележали они в земле не один десяток лет, и уже внук или правнук раскопал дедову глину и чуть ли не с первого обжига получил, что требовалось. Каким-то чудом компоненты перераспределились именно должным образом, и каолина оказалось ровно столько, сколько надо. О, это всесильное время!

Китай, чудный мой Китай!..

Судьба подарила мне в лучшие мои, наверное, годы этот сказочный уголок земли, прародину фарфора...

Подарок судьбы – это среди прочего щедрый харбинский Чуринов...

На первом этаже – направо и в конец – отдел фарфора. Ну, отдел – это, конечно, слабо сказано: здесь вдруг оказываешься, словно на выставке или в музее. Невообразимое обилие посуды, статуэток, грандиозных напольных ваз и сосудов изысканного профиля и рисунка из тончайшего яичного фарфора – чего тут только нет! Вся стена от пола до потолка уставлена и увешана этими драгоценностями со всех концов Китая. Что же до цен, то они вполне приемлемы даже для странствующего учёного из России.

Изошрённая простота и кричащая пышность. Какое-то чудное дерево, на ветвях которого зачем-то устроились с десяток милых девиц в ярких национальных костюмах, каждая держит в руках то ли золотое зеркало, то ли монету. Кажется, я видел живую их шестёрку или им подобных, выходя как-то из лабораторного корпуса Харбинского политехнического института?

Красочная ладья, влекущая по мифическим волнам целый синклит китайских божков и царей.

Огромная напольная ваза, на её пузатых боках – восхитительные китайские красавицы с элегантными причёсками. В обнимку с этими красавицами, поставив огромную вазу себе на колени, я пролетел чуть ли не половину земного шара, чтобы доставить этих изумительных девушек сначала в центр лучшего северного города Европы, а потом и на южную её оконечность...

А ещё подзадержались на полках Чуринов китайские мудрецы, группами и поодиночке, исполненные непостижимой своей иероглифической



мудрости... Естественно, как учёный я приобрёл себе несколько таких статуэток – они до сих пор вдохновляют меня с книжных полок в моём кабинете.

В фарфоровом бокале, по стенкам которого красно-зелёные драконы и прямоугольно-симметричные двойные иероглифы счастья, я завариваю каждое утро зелёный, с плавучими цветками жасмина, чай...

Вернёмся, однако, в цеха, мастерские и отделы нашего Ломоносовского фарфорового. Совершенно иная пластика, иной художественный мир, иная мелодика цвета и рисунка.

Классическая кобальтовая сеточка, при всей её внешней незатейливости – истинный шедевр, классика! А до обжига – какой-то жалкий розоватенький



узорчик по скромной припухлой поверхности чашки. Огонь меняет все цвета на фарфоре – поразительно!

Постойте, постойте... Так ведь это же они, мои любимые кристаллогидраты солей кобальта, что переходят от розовой окраски к синей при нагревании! Именно о них толковал я ранее в четвертой главе моего сочинения...

На Ломоносовском фарфоровом заводе придумали рецептуру тончайшего, просвечивающего насквозь фарфора. Выяснилось, что такой получается, когда в исходную массу добавляют пепел, получаемый от сжигания костей животных. Оказалось, что лучше всего почему-то подходят кости коровушек из-под Киева, наши же местные в чём-то не дотягивают.

Одно время я даже увлёкся коллекционированием таких чашечек, легчайших, как пушинка.

Заводууправление ЛФЗ – на стенках и на стендах плакаты, дипломы, обязательства, производственные контакты. Поджидаю человека, который мог бы ещё глубже ввести меня в суть и в курс фарфорового дела в России, встреча всё откладывается.

Рассеянным взглядом скольжу по стенкам, и вдруг спотыкаюсь на двух скрещённых голубых мечях: договор о чём-то взаимном со знаменитым Майсенским фарфоровым производством. Стандартные бюрократические формулировки пунктов о сотрудничестве...



Меня же вдруг переносит по волшебным волнам времени и памяти на много-много лет вперёд, в моё новое, нечаемое тогда ещё будущее, в самый настоящий, а не в бумажный город Майсен. Не случайно, а по юношеской ещё любви к фарфору специально спланировал эту поездку из одного научного центра в Германии (Universität Gesamthochschule Siegen) на родину европейского фарфора – в Саксонию, Nach Sachsen, выражаясь по-немецки.

Накануне, добравшись до Дрездена только к вечеру, бродил уже в сумерках между тяжёлыми колоннами барочного дворца Цвингер, вглядывался в уродливые каменные рожи, выпученные глаза сатиров и прочей нечисти и качал головой, удивляясь, как такое могло нравиться курфюрсту Саксонии Фридриху Августу? Однако это его дело, Бог с ним!

Утром, ярким солнечным утром схожу с поезда в Майсене, спрашиваю у кого-то, как пройти к Старому городу – и вот уже набережная полноводной Эльбы, впрочем, не шире, чем наша Нева, поворачивает дугою и открывает мне на высоком холме надменный замок Альбрехтсбург с ощеренными остриями башен и башенок. Брожу по узеньким улочкам городка, заглядываю в тёмные оконца насторожённых домов, выхожу на ратушную площадь. Её венчает башня Frauenkirche – это Церковь Богородицы, позднее Средневековье...

Где-то в этих местах обитал молодой алхимик Иоганн Бёттгер, он, как и полагается алхимику, искал философский камень и способ превращения металлов в золото, терпя неудачи одну за другой – тоже, как полагается. Так

или иначе, обстоятельства привели его к занятиям, связанным с получением фарфора. У него это тоже очень долго не получалось, но он не бросил всё, как тот китаец, и в один прекрасный день удача набрела на него.

Однажды, как рассказывают, брадобрей присыпал царапинку на щеке клиента каким-то тончайшим порошком, наш алхимик встрепетулся – и колёса завертелись! Это оказалась знаменитая шнорровская глина, которая идеально подошла для выпекания тонкого белого фарфора. Так фарфор был изобретён вторично...

И вот длинная улица приводит меня, наконец, к невысокому особняку в современной части города, над входом в особняк скрестились знакомые голубые мечи.

В фойе между двумя красными лестницами, ведущими наверх, в залы, накрыт, будто к приёму знатных господ, длинный стол, сервированный самой изысканной фарфоровой посудой и прочими предметами – красиво, ничего не скажешь!

Путеводители пишут, что в экспозиции более 3000 предметов – это впечатляет.

Но... Фарфор в Майсене совершенно другой: преобладают здесь крупноразмерные формы. В центральном зале с серыми колоннами выстроены посередине чуть ли не целый город из фарфора – при всей масштабности сооружения поражает тонкость проработки каждой детали, каждой травинки, каждого завитка волос.

В витринах музея более или менее сложные композиции в сентиментальном барочном стиле. Там высится в полный человеческий рост фарфоровая фигура апостола Петра со связкой фарфоровых ключей. Там – огромные каминные часы: позолота, прихотливые извивы драпировок на полуобнаженных женщинах и мужчинах. Там – напольные чаши, все в цветах. Там – блюдо с тысячью мельчайших цветков, размер его не более одного метра. Там – какие-то индейцы, бизоны, лошади. Там – тела быков, коррида, рогатые буйволы, фигурки орлов и фазанов. Там...

Имеются тут, конечно же, изящные миниатюрные статуэтки: грациозные девочки в ярких платьицах, совсем не усталые крестьяне и мастеровые, нарядные господа – каждый за своим делом. А ещё – копии на фарфоре знаменитых шедевров европейской живописи.

Неужели такое возможно?!

И конечно же, сосуды, чашки, кубки, чайные и столовые приборы...

И вот я опять на левом берегу Невы, у дома, где Дмитрий Иванович Виноградов извлёк из жерла печи первую русскую фарфоровую чашечку.



Утлый домишко смотрит на реку подслеповатыми оконцами, на стене давно нечищенная доска: «В этом доме жил и работал...»

Ему, первооткрывателю, принадлежат эти слова: *“Огонь всё то совершает, а я ему спорить не могу!”* Истинно русский гений, творец, изобретатель, он не умел спорить не только с огнём, но и с сильными мира сего: обогатив величайшим открытием Россию и царский двор, он закончил жизнь свою посаженным на цепь у печи обжига, придуманной и нарисованной когда-то на бумаге им же самим. И с тетрадкой рецептур фарфоровой смеси под мышкой... Вот они, судьбы гениев! Мало того, детищу его, порцелиновой мануфактуре, посмертно присвоено было имя Михайлы Ломоносова, не имевшего к сему открытию ни малейшего касательства – о, прегрешенья наши!..

До чего же ты жестока, Россия, к великим и преданным тебе всею душою сынам!

Но – всё равно, всё равно...

Каждый должен сам, только сам, собственной своею душою, своими руками возжечь и сберечь в себе пусть и малую искру, пусть малую толику этого непередаваемого белого света...



## ЧЕРНОТА ПАЛЕХА

Хочу воспользоваться случаем и отдать дань восхищения и любви к давно пленившему меня, и не только меня, ни с чем не сравнимому Палеху. Это вовсе не дань моде: любовь и восхищение к нему взрастил я в себе задолго до того, как эти маленькие совершенства получили рекламу, всесветную “раскрутку” и заняли прочное место в дорогих лавках под вывеской «Russian Souvenirs».

Трудно найти человека, который бы ни разу в жизни не любовался этими прелестными шкатулками, ларцами, брошами, просто пластинами: на их чёрной лаковой поверхности всеми цветами радуги, а более всего – ярким золотом и алой киноварью скрупулёзно выписаны целые сцены из сказок, былин, песен. У многих эти необыкновенные вещи сохранились ещё от прежних времен, а немногим посчастливилось стать их обладателями недавно. Неподражаемой лаковой миниатюрой восхищаются специалисты

и любители искусства на выставках в музеях всего мира. Это знаменитый Палех – одно из маленьких чудес России, как называл его Максим Горький.

Палехские работы невозможно спутать ни с чем: уже издалека они завораживают, притягивают к себе яркими чистыми красками на загадочно поблёскивающим чёрном фоне. А вблизи и вовсе невозможно глаз оторвать: из окружающей блестящей черноты скачут пред тобою на тонюсеньких ножках в золотой сбруе кумачовые кони с человеческими глазами; грациозные русские красавицы легко ступают, словно бы летят над землёю, так что травушка-муравушка кудрявая даже не шелохнётся; стройные богатыри врагов своих одной рученькой наземь повергают, а у богатырей тех всякий завиток волос, всякое колечко кольчуги златом-серебром выписаны; карлы длиннородые да черти рогатые по тёмному небу летают, страх наводя на православных... И диво-дивное: каждая фигурка, каждая былинка в самой изящной своей позе замерли, а вместе всё это живёт и движется по назначению своему и всё начинается и всё кончается на этом чёрном блестящем поле.

Когда держишь в руках это маленькое чудо света, неудержимо тянет погладить. Осторожненько проводишь пальцем по прохладной глади – и рука словно бы удивляется, что не осязаемы все они: острота богатырского меча, купол колоколенки; шершавость камней на утёсах; гладкость шелков и парчи. Очень хочется погладить – поэтому, едва начинаешь разглядывать произведения палешан за музейным стеклом, поначалу кажется, будто чего-то не хватает. Но постепенно увлекаешься и забываешь обо всём на свете.

Было время, я горячо увлёкся декоративно-прикладным, народным и самодельным искусством, мне тогда казалось, что это – новый путь в русском, а значит, и в мировом искусстве. Я изучал соответствующие экспозиции в музеях, не пропускал ни одной выставки и всё более очаровывался всем этим. В результате я предпринял однажды поездку к ним в Палех, туда, где рождались эти маленькие шедевры.



Поразительно, неповторимо это собрание миниатюры в Палехском музее. И спрашиваешь себя и других в изумлении: откуда всё это взялось?!

Небольшой посёлок в глубине России: деревянные постройки его, как и везде, всё более вытесняются кирпичными; магазин, асфальт, школа, почта

и – словно проколов землю остриями пяти куполов и колокольни – растёт из зелёной, из тёплой земли старинный Крестовоздвиженский собор. Внутри собора – святыни для палешан. И религиозные, и художественные – это превосходно сохранившиеся и бережно охраняемые фрески старинных палехских мастеров, бесценные иконы. В отличие от Ростовской и Московской традиции (сплошная “ковровая” роспись стен и плафонов), здесь каждый библейский сюжет заключен в отдельную композицию. Приглядевшись внимательно, с радостью узнаёшь вдруг знакомые уже пластику фигур, проработку деталей, упругие линии растений и одежд, выразительность отдельных фигур и общее их движение.

На позолоченном иконостасе можно увидеть иконы, близкие по стилю к строгановскому и новгородскому письму, и постигнуть связь “нового” Палеха с древним искусством. А где-то ещё глубже в веках маячит персидская и китайская лаковая миниатюра...

Так, Палех являет себя уже как полноценное художественное явление в чреде развития мирового искусства.

Удивительное дело – а, может быть, и закономерное? – работать в палехской манере могут только художники, живущие здесь. Бывало, рассказывают, уезжали некоторые, в надежде пересадить цветок прекрасного искусства в другую землю, но он – увы! – нигде не приживался. Работать палехскую миниатюру оказалось невозможным ни в каком другом месте, кроме как здесь, где речка Палешка, где невысокие раздольные холмы, где пыльные дороги среди ржи, где роши берёзовые шумят под ветром, где рядом, буквально бок о бок, работают единомышленники, единоверцы.

Явственно и неизбежно перед нами открывается: Палех – это не просто безделица, что годами пылится у бабушки в буфете, это – явление большого искусства со своей историей, своей философией, своеобразной техникой, со своим стилем и методами решения художественных задач, а значит, решения и наших больших и малых проблем.

Первое впечатление от палехского собрания лаковой миниатюры никогда не стирается: стоит вечером закрыть глаза – из темноты появляются полыхающие золотом алые птицы с роскошными хвостами, развеваются яркие плащи и знамена воинов, огненные кони мчатся сквозь чёрную ночь, грациозно вытягивая копыта...

Находившись за день по Палехскому музею, но не пресытись увиденным, (это невозможно!), я лежал на кровати в местной старенькой, но гостеприимной гостинице, и отчётливые видения, одно за одним, всплывали в моём сознании...



Глаза закрыты, а из темноты появлялись, как по волшебству, полыхающие золотом алые птицы с роскошными хвостами, распускались сказочные цветы, в черноте ночи пламенело вырванное из груди сердце Данко, проплывали русские богатыри и красавицы в ярких, развевающихся одеждах. И, конечно же, огненные кони, полные изящества и грации, мчались на хрупких тонких ногах сквозь тёмную ночь, вытягивая копыта, как балерины – носочки...

К утру я понял всё величие и глубину открытия, совершённого за полвека палехскими мастерами: они нашли великолепную блестящую черноту, именно ту, исходную – что до сотворения Света – Тьму. И уже из неё, будто по воле Создателя, словно бы в Его уставшем за шесть дней творения сознании, возникли далее Свет и Цвет и весь этот одухотворённый человеческий, но по временам не всегда человеческий мир...



Не рассказанные ли длинными зимними ночами сказки натолкнули кого-то из палешан на мысль, что фон должен быть чёрным, как черно поблескивающее оконце избы, на котором что-то рисует мороз и за которым творятся дивные дива?..

Палех пишет по штукатурке, Палех пишет по белой бумаге, по дереву, даже по камню, даже по латуни... Однако без этой блистательной черноты, Палех не состоялся бы во всём своём нынешнем великолепии.



Долго не мог я сообразить, с чем же это очень далёким от Палеха и, вообще, от искусства связывалась для меня эта игра цвета на чёрной блестящей поверхности. И наконец, вспомнил. Ну, конечно – жидкие кристаллы! Неожиданная, но знаменательная связь...

Есть такие вещества, молекулы которых легко перестраиваются под действием, например, электрического поля. В электронных часах, так популярных сегодня, электрический сигнал меняет контраст на жидкокристаллической цифровой пластинке. Сейчас появились экраны телевизоров и компьютерных дисплеев на жидких кристаллах.

Другие жидкие кристаллы изменяют свой цвет под влиянием тепла. Стоит положить на руку пластинку с тонким слоем жидкого кристалла,

как сквозь стекло на чёрном фоне возникает удивительно живая игра цвета с резкими переходами от глубокого алого цвета (где похолоднее, как ни странно!) к зелёному, лазурному и через золотисто-жёлтый – к синему (где теплее всего). Дохни на пластинку – и прежний рисунок, как по волшебству, сменится новым. И растут эти необыкновенные кристаллы здесь же, почти рядом с Палехом – в славном городе Иваново.

По делам службы приехал я однажды в Иваново, в пединститут (ныне он университет), где дружелюбные люди старались помочь мне в решении одной научной проблемы. Там я впервые увидел (прежде лишь читал об этом) чёрную плёнку под блестящим стеклышком, а между ними – слой жидкокристаллического вещества. Стоило приложить к такой пластинке палец, как под ним начиналась изумительная игра цвета с чёткими переходами от высокого алого цвета к спокойной лазури, от золотисто-жёлтого к глубокому ультрамарину. А на лацкане пиджака одного из первооткрывателей этого чуда сиял палехской росписи значок.

Тёплые руки художника и умные руки учёного творили каждый свою особую, но в чём-то очень схожую красоту.



Искусство Палеха – то, что кому-то может показаться красивой безделушкой, сказочной картинкой, оборачивается вдруг жизнеутверждающим миропониманием, воплощением народной, веками проверенной мудрости. И это не просто развлечение – перед тобой открывается вдруг явление большого искусства со своей программой, со своеобразной техникой, со своим стилем и методами решения художественных задач. И всё это выводит палехский феномен далеко за пределы просто декоративно-прикладного искусства.

Об этом направлении в искусстве нужно бы писать много и подробно. Но не в этой книге, однако.

Будучи у них там, в Палехе, я спрашивал у многих: почему они не пишут в своей живописной технике образы святых, ведь это прямо просится на палехский чёрный лак? В ответ – неопределённое пожатие плечами. Только спустя десяток или более того лет я с радостью обнаружил в сувенирных

лавках прелестные пасхальные яички с Иисусом Христом и Богородицей, а также воспроизведение иконок с ликами святых.

Люди на выставке плотно обступают художников – многое хочется выпросить у создателей этого воплощённого чуда! Палешане охотно и подробно рассказывают, какими кисточками пишут (из беличьих хвостов!), как разводят темперу уксусом в яичной скорлупке, как сусальное золото “творят”, то есть пальцами в пыль растирают... Как золото “творят”, рассказывают обстоятельно, а как творят маленькие свои шедевры – скупое, в двух словах:

– Так вот, из себя всё, у нас оригиналов нет...

Да и не рассказать никому, что конкретно происходит в душе художника – от замысла до последнего мазка и далее – до выставки.

И тут приходит на память рассказ Константина Паустовского про бедного старика, всю свою жизнь собиравшего по пылинкам золото в мастерской хозяина-ювелира, чтобы в конце концов выплавить золотую розу для любимой своей дочери. Палешане же своими руками золото в пыль растирают и создают из него для нас с вами прекраснейший цветок, который дороже любого золота.

А сами при этом в полной скудости житейского существования пребывают, увы! Но об этом сейчас не будем, чтобы не расстраиваться...

Белый свет фарфора и чёрная тьма палехской лаковой миниатюры... Как не вспомнить ещё раз гениальные слова Иоганна Вольфганга Гёте:

*Свет и тьма суть отнюдь не цвета, это две крайности, меж коих и существуют цвета благодаря модификации того и другого.*

Ну, а теперь несколько мыслей-воспоминаний-переживаний, связанных с духовной Божественной сутью Света.



Однако для начала, кратко, предыстория событий, однажды перенёсших меня из прекраснейшего на всей Земле города на Северо-Западе России в знаменитый город Харбин на Северо-Востоке Китая.

В конце 80-х – в начале 90-х годов что-то надломилось в сознании и в теле моей страны, и, наверное, самым бедственным образом надлом этот отзвучал на системе образования, в частности, высшего и, конкретно, на нашем учебном заведении, по тогдашнему наименованию – ЛИТМО. Оставляя за скобками прочие печальные знаки и реалии того времени, напомним лишь, что и вузовская наука вошла в глубокий кризис. Чего только

не предпринималось для ее спасения и поддержки тогдашним руководством Института и рядовыми преподавателями.

И вот совершенно неожиданно (для меня, по крайней мере) помощь пришла из далёкого Китая. Надо, однако, отдать должное нашему ВУЗу: на протяжении многих лет до того он готовил специалистов для Китая и всячески содействовал становлению тамошней оптической науки и технологии. Китай в то время только-только начал оправляться от последствий своей “культурной революции”, и вот к нам в Институт пожаловала делегация руководства Харбинского политехнического института, в результате визита был подписан Договор об академическом и научно-техническом сотрудничестве, включая обмены специалистами. Видимо, я оказался в нужное время в нужном месте и через несколько месяцев времени был командирован в ХПИ. И оказался словно в ином мире.

ХПИ (по-китайски, Ха Гун Да) образовался из Харбинского русско-китайского политехнического техникума, созданного в 1920 году для подготовки технологических кадров для строительства и обслуживания Китайско-Восточной железной дороги (КВЖД). Первым ректором учебного заведения был русский инженер А.А. Щёлоков. Сейчас это Харбинский политехнический университет, входящий в десятку лучших ВУЗов Китая.

При общей скудости тогдашнего существования в Китае меня приятно удивил парк самого современного исследовательского оборудования в Центре Анализа и измерений ХПИ – уже тогда китайцы взяли курс на всемерное развитие науки и образования и не жалели на это денег. Сейчас результат, как говорится, налицо, а нашим организаторам науки всё это до сих пор невдомёк.



Одним словом, я засучил рукава и окунулся в работу и за короткое сравнительно время намерил и наисследовал столько и такого, на что в России ушли бы годы и годы и, возможно, впустую.

Кроме моей науки, не упустил я и бесценной возможности познакомиться и с эмигрантским Харбином, мне удалось захватить взглядом черты этой уходящей Русской Атлантиды. Мои очерки о ней опубликованы в российских журналах и в книжке «Художества, Дороги, Братия».

А теперь вернёмся к духовной ипостаси предвечного Света.



## ЦЕРКОВЬ ПОКРОВА

...Чувствуя себя не совсем здоровым и совсем не довольным собою в последнюю неделю, шагаю ясным воскресным утром по каменной брусчатке Дачжицзе (Большого проспекта) от Политехнического в сторону русской православной Церкви Покрова Божией Матери. Над головой сияющая ультрамариновая бездна, справа над крышами плывёт, качается, не отставая от меня, тяжёлый шар солнца, розовый, как расплавленная медь, смотрю на него, и глазам вовсе не больно.

Вокруг кишмя кишит человеческий муравейник: гомон, клаксоны, звонки, неразбериха. Народ выбрался из тесных своих жилищ, чтобы подставить лица последней ласке октябрьского солнышка. На асфальте вдоль проспекта гряды, валы, брусчатки изумрудной длиннолистной китайской капусты, более похожей на салат. В это время её завозят в город в невероятных количествах для заготовок на зиму, стбит она несколько фэней (копеек), при желании можно бы, думаю, взять её и за просто так. Обходишь капустные горы, наступаешь кому-то на пятки, тебе наступают – здесь самое бойкое место в микрорайоне.

Очередная зелёная насыпь перед грузным, багрово-кирпичным телом Церкви наводит на грустное сравнение с могильным холмом...

Подозрительно приглядевшись к припозднившемуся прихожанину, привратник-китаец с видимой неохотой отводит передо мной тягуче скрипящие прутья калитки. Со ступенек паперги спархивают три незнакомые мне румяные молодницы русской стати, на мой полупоклон не отвечают и испаряются, как мечта.

Внутри, со света, не сразу и различишь, кто сегодня в церкви. Пахнет воском и ладаном, пламечко на кончике свечки у ближайшей иконы трепещет, кажется, вот-вот сорвётся и улетит, как душа, вверх, под купол. А оттуда, с плафона, взирает на прихожан строгий лик Иисуса: “Азь есмь свѣтъ міру”, – написано в раскрытой книге на его шуйце. По стене и по всей высоте подкупольной арки пущена орнаментальная строчка в виде крестиков и ломаных росчерков.

Под гулками сводами гудит маслянистый баритон отца Григория, ему слабо вторят два трепетных старческих голоса.

– Какая акустика, правда? – шёпотом замечает моя знакомая Вера Николаевна, она не пропускает ни одной службы.

И правда, несильные голоса певчих наполняют вибрирующим эфиром весь объёмистый ларец церкви.

Отец Григорий привычно отворяет и затворяет Царские врата, заученно проделывает, что положено, в алтаре, речитативом проговаривает текст на церковнославянском языке, фигура его в полном облачении отражается в



*Литератор Александр Новиков читает своё произведение, 2001 г.*



*Профессор А.Ф. Новиков во время командировки в Китай, 1992 г.*

стекле, покрывающем образ Михаила Архангела на приоткрытой створке двери. Помогает священнику паренёк-китаец, одетый в своё, как на улице. Девушка, тоже китаянка, простоволосая, в плотно облегающих джинсах наблюдает за порядком в церкви.

Низенькая сутулая женщина, это Любовь Ивановна, в затруднении: ей, по крайней слабости зрения, никак не попасть кончиком своей свечки в листик пламени на канделябре посередине церкви. Раз за разом она промахивается, но всё не оставляет своих попыток. Заметив это, джинсовая девушка спешит на помощь и осторожно направляет руку старой женщины куда следует.

Отец Григорий сегодня, видимо, и сам нездоров: то и дело он звучно высмаркивается в паузах между молитвами.

Стою, слушаю, размышляю с омрачённым сердцем о постигшем Россию лихолетье, мысленно призываю Всевышнего сменить гнев на милость и пощадить близких моих и совсем не близких, всех страдающих ныне в моём далёком Отечестве, не оставить прощением и меня, многогрешного, “убо человеколюбец...”

Солнце украдкой подбирается к окошку на барабане купола и внезапно бросает в лицо мне слепящую струю света – “Азь есмь свѣтъ!!!”

Что это?! Знак свыше? Знак чего? Благословения или беды? Нет ответа...

Отец Григорий в очередной раз отворяет врата, выносит и торжественно демонстрирует то драгоценную дароносицу, то Евангелие в потемневших от времени тяжёлых скрижалях с золотистыми застёжками, то серебряный крест, при этом взыскательно воззряется на паству из-под нависающих век – все торопливо начинают креститься.

Через несколько минут отец Григорий разоблачится и предстанет тут же, в церкви, в мирском костюме. По внешности и поговору он теперь самый натуральный китаец, по-русски объясняется с видимым усилием и с характерным акцентом.

Покровская церковь на Большом проспекте возвращена верующим сравнительно недавно. Долгое время в церкви размещалась цирковая школа – удобно: высокий свод, крепкие стены, есть где переодеться... Однако ныне Покровская церковь снова живёт и вершит своё душеспасительное дело.

– Не Покровская, – вежливо, но твёрдо замечает мне скрупулёзный Михаил Михайлович, – а Церковь Покрова Божией Матери. Тут раньше, с самого основания, над входом икона висела – образ Пресвятыя Богородицы, такая хорошая икона. Во время культурной революции делась куда-то... Три тысячи рублей золотом стоила! Вот какая была...

Всё, что касается обрядов, старых обычаев и старого Харбина в особенности, он знает, наверное, лучше всех старожилов. Вот разве что покойный брат его Алексей Михайлович помнил поболее. Михаил Михайлович знает и помнит наизусть все службы, все молитвы и, несмотря

на почтенный свой возраст, каждое воскресенье и в святые праздники поёт в церкви.

– Как вы только помните всё это? – удивляюсь я совершенно искренне.

– Ну, а как же иначе? – не понимает он. – Ведь мы на этом выросли: в школе Закон Божий нам преподавали, и потом всю жизнь с Верой, с Церковью не расстаёмся... А вы сам православный, крещёный?

Церковь Покрова Божьей матери сделалась средоточием духовной и общественной жизни русских харбинцев и приезжающих из России. Каждое воскресенье, а то и чаще собираются здесь те, кто уцелел на крутых харбинских разворотах судьбы, и те, кто на время очутился здесь. Они, как могут, поддерживают друг друга, помогают переносить житейские тяготы и более серьёзные жизненные невзгоды, хранят, не дают угаснуть всё более слабеющему огоньку русской жизни вдали от Родины, жертвуют церкви скудными своими юанями или дарёными долларами, но более всего, конечно, временем своим и щедростью души своей.

– Ведь нас тут мало, совсем уже мало осталось, – сетует женщина с заострёнными тонкими чертами смуглого лица, в юности, видимо, очень красивая, – сами же видите. Вот и помогаем друг другу: навещаем, если заболит кто, деньги собираем, продукты приносим. А кто нам ещё поможет? Все так... Есть тут у нас самые бескорыстные: Нина, Люба, Валя, да и все другие тоже так...



Удивительно ясные, открытые лица и глаза у харбинских русских, они так и светятся доброжелательным интересом к ближнему, уважением к людям. И ещё читается на их лицах невыказываемая печаль и сдержанное внутреннее достоинство. Как непохоже всё это на привычную нашу ревнивую подозрительность по отношению к товарищу, к соседу, наше неприязненное любопытство к делам и к частной жизни знакомых и незнакомых. И уже требуется некое внутреннее усилие, чтобы совершить что-то доброе и удержаться от злобы. И вот, пообщавшись с харбинскими старичками, сам начинаешь ощущать, как становишься чище, проще душою, и о людях, даже неприятных тебе, перестаешь думать с жёлчью, а уж хорошим людям не устаёшь умиляться...

...Служба окончена, гасят свечи, завешивают образа. Переодевшийся священник житейски беседует с сотрудником Аэрофлота о приобретении

билетов для себя в Хабаровск, женщины толкуют о своих хозяйственных делах.

Пожимаю на прощание прохладные и горячие руки харбинцев и выхожу на солнышко. Иду по Большому проспекту Харбина, мысленно продолжаю прерванные разговоры.

На секунду приостанавливаюсь, прислушиваюсь к себе – и вдруг ощущаю: прошло! На душе ни следа уныния, и телесной болезненности как не бывало...

*Впервые опубликовано в журнале  
«Аврора» №3, 2009, с.68–83*

## ЧАСТЬ III СУТЬ ВРЕМЕНИ

*(Из книги «Время наших часов»)*



Сначала незаметно для себя, а после все больше и больше я полюбил смотреть часы. Именно так: не на часы, а – смотреть часы. Приходя в дом к друзьям или к малознакомым людям, прежде всего ищу глазами часы. Знакомясь с человеком, обращаю внимание на то, какие у него часы, под рукавом или в кармане хранит их, как извлекает, как смотрит на них – это многое говорит об их владельце. Отношение ко времени и, как частность, к часам очень точно характеризует человека. Однако и мир часов сам по себе есть, совершенно особенное отражение нашего мира с его природными корнями и внешними условностями, с его грубой реальностью и туманной мечтательностью, с его безысходной борьбой и бессмертной любовью, с его пошлостью и непредсказуемостью, с его подлостью и величием.

Не пропускаю ни одной выставки часов, готов часами разглядывать часы – лицо в лицо.

У человека лицо – у часов личина.

Однажды в музее встретил часы, выполнены они были в виде скульптурного портрета человека — издали смотрелось так, будто на постаменте изображение в натуральную величину какого-то сановника елизаветинских времен: букли водопадом струятся на плечи, гордая грудь в орденах и лентах, величественный постанов головы. Только подойдя

вплотную, обнаружил, что у портрета вместо лица белая личина часов, эмально гладкая, с цифрами по кругу и стрелками под углом. Человек-часы... Каждый из нас, если вдуматься, это живые часы.

В настороженной тишине музейного зала со всех сторон неотрывно следят за мною пристальные глаза времени. Медленно бреду сквозь этот строй, вглядываюсь в личины, лица, лики: часы громоздятся, высются, горбятся, покоятся передо мною – и все они стоят. И ещё – молчат.

*Ах, сударь, всё, что нужно от часов,  
Чтоб тикали и говорили время...*

Музейные хранители щадят уникальные невообразимой сложности внутренности часов от износа, низкий поклон за это. Однако часы лишены этим благодеянием своего неповторимого голоса.

Как часто и нас с вами добрые наши зрители лишают любой возможности подать собственный голос!

Меж тем хорошо слаженные часы в заботливых руках столетиями ходят, бьют и поют без отказа. Но в музее время для часов останавливается, даже солнечные, от рождения молчащие часы в рассредоточенном свете музейных витрин ничего не показывают – всё устроено так, что даже скользящая тень немого времени не касается потемневшей личины часов, изборождённой прямыми и дугообразными линиями паутиной толщины, словно сеткой морщин от многовековых размышлений. Восточные мудрецы утверждают, что по морщинам лица можно читать судьбу и характер его обладателя: самая верхняя морщина на лбу, например, несет знак Сатурна, божества времени...

Круглые рожицы старинных часов с любопытством ловят каждое моё движение, затейливое их убранство напоминает то карнавальный костюм, то будничный наряд. Кажется, они незаметно поворачивают головы в мою сторону.

А те вон напольные часы в углу, в рост человека, напоминают издали измождённых старух-богомолок; тёмного дерева часовой шкаф с резьбой – это словно салоп в складках, висящий на угловатых костистых плечах.

Старинные часы, собранные в этом просторном зале, видели, надо думать, не одни лишь блеск и благородство – какие драмы, какие трагедии разыгрывались перед их безглазыми, безустыми личинами, знают теперь только они. Тени и блики на потускневшей позолоте и замутившейся полировке дорогого камня – единственный след памяти о бесследно прошедшем времени...

Словно магнитом, тянет потрогать музейный экспонат и, перехитрив бдительность профессионально дальнзорких зрительниц, погладить загадочное существо по каменной холодной коже или по бронзовым

кудрям. Однако рука на полпути застывает, остановленная недреманным гипнотическим взглядом седой женщины в углу. Увы, приходится ограничить богатство восприятия одним лишь зрением, да ещё обонянием: старая бронза неожиданно свежо пахнет вблизи грозным озоном и даже как будто – ландышем...

Бросаю случайный взгляд в окно и вдруг открываю для себя, что это – необходимая, живая часть музейного интерьера: маленькие издали деревца качаются рассыпающимися под ветром ветвями, игрушечный автомобиль пробегает между часами, застывшими в простенках, перебирают ножками крошечные человечки, резво скачет собачонка – и всё это без единого звука, они ведь тоже часть музейного зала.

На стенах висят картины, на одной из них изображена торговая площадь средневекового города: ремесленники, дворяне, служанки – всё нарядно, пышно, красочно, живо. На башне – часы. Приглядываюсь внимательнее: а стрелки-то движутся! Часы идут!

Всё вдруг выворачивается наизнанку: нарисованная картина кажется окном в живой мир, а живая жизнь за музейным окном – бесцветной поделкой малоискусного художника...

Время в музее незаметно и невозвратно истаивает – сколько часов или столетий прошло? Оказывается, мои карманные часы, словно по приказу, остановились тоже. Но как их здесь ставить? Как теперь задать им единственно верный ход?..



От самых ранних лет моих память сохранила обрывки фраз, разрозненные звуки и запахи, телесные ощущения, едва связанные между собой – наподобие лоскутков медлительно разворачиваемого перед глазами цветастого полотна.

Немного впечатлений осталось от той первобытной поры, однако совершенно отчётливо сохранилось ощущение текущего вокруг меня и сквозь меня потока невесомой, неизменно ускользающей от восприятия материи. Поток этот иногда замедлял своё движение, иногда ускорял его, порою вовсе останавливался, но присутствовал всегда.

...Негорячее, но очень яркое жёлтое солнце заливает нашу улицу, каменные плечи домов плотно притиснуты друг к другу, стены негладкие, колкие наощупь. Ровное течение стен прерывается тут и там провалами глубоких подворотен.

Мамина рука постоянно тянет меня куда-то вперёд и вверх, и это, я чувствую, имеет тоже какое-то отношение к неуловимому времени. Не попробовать ли остановить его? Упираюсь, торможу сандалиями по шершавому асфальту.

– Мам, а мам, – дергаю я её руку, – вот это, что мы сейчас идём и всё как есть, этого, что, уже больше никогда-никогда не будет?

– Ну почему же не будет? Завтра снова пойдём за хлебом...

– И все будет точно-точно так же?

– Ну, может быть, не совсем точно, что-нибудь, конечно, изменится.

– А воробей будет здесь сидеть? – допытываюсь я, наблюдая, как качается на гибкой ветке пушистый серый комочек.

– Воробей и на другое место перелететь может, – терпеливо поясняет мама.

– А почему на другое? – не унимаюсь я.

– Потому что “почему” оканчивается на “у”, – теряет терпение мама. – Пошли скорее, времени нет...

– А почему его нет?.. Что же тогда есть?!

Рука осторожно, но настойчиво тянет меня вперёд, я неохотно двигаюсь с места и по пути заставляю себя запоминать всё хорошенько, чтобы завтра проверить, останется или не останется всё как было.

Назавтра, если ничто не отвлекло, я жадно приглядывался ко всему окружавшему меня: не изменилось ли что-нибудь?

И обязательно что-то оказывалось не таким или находилось уже не там, где было вчера. Жёлтое солнышко уже не слепило глаза отблесками окон верхних этажей домов, небо было не голубое, а серое, сыпал маленький надоедливый дождик, знакомый воробей теперь уже не раскачивался на ветке, а сидел под балконом второго этажа нашего дома, вцепившись когтями лапками в палец каменной женщины, державшей на плечах целый балкон. Тополиные листья уже не порхали по воздушным ступенькам – намокшие, они тяжело валились с почернелых ветвей на землю, иногда вместе с ветками.

Течением времени меня несёт и несёт по бесконечному каменному жёлобу очень старой городской улицы. Мимо меня плывут дома, то весёлые и нарядные, то суровые, и хмурые. Огромные здесь, рядом со мной, они делаются далеко впереди всё ниже и ниже. Когда мы с мамой дойдём до конца улицы, я буду выше всех домов, выше тополей – скорей бы туда!

Но странное дело – дома не становятся ниже, и я не прибавляю в росте, хотя прошли уже вон сколько. Веду рукой по холодной шершавой стене дома, ладошку царапает, словно наждаком, но это не больно – скорее щекотно. Под косыми лучами невысокого солнца зернистая поверхность местами вспыхивает сотнями весёлых искр и тотчас гаснет, делаясь серой и скучной, как прежде. Жаждающий свежих впечатлений взгляд скользит вдоль плоскости стены и словно тоже обдирается о её шероховатость. Иду

я, идёт мама, идёт время, идут дома, а деревья рядом с нами всё такие же огромные и всё так же далеко впереди та недостижимая точка, из которой плывёт и растёт мне навстречу всё окружающее меня, и страшно хочется туда, в самое начало, и зажать в ладонях источник времени, моего времени.

Рядом с аркой, ведущей в наш двор, высунули из стены свои морды два морских чудовища: разинутые пасти с вывороченными губами, расширенные ноздри, выгаращенные глаза, волнистый гребень над крутым дельфиньим лбом. Перемогая страх и готовый в любой момент отдернуть руку, трогаю пальцем высунутый толстый язык чудовища... Тритоны недвижны, для них я не существую, только поэтому они не карают смельчака.

Если задрать голову, высоко над тритонами видишь вросшие в камень изваяния женщин и мужчин – пара слева, пара справа – без одежд, но зато в шапках странного вида: с цветами, с раковинами гигантских моллюсков, со свисающими с головы водорослями.

Серого песчаника мужчины, спиной к улице, откинулись назад, круто прогнулись в торсе, ягодичные мышцы предельно напряжены. Могучие мускулы рук и спины также напряжены – силачи держат на ключицах длинный балкон второго этажа, а тяжесть это неимоверная. Один из мужчин стар и бородат, у него длинные волосы, заплетённые совсем не по-мужски в косу, начинающуюся почему-то с самой макушки. Как я сейчас понимаю, это аллегорические изображения четырёх великих русских рек – Невы, Волхова, Днепра и Волги, наподобие тех фигур, что сидят в величественных позах у подножья Ростральных колонн. Не исключено, впрочем, что дом моего детства украшали изваяния других морских божеств афинского пантеона, так что старец этот мог быть, скажем, Нереем, у которого, если верить мифам, борода и волосы были из водорослей. Так или иначе, изваяния притягивают к себе внимание, тревожат воображение.

Старик словно только что повернул своё лицо, заросшее водяной растительностью, и, не мигая, повелительно, даже свирепо смотрит в сторону гранитной женщины рядом с ним. Взгляд божества совсем как у моего отца, когда он сердится.

Из двух женщин, смотревших на прохожих с фасада нашего дома, мне больше нравилась именно эта, рядом со стариком: молодая, совсем ещё девочка, видимо его дочь, совершенно нагая, если не считать нитки бус на шее. Она, верно, давно бы сгорела со стыда, когда бы не была каменная. Взгляд её, скромно потупленный, постоянно ускользал куда-то и тем более привлекал меня, тогда ещё совсем маленького мальчика. Личико девушки было правильно, миловидно, но, как я понимаю сейчас, невыразительно, но тогда она мне даже снилась ночами – живая, весёлая, из человеческой плоти, не из камня.

Мне казалось, отец за что-то бранит свою дочку – может быть, за то, что плохо держит балкон? Мне было жаль девушку, так несправедливо обижаемую. Сам я тоже рано познал несправедливые обиды.

Гуляя один, я часто топтался, на удивление ворчливым прохожим, около арки своего дома, задирая голову, и всё старался стать на линии взгляда моей красавицы и мысленно, глаза в глаза, подбодрить её. Такая точка на тротуаре скоро находилась, но статуя бесстрастно глядела сквозь меня пустыми, без зрачков, глазами.

Разочарованный и даже оскорблённый, я отходил к другой паре. Здесь мужчина был помоложе, без бороды и без косы. Он стоял в той же позе, что и старик, и тоже смотрел в сторону своей соседки и тоже, казалось, сердился на неё. Горбатый нос, требовательный взгляд, открытый, словно застывший на полуслове рот – похоже было, он за что-то выговаривал своей жене. Не знаю почему, но мне думалось, что эта женщина ему именно жена. На голове мужчины красовалось некое подобие мориона, средневекового шлема, какие выставлены в Рыцарском зале Эрмитажа.

Женщина, в четверть оборота к мужу, в противоположность моей любимице, не молчала, а возражала сердитому человеку рядом с ней, возражала, как видно, умно, пряча ироническую улыбку, и последнее слово, полагаю, оставалось всегда за ней. Сейчас, на мой вкус, я бы, конечно, предпочёл именно её. Голова женщины тоже была украшена шлемом с гребнем, что составляло единственный её наряд, но она вовсе не стеснялась своей наготы, похоже, просто не обращала на такие мелочи внимания. На плечах у нее покоилась раковина с широким раструбом, свисали какие-то цветы или водоросли. Тянуло прикоснуться, провести рукой от плеча по груди, по животу, к бёдрам, чтобы рукой почувствовать совершенство этих форм и убедиться... Убедиться в чём? В том, что великолепное тело не живое, что грудь и живот не тёплые, не податливые?

К сожалению – или к счастью? – роста тогда не хватало для исполнения этого грешного желания. Впрочем, мне и сейчас не дотянуться до моих божественных женщин...

Однажды, уже студентом, в коридоре белоколонного нашего Политехнического института я словно окаменел от удивления и восхищения: навстречу мне шла девушка с идеальными чертами милого лица – я понял, что это было живое повторение каменной прелестницы моего детства. Поражённый, я и не мыслил себе подойти, познакомиться – только смотрел на неё издали и даже не испытывал ни малейшей ревности, когда видел, как менее сентиментальные мои друзья-студенты брали её за локоток, обнимали за плечи, дёргали за рукава и пуговицы. Они не знали, что за божество перед ними, я же знал и не приближался: ведь в жизни должны быть неприкосновенные ценности, пускай к ним и тянет всем сердцем...

Наш старый дом со своим барочным убранством, с аллегорическими фигурами на фасаде, с мордами тритонов, с рожицами купидонов, с

окаменевшей пеной раковин, цветами, гребнями напоминал издали огромные, почерневшие от времени декоративные часы, только на месте циферблата темно зиял глубокий провал подворотни.

Огорченный оскорбительным невниманием каменных истуканов к моей особе, я поворачивался и нырял туда, где должна была находиться личина часов и там, во дворе-колодце, забывал на время свои смешные обиды, забывал о времени...

Когда-то в нашем доме жил известный общественный и музыкальный деятель Д.В.Стасов, в разное время здесь размещались Русское товарищество «Нефть», доходный дом, Машстройтрест, потом Спиртотрест (знаменательно!), интернат для иностранных «спецов» и, наконец, гостиница «Нева»...

А много-много лет позднее, непостижимым витком судеб, в одном из соседних домов по той же улице обосновался гуманитарный факультет нашего благословенного Университета ИТМО, там я тестирую раз в год аспирантов по английскому языку... И однажды среди аспиранток я вновь признал ту каменную девушку моих предрассветных мечтаний, но было уже поздно!..

Слева от зияющего провала подворотни нашего дома – вход в гостиницу «Нева». Особую привлекательность для меня, тогда отрока, составляли высокие – от пола до потолка – зеркала в неширокой прихожей гостиницы. По стенам – пилястры с классическими капителями, растительная лепнина, несколько мраморных ступенек вверх. Зеркала украшены изысканным обрамлением с барочным картушем наверху. Поставлены они одно супротив другого, и если стать на площадке меж ними и посмотреть налево и направо, то открывается закругляемая широкой дугой перспектива зеркальных рам, плавно уходящая в бесконечность, словно бы анфилада комнат, чем далее, тем более притенённых. И в каждой из них (многократно умноженный) стоял не кто иной, как я!

Спустя много лет я имел случаи останавливаться между этими замечательными зеркалами уже не один, и бессчётное множество пар, неотлично похожих на нас, переменивших своё право на лево (о, это наше многожды оспариваемое мужское право – налево!), испытующе глядели нам в глаза каждая из своего купе... И сердце у каждого из нас оказывалось в зеркале не слева, а справа – торжество принципов симметрии и антисимметрии.

Двое в купе, двое в купе...

Взгляд вперёд: сквозь стеклянные входные двери таращатся на посетителей очумелые чёрные очи чучела огромного медведя (Ausgestopfter Bär – «Превед, медвед!»), оскаленная белозубая пасть, в лапах – поднос из белого серебра...

Чаще всего вспоминается весна в нашем дворе: грязными ручьями сходит с асфальта снег, небо с каждым днём становится всё синее, всё выше. Яркий лоскут света натягивается на жёлтой штукатурке стены. Если прижать пальцем неосязаемую нить, разделяющую свет и тень, и подождать несколько минут, нить незаметно сдвинется, и палец окажется в тени. Куском угля прочерчиваю линию на границе света и тени, и так, сам не подозревая того, сооружаю солнечные часы, изобретённые за двадцать пять столетий до моего рождения. Каждое живое существо повторяет в своём развитии биологическую историю вида, точно так же мозг человека более или менее явственно воспроизводит духовный путь человечества. Быть может, в этом явлении и коренится возможность прорицания грядущего, пророческих сновидений?..

Окна верхних этажей отбрасывают вниз во двор яркие белые блики. Повеселевшие воробьи бойко постукивают острыми коготками по жестяным карнизам. Отважные, живые женщины рискованно отклоняются назад, натирая газетами визжащие стёкла.

Клочки бумаги с обрывками фраз, лишённых смысла, планируют от стены до стены.

...Ребятня со всего дома высыпает во двор, у каждого в кармане увеличительное стекло, каждый хвалится перед другими своей “прожигалкой”, завидует тем, у кого она больше и сильнее. Двояковыпуклое, чистой воды, стекло стягивает кое-как пробившиеся во двор жёлтые лучи весеннего солнца в ослепительную точку на любой попавшейся под руку щепке или тряпке. Через секунду точка занимается густым удушливым дымком, и вещь оказывается безнадежно испорченной. Прожигать пробуют всё – горит или не горит? – начиная с дневников и тетрадок и кончая собственными штанами. Каждая вещь под прожигалкой пахнет по-своему: деревяшки – костром в лесу, кожа портфеля – чем-то жареным, аппетитным, горящая пластмасса ударяет в нос непродыхаемым дерущим дымом, только копейки не горят – они нагреваются так, что обжигают пальцы. Самое занятное – наводить линзу на спичечную головку, особенно когда спичка лежит в полном коробке..

Видел однажды занятные солнечные часы в виде пушечки, над запалом её была пристроена линза. Когда подкрадывался полдень, солнечный луч, стянутый в точку, оказывался точно в углублении, заполненном порохом – ударял выстрел.

Постепенно вылепилось убеждение, что время – это когда что-нибудь не возвращается обратно: обугленная в фокусе “прожигалки” деревяшка никогда опять не делается зелёной веткой; упавший на землю лист не приживётся на родимом сучке; каплям дождя не подняться вновь к облакам. Я не знал тогда правды о круговороте вещества в природе и не слышал

чудесной сказки о птице Феникс с золотыми перьями, которая, достигнув старости, сжигает себя, а после выходит из пепла костра самосожжения живой и снова юной.

И уж конечно, ни сном ни духом не ведал я тогда, как незаслуженно жестоко обойдётся время с мамой и как после расправится с отцом. Какие сюрпризы оно ещё готовит для меня, остаётся, к счастью, тайной – до поры до времени.

А пока я ещё совсем маленький мальчик. Земля будет кружиться и кружиться в своём непрестанном коловращении, колоброжении вокруг Солнца и вокруг себя самой, наматывая невидимую нить времени на невидимое веретёнце, и на одном из витков, ничем не отличимых от прочих, нить моего времени порвётся:

*И покамест жизни нить старой Паркой там прядётся...*



*«Мгновению сказать я смог бы:  
Помедли же, прекрасно ты!»*

Этот несмолкаемый вопль вырвался из великой души два века назад и продолжает звучать, повторяемый миллионами смертных по сию пору. Глубочайший смысл заключен в том, что произнёс эти слова человек, соединивший в своём лице гениального поэта и выдающегося естествоиспытателя.

В наш рассудочный век, оказываясь в тупике, человек привычно обращает вопросительный взгляд в сторону науки. Не мог и я, будучи захвачен тайной времени, не обратиться к близкой мне по профессиональной работе физике.

Науки материалистические, как им и подобает, трактуют время как субстанцию заведомо материальную. Время, просвещают нас философы, есть форма последовательной смены событий. «Форма? – задумываюсь я... – А что же тогда представляет собой содержание времени?» – «Содержание неотделимо от формы», — подсказывает мне философский словарь. – «А форма от содержания!» – радуюсь я своей проницательности и тут же огорчаюсь: вопрос о времени остаётся по-прежнему без ответа.

Первое и последнее уверенное умозаключение о времени состоит в том, что оно одномерно и однонаправленно. Не густо, прямо скажем. Ещё говорят, что время связано как-то с пространством, с движением, с тяготением, ещё

с чем? Мне кажется, ещё – с жизнью людей, с моей жизнью, с вашей, с их жизнью. Кто возразит? Нет, это не много прибавляет к интуитивному нашему знанию...

А вот что не является очевидным, однако с непреложностью и блеском доказано современной наукой: на отсчёт времени влияет скорость перемещения тела в пространстве. Удивительное дело: хронометр на спутнике, точнейший, отлаженный до мельчайших долей секунды, отстаёт за месяц на целую минуту в сравнении с таким же хронометром, работающим на земле. Предсказано это явление непостижимым Альбертом Эйнштейном, а обнаружено только сейчас. Благодаря этому явлению космонавты спасают за рейс несколько драгоценных минут утекающей жизни. При росте скорости выигрыш возрастает прогрессивно – поразительно! Межпланетные гонимые возвратятся на землю моложе, чем их сверстники, рождённые ползая, – это так называемый парадокс близнецов.

Что же до меня, я сильно сомневаюсь в осуществимости подобного события, хотя бы и в далёком всемогущем будущем. В самом деле, при нарастании скорости, согласно той же теории относительности, по подобной же формуле должна неизбежно нарастать масса ускоряемого тела, в том числе и тела космического близнеца. Так же будут укорачиваться предметы по направлению движения при сохранении их поперечных размеров. Пытаюсь вообразить собственный профиль, когда я стою вперёд лицом по ходу полёта, потом – когда поворачиваюсь боком, ложусь... Где это будет выглядеть ужасней – трудно себе представить. Подозреваю, что золотую звезду героя за полет нашему близнецу будет просто некуда приколоть...

В годы моего студенчества, помню, полные залы в лекториях и в институтах собирали научные доклады Николая Александровича Козырева. Среди прочего он приводил потрясённым слушателям свидетельства физического, механического воздействия времени на космические тела. В частности, он доказывал, что земной шар сплюснут с полюсов именно благодаря силам времени. Страшно подумать, если время возьмётся за каждого из нас!..



*Старые часы могут остановиться – время никогда...*

Написал эту глубокомысленную фразу и собрался уже порассуждать о пределах, поставленных человеку немилосердным временем, о беспредельности самого времени и о всякой всячине в этом же духе, но что-то не пустило дальше. Сочинение такого рода могло получиться, конечно,

и складным, и содержательным, и, возможно, даже увлекательным. Оно обещало к тому же внести светлую оптимистическую ноту в минорную тональность, в которую я не мог не впасть, обратившись памятью к умершим родителям.

Прошло, однако, несколько минут, и я начал сознавать, что такое рассуждение было бы далеко не новым: этот или подобный афоризм, кажется мне, уже где-то встречался. Но ведь правда и то, что в наше, далеко не юное время сказать нечто оригинальное, совершенно неслыханное до сих пор, невозможно или почти невозможно. Наверное, было это непросто в любом столетии, но каждому поколению его время представляется самым сложным в истории. И все же сейчас, когда науки и искусства всех времен и народов сделались достоянием любого грамотного человека, поразить мир новизной мысли или суждения о чем-либо неизмеримо сложнее.

Теперь мне совершенно ясно, что написанная только что красивая фраза о часах и о времени полностью неверна. Вывернем её наизнанку и убедимся в том, что справедливо и прямо противоположное утверждение: «Старые времена могут остановиться – часы никогда...» К этому можно прибавить, что времена могут вернуться назад, стрелки же часов двигаются только по солнцу – «посолонь...»

Великие скептики древности, такие как Пиррон или Секст Эмпирик, в два счёта доказали бы нам, что на всякое слово найдётся обратное и потому следует воздержаться от суждений вообще. Возразить на это нечего, но и согласиться с этим, честно говоря, трудно. Вот как, к примеру, в старые, ещё до-диалектические времена великий Секст строит своё доказательство.

Если время существует, начинает хитрец игру словами, то оно либо имеет границы, либо безгранично. Если время имеет границу, то было когда-то время, когда времени не было. То же можно сказать и о будущем. Нелепо, однако, чтобы времени когда-то не было, ибо уже сами слова «было» и «будет» выражают времена. Следовательно, время не имеет границ. С другой же стороны, любое время имеет как будущее, так и прошедшее, значит, настоящее время ограничено с обеих сторон. И вот неотразимый финал: если некое явление одновременно и ограничено и безгранично, то оно попросту не существует! Аплодисменты.

Следуя скептикам, нужно признать, что ни времени, ни часов не существует вовсе, потому говорить не о чем и пора ставить точку в этой книге. Но тут мне пришло в голову, что и Пиррон, и Секст с таким же блеском доказывали несуществование и движения, и тел, и причин явлений, они ополчались против физиков, против логиков, против музыкантов, против геометров и вообще против всех наук. Наверное, они убедили бы нас, что и книг не существует, и читателей тоже. Но как быть тогда с книгами самого Секста Эмпирика, стоящими у меня на полке, и со мной, читающим их? Великий философ глядит в мою сторону с расстояния в две

тысячи лет, взгляд его, как проникающая радиация, проходит сквозь меня, безоговорочно отрицая моё существование. Знакомое с детства ощущение!

Из каких же нитей сплетена духовная ткань великих мира сего, как удается им достигнуть зримости, осязаемости на годы, столетия, тысячелетия? Как сумели они не потонуть в бездне времени? И счастливы ли их жребий?

Счастье и время... Они, как два лепестка математического знака бесконечности, связаны один с другим единым непрерывным движением точки. Время отпущенной нам жизни — это очень короткое счастье. И счастье в нашей жизни отпускается лишь на очень короткое время.

В одной старой книге написано: “Они были так счастливы, что само время остановилось для них”. Написано, по моему мнению и ощущению, неверно: время замедляет свое движение, когда с человеком происходит что-нибудь неприятное, противное его природе. И наоборот, полнота переживания счастья мгновенно размывается потоком времени, растворяется, как крупинка сахара в стакане, и жизнь после становится едва ли не горше, чем была до того...

В своё время меня захватила, покорила, заколдовала величественная муза Иоганна Вольфганга Гёте, я зачитывался «Фаустом», страдал и возвышался душою над бессмертными страницами, переводил на русский чеканные строчки. Готическая крючковатая вязь часами не отпускала меня от стола, даже на улице я бормотал на ходу зацепившиеся в памяти фразы. Одно из любимых мест было именно это:

*Мгновению сказать я смог бы:  
Помедли же, прекрасно ты!*

Эти гениальные слова принадлежат в трагедии Фаусту.

...Фауст уже стар, болен, слеп, он выходит из своего дворца послушать звон лопат, которыми по его воле народ расчищает место якобы для строительства сверкающего дворца новой свободной жизни. Фауст мечтает о безоблачном будущем для людей труда, но вот незадача: распорядителем работ выступает дьявольски искусный Мефистофель, и лопаты роют вовсе не котлован для светлого здания грядущего мира, а могилу для наивного (как, впрочем, и все мы) Фауста. Какая ниточка сквозь толщи времён к другому великому произведению – «Котлован» Андрея Платонова!

Переживание грядущего счастья оказывается выше сил Фауста – он падает замертво. Веки его смыкаются – навсегда.

Слово “мгновение”, “миг” в немецком языке сложное: оно включает в себя две части, которые буквально могут быть переданы примерно как блик очей или отблеск очей, быстрый взгляд (Augenblick). Русское слово “мгновение”, “миг” тоже связано с движением глаз. Коротко время, потребное для того,

чтобы мигнуть, но при всём патриотизме трудно всё-таки не признать, что длительность отблеска глаз всё же короче, чем русское хлопание глазами. Скорость света, она ведь скорее всех! Последний свет, сверкнувший в слепых глазах Фауста, отразил счастье бессмертной надежды, которого он достиг на пороге смерти. Образ потрясающий!

Фауст только что ушёл в вечность, а язвительный споспешник его изощрается в язвительности: что, мол, за чудак этот старикашка? Самый мучительный, самый бессмысленный и пустой момент своего земного существования он тщится удержать, приостановить, вместо того чтобы отринуть его.

*Но, к счастью, время – властелин всемирный. Часы безумца стали. – Молчат часы, – скорбно вздыхают ангелы, – молчат, словно глухая ночь. Их стрелка падает...*

Эта падающая со смертью героя стрелка часов – образ поистине замечательный! Одинокий, душой устремлённый к Богу как ко всему доброму на земле, но вечно искашаемый дьяволом одинокий человек – не только этот мятежный неприкаянный Фауст. Любой человек – время жизни его может отмеряться только единственной стрелкой на личине часов, и движение этой стрелки никогда не заметно для человека, но всегда неумолимо однонаправленно...

Часы и дни счастья пронеслись бессменной чередой в своей неповторимости, слабым отблеском от них возникли спустя много лет только эти вот строчки, но в памяти и в сердце навсегда останутся хрустальный шарик росы на пушистых складках листа манжетки; огоньки светляков, блуждающие во влажной ночи; звенящая дрожь тысячного хора ночных кузнечиков.

Постепенно из всего этого молодого сумбура в душе и в голове выплавилось твёрдое убеждение, что всё на свете невосвратимо, и значит, на свете нет ничего, кроме времени! За этим спешили два важнейших умозаключения: одно очень лестное для меня, другое – убийственно печальное.

Подумать только: если в мире всё необратимо и неповторимо, значит, я сам являю собой уникальное создание природы, и такого уникаума, как я, нигде, даже в самой далекой галактике, никогда не было, нет и не будет вовеки – открытие чрезвычайно важное!

Другое же умозаключение с ужасающей ясностью приводило к неопровержимому выводу, что всё живое, однажды зародившись, обречено на гибель, обречено самим ходом времени, которое необратимо. И мне предстоит то же! Эта самоочевидная мысль пришла ко мне сравнительно поздно. Вернее, не пришла, а овладела мной, поразила меня навсегда.

Вчера, даже больной, я чувствовал себя бессмертным, как бог – сегодня я был уже совсем другой человек, приговорённый к умиранию. Пусть это случится не сегодня и даже не в этот год – всё равно, жизнь для меня померкла. Рано или поздно. Все умрут и всё умрёт. Всё сгинет, всё распадётся в прах...

*Но как нам быть с тем ужасом, который  
Был бегом времени однажды наречён?*

Зачем же тогда всё это: учиться делать машины, изучать природу, читать и писать книги, завоевывать чью-то дружбу и любовь???

Зачем всё, если каждый из людей и человечество в целом, вместе с его машинами, науками, книгами и картинами предназначено к уничтожению?

Я долго не мог излечиться от этой болезни. Все краски жизни потускнели для меня – всё вокруг будто посыпали серым пеплом, я бродил, отрешённый, с потухшими глазами, смотрел на беззаботных, будто ничего не подозревавших людей, как на приговорённых к казни, сострадал им, представлял каждого из них лежащим в гробу и внутренне содрогался. Но ещё больше ужасала меня неотвратимость собственной гибели. Формальная логика, индукция и дедукция, с механической неукоснительностью зубчатого соединения приводили к выводу о том, что уже самим событием появления на свет я обречён на гибель и высшим судом мне дарована только отсрочка исполнения приговора, притом не сказано, надолго ли. Что это за преступление, которое повлекло за собой столь тяжкую кару? Ведь я ни в чём не виновен! Да и что я мог вообще совершить до своего рождения?! Тогда я ещё не воспринимал серьёзно первородный грех.

Мрачные мысли змеились в моей черепной коробке, а душа искала выхода из тупика, в котором я оказался. Постепенно, однако, в мое сознание начала просачиваться струйка надежды: я подумал однажды, что раз ЭТО уготовано всем, то, быть может, это не так и страшно, тем более, никто, кроме меня, зная о смерти, особенно не расстраивается.

«Все там будем», – с удивлявшим меня благодушием часто произносила соседка по квартире и не проявляла никакого ужаса перед ожидавшим её, судя по возрасту, в самом скором времени, уничтожением. Её мужество успокаивало, но ненадолго, ибо ставило всех младших по сравнению с ней словно бы в конец длинной очереди в никуда. Если это очередь, то когда-нибудь она дойдет и до меня – раньше ли, позже ли, особой роли это уже не играло. И опять подступала к сердцу тоска.

«А вот и нет! – крикнуло однажды что-то внутри меня, может быть, это была душа? – Вот назло возьму и не умру! Почему обязательно я должен как все?»

Разум мой вынуждено подчинялся логике, а сердце строптиво стучалось в рёбра и сопротивлялось изо всех сил. А ведь и правда, начинал думать я, разве я такой, как все? Как все умершие? Ведь я же совсем другой, единственный и совершенно неповторимый. Я же вовсе не похож ни на умершего деда – его бородатый облик я знаю по серой тиснёной фотографии, ни даже на маму, хотя все говорили, что я её копия. Какая же это копия, если мама была грузная, больная женщина, а я лёгкий, невесомый и для кого-то даже совсем прозрачный молодой человек, почти мальчик? Я впервые, наверное, без обиды подумал о тех, кто смотрел сквозь меня, не замечая.

В этих рассуждениях было мало логики, но убеждали они значительно сильнее всяких доказательств. Мама умерла, продолжал я уговаривать себя, но ведь отец-то не умер (тогда он еще был жив), а ему вон сколько лет. Может, он и вовсе не умрёт, а я его сын...

Потом в одной книжке я наткнулся на утешительное утверждение, что число живущих сейчас на земле людей много больше, чем умерших за всю историю человечества вообще. Значит, нас, живых, большинство и есть надежда остаться среди большинства?

Ещё больше оптимизма, непонятно, правда, почему, внушал проделанный кем-то расчёт количества творческих людей в истории человечества: оказалось, что 90% среди них жили или живут в XX веке. Я же давно убедил себя в том, что принадлежу к личностям творческого склада. Однако же подкрался ко мне и век XXI...

Академик Лев Берг учил, что организмы в цепочке развития живой материи не только повторяют, но и очень часто предваряют признаки, которые появятся и сделаются жизненно необходимыми только у существ далеких последующих поколений. Если верить этому замечательному учёному, время, получалось, бежит не только вперёд, но и по обратной дороге – из неведомого бессмертного будущего в наше обречённое на гибель сегодня.

Так пусть же это чудесное желанное свойство будущего предварится хоть в одном человеке сегодня! И пусть таким человеком стану я...

Нет, нет, на воскресение, подобное Христову, я, грешный не надеялся ни в коей мере, прости меня, Господи!



Сегодня в нашем некрупном институте крупный ажиотаж: с докладом приехал бывший наш сотрудник, начинавший здесь же, с нами, – Алексей Алексеевич Крап. Крап теперь доктор физико-математических наук, профессор, без пяти минут членкор.

«Крап занимается вплотную космогонией, старое своё направление оставил», – передают друг другу научные и ненаучные сотрудники. – «Крап теперь зверский теоретик: частицы, сингулярность». – «Без него ни одна международная конференция не обходится». – «Наша контора вырастила собственного гения», – под шумок иронизирует не столь удачливый коллега.

Ирония по отношению к Алексею Алексеевичу неоправданна ни в малейшей мере: он и в самом деле блестящий теоретик, учёный с мировым именем. Область его научных занятий и увлечений – процессы на самых ранних этапах развития Вселенной. Здесь ему удалось внести существенный вклад в космогонию, на уровне открытия, он реконструировал в своём мозгу события, происходившие во Вселенной во времена начиная с десяти в минус сорок третьей степени (!) до десяти в минус тридцатой от момента Большого взрыва, с которого, как доказывают теоретики, и начался наш мир.

Вообразить себе такие времена не в состоянии ни один человек: доли секунды, с которыми имеет дело Карп, во столько же раз короче мига – Фаустов отблеск глаз! – во сколько атом меньше земного шара. Более коротких промежутков времени не касался мыслью ни один из учёных, ведь возле самой точки начала всего сущего все известные человечеству закономерности, или даже только предполагаемые, теряют своё значение и силу. Пытаясь втиснуть себя в такой масштаб времени, разум человеческий утрачивает всю свою мощь и всяческую связь с реальностью.

Алексей Алексеевич Крап держит у нас на семинаре доклад: достаточно обширное помещение очень плотно, плечо к плечу, набито самой заинтересованной и самой эрудированной публикой. Телом Алексей Алексеевич некрупен, расслабленные руки двигаются плавно, экономя механическую энергию; черты лица его вялы и словно бы размыты, текучий водянистый взгляд голубых глаз бродит по аудитории, но устремлён только внутрь; от глаз к губам и обратно плавают неизвестно к чему относящаяся полуулыбочка – однако под этой мягкой, постоянно колеблющейся оболочкой угадывается планомерное движение чётко огранённой, как призма или куб, неусыпной мысли. Все части и системы этого совершенного организма служат только дополнением, необходимым или неизбежным, к эластичному, всепроникающему и всеохватывающему мозгу.

В комнате висит нерушимая тишина. С ужимками и интонациями школьного ябедника Крап доводит до сведения присутствующих факты, имевшие место быть двадцать миллиардов лет тому назад в точке самого начала Вселенной. Доска покрывается остренькими крючками формул, Алексей Алексеевич со вкусом фискалит, донося нам во всех подробностях о том, что написал по данному вопросу такой-то исследователь и что сказал на конференции другой теоретик, при этом герой дня не упускает случая изложить собственную, очевидно безупречную точку зрения. Слушатели боятся пропустить хоть единое словечко.

Сначала я пытаюсь следить за движущейся вереницей терминов, формул, имён, но скоро убеждаюсь в безнадежности моего намерения: для меня, не специалиста в этой области, к тому же прикладника, не теоретика, детали процессов оказываются почти полностью не доступными. Укрепив на лице маску вдумчивого внимания, пытаюсь образно представить себе под журчание бесстрастного тенорка картину зарождения и неминуемой гибели лучшего из миров.

Крап держит сторону большинства учёных, убеждённых в том, что всё началось со взрыва неимоверной мощи, и заряженная энергией материя понеслась со всё нарастающей скоростью в разные стороны, порождая по дороге звёзды, туманности, галактики, а также белых и жёлтых карликов, одного из которых мы теперь называем Солнце. Раскалённые искрящиеся эти тела в своём бесцельном полёте предстали в кратчайшее мгновение, отпущенное человечеству для зрения и созерцания, в виде созвездий: Льва, Андромеды, Кассиопеи, Лиры... Среди них, между прочим, имеется одно не очень значительное созвездие под именем Часы..

Звёздные часы, к счастью, идут очень и очень медленно.

Из того наблюдения, что галактики разлетаются сейчас со всё большей поспешностью прочь друг от друга, Крап с несокрушимой логичностью делает вывод: скорость когда-то должна была иметь нулевую величину, или, попросту говоря, горячие и холодные тела были в некий отдалённый от нас момент времени совершенно неподвижны. Поскольку же вся видимая вселенная разбегается одинаково во все стороны от наблюдателя, вся материя должна была во время оно быть сконцентрирована... «Где же? – спрашиваю я мысленно. – Следуя этой теории, – соображаю дальше, – место это обязательно находится в той аудитории нашего института, где мы сейчас заседаем».

Наблюдаю за мелком в руках Крапа, описывающим причудливые траектории, и думаю мне: точка сингулярности скорее всего обреталась в белом ломтике мела, скачущем и скользящем по зелёному льду доски. Подозреваю, однако, что какой-нибудь инопланетянин, читающий в этот момент аналогичную лекцию в другой галактике, точно так же доказывает своим доверчивым слушателям, будто точка начала всего сущего находится именно в его пальцах, ибо и от него галактики бегут стремглав с огромным ускорением.

*Два исключаящих одно другое положения не могут быть одновременно истинными...*

Мне не вообразить при всем желании такую точку, в которую была бы напихана вся материя всех галактик вместе с землянами и с инопланетянами. Хотя компания могла бы получиться очень и очень интересная...

Вообразить это трудно. Ничего, успокаивает нас Крап, зато точка сингулярности существовала такое короткое время, что его так же трудно представить кому угодно... но только не ему, Алексею Алексеевичу: он с блеском реконструирует перед нами события, промелькнувшие в первые ничтожные доли секунды, которой тогда, впрочем, ещё и не было, как и всего прочего времени. Или время уже существовало? Но тогда выходит – вначале было ВРЕМЯ?! А что – в конце?

*И клялся Живущим во веки веков, что времени уже не будет...*

Конец мира рисовался под смиренное воркование Крапова голоса не столь уже трагичным: то, что долгое время ускорялось, это всё должно, по Крапу, однажды остановиться, а после начать замедляться и всё опять постепенно придти в тот же ломтик мела в его руке.

*Необратимость*, – высказался однажды Эйнштейн, – *это иллюзия, субъективное впечатление, обусловленное неким начальным условием...*

Наиболее заманчивым показался мне вот этот обратный ход вселенной: случись Земле уцелеть до начала этого попятного движения всего и вся, нас ожидала бы сначала вожделенная остановка прекрасного мгновения, а после – поворот реки времени вспять. Служители наук с подозрительным единодушием привержены идее поворота рек... Но это к слову. А если серьёзно: остановка и попятный ход времён должны означать отступление самой смерти, в этом случае человек сначала будет умирать, а потом родиться... Получается нечто вроде переселения душ.

*Отличную теорию придумали индусы*, – пел известный поэт, – *что мы, отдав концы, не умираем совсем...*

Если всё так, как излагает наш непогрешимый Крап, то фантастическая идея Николая Фёдоровича Фёдорова о воскрешении, о воссоздании во плоти из рассеянных во вселенной атомов всех наших предков оборачивается не такой уж и несбыточной мечтою. Значит, дед по отцу, которого я хорошо помню, и бабушка по матери, её я помню слабее, и все незнакомые мои далёкие пра-пра и ещё совсем близкие, как недавно ушедшие отец и мама, исчезли не навсегда? И мне самому, и милому моему дитя, и всем близким моим не уготовано вечное небытие? Это просто великолепно!

Фантастика прекрасна тем, что имеет склонность неожиданно воплощаться въявь...

Во времена Платона перед выступлением оратора заполняли водой гидрочасы, клепсидры – длительность истекания воды задавала говорящему продолжительность речи. Платонова клепсидра, отпущенная Крапу, иссякла.

Всё так же неопределённо улыбаясь или кривясь, Алексей Алексеевич стоял, теперь уже молча, и ожидал наших вопросов. Они не замедлили орехами посыпаться на него из утомлённой долгим безмолвием аудитории. Опытный лектор, он мгновенно раскалывал одни орешки, небрежно отбрасывал в сторону другие, третьими он видимым наслаждением будто бы жонглировал. Вопросы на подобных семинарах имеют целью не столько удовлетворение любопытства вопрошающего, сколько демонстрацию его научного уровня, эрудии, глубины знакомства с проблематикой доклада.

Меня в обрисованной Крапом модели не устраивала её умозрительность – испещрённая формулами доска меня, дилетанта, не убеждала. Подобно одному из испанских королей – кажется, это был Альфонс под номером десять – меня тянуло заявить по поводу всего прослушанного: «Если бы при сотворении мира Создатель спросил моего совета, я бы предложил ему план попроще».

Более всего смущал вопрос: а что же обреталось вокруг той точки, в которую сфокусировалась вся вселенная? Неужели она осталась так-таки одна? Давно ведь сказано: природа не терпит пустоты, значит, что-то было и вне её. Так что же?

Далее мозг мой запутался в неразрешимой дилемме, подобной задаче о первенстве яйца или курицы: с чего же всё-таки всё началось – с сияющих колоссальными искрами звёздных просторов или со взрывоопасной горошины, содержащей в себе весь мир, но не имеющей ни протяжённости, ни длительности существования?

Диалог с Крапом на языке формул был мне заведомо не по зубам. Почувствовав, однако, что градус вопросов редет, я поднимаю руку и осторожно выражаю сомнение в единственности этой супергорошины. Если каждой твари по паре, то и миров Господь Бог должен был сотворить как минимум два. Может быть, и больше? Алексей Алексеевич, безусловно, владеет своим предметом в совершенстве. Первым делом он резонно замечает, что если мы говорим о точке сингулярности, то по самому смыслу слова она должна быть одна. Возразить тут нечего, только из этого выходит, что если кто какое имя носит, тот такой и есть: ежели назвали точку сингулярной, то она одна, а ежели назвали классика Львом, то он и есть лев, притом толстый...

Далее Алексей Алексеевич перечисляет известные и неизвестные мне гипотезы, кратко формулирует существо каждой и отвергает все до единой. Трудно было ожидать от него чего-либо иного. Бог знает, возможно, он и прав. Да что там “возможно”! Крап наверняка обмозговал всё самым доскональным образом, у него руки полны крючков-интегралов и петелек-дифференциалов, коими он может опутать и повергнуть наземь любого учёного Гулливера, не то что меня. Однако победить и убедить – далеко

не одно и то же. Я глубокомысленно киваю головой, оставаясь при своих сомнениях, да и смешно было бы на научном семинаре заводить речь о родившихся в моём усталом воображении картинах мироздания и моих недоумениях по отношению к ним. Меня бы сочли просто ненормальным психически. В общем, идея Большого взрыва продолжила своё триумфальное шествие по нашей части Вселенной.

Тёмными вечерами в ясную погоду я поднимаю лицо к загадочно мерцающим звёздам – сочувствуя друг другу, мы переглядываемся, смаргиваем горечь от сознания уготованной нам Крапом со товарищи гибели в роковой точке. Но ведь до этого, утешаем мы друг друга со звёздами, всё повернется вспять, и мы встретимся ещё раз, и в грядущем нас будет ждать не смерть, а рождение. Хотя... Рождение в конце жизни вдохновляет, по правде говоря, не больше, чем смерть.

– Ну не будем горевать, – мысленно ободряю я себя и своих далёких собеседниц, – не может же быть, чтобы точка была всего одна. Что-то ещё должно обретаться поблизости. И время, наверное, у нас всё-таки будет...

## ЧАСТЬ IV

# ИНТЕРВЬЮ С АВТОРОМ

### *Основные литературные публикации автора:*

«Кого любят и ждут». Повести и рассказы – Л., 1990. «Время наших часов». Разговоры и рассказы – СПб., 1994. «Кленовое вино». Стихи – СПб., 1998. «Цветная звезда». Повести – СПб., 1999. «По собственной своей дороге». Повести – СПб., 2002. «Из первых уст». Повести и рассказы – СПб., 2005. «Художества, дороги, братия». Очерки и зарисовки – 2008.

**Кирилл Козлов<sup>1</sup>:** Добрый день, Александр Фёдорович! Вначале я хотел бы сказать, что мне всегда приятно бывать в гостях у вас, каждая встреча с вами – это заряд положительных эмоций, содержательный диалог и обмен мнениями. Так вышло, что мы по разным причинам не смогли до настоящего времени записать нашу беседу и сегодня исправляем это досадное упущение. Первый мой вопрос скорее стандартный. Всегда интересно услышать, что называется, из первых уст о важных жизненных этапах, которые вам довелось пройти.

**Александр Новиков:** Со своей стороны я хотел бы выразить чувство глубокой признательности за то, что вы продолжаете дарить меня своим вниманием. Вдвойне приятно то, что вы в своём вступительном слове даже воспроизвели название одной из моих книг – «Из первых уст» (*Смеётся*). Поверьте, сам факт того, что представители вашего поколения проявляют такой живой интерес к предшественникам, не может не вызывать уважения.

**К. К.:** Спасибо за тёплые слова в мой адрес!

---

<sup>1</sup> Кирилл Сергеевич Козлов, искусствовед, журналист, поэт, член Союза писателей России. Живёт и работает в Санкт-Петербурге. Интервью опубликовано в журнале «Второй Петербург» №2(7), 2009, с.257–263.

**А. Н.:** Отвечая на первый ваш вопрос, отмечу в двух словах некоторые важные для меня моменты. По образованию, я инженер, окончил Ленинградский политехнический институт, тогда он носил имя Михаила Ивановича Калинина. Несомненно, на формирование моей личности повлияли зрительные образы окружавшего меня пространства. В частности, архитектура центральной части Петербурга: Литейный проспект, Моховая улица, улица Чайковского. Теперь я воспринимаю это пространство как музейное, возникло трепетное осознание величия этого ансамбля. Неподдельный детский интерес вызывало у меня буквально всё: пасти тритонов, в которые непременно хотелось вложить палец (*Смеётся*), гермы полуобнажённых мужчин и женщин, смотрящих на меня с фасадов домов... Я бесконечно благодарен своим родителям, которые невероятным образом сошлись здесь, в этом городе, изначально пребывая в разных уголках нашей необъятной Родины. Мой отец родом из Брянска, закончил техникум также по технической специальности. Мама не получила даже среднего образования, приехала с Украины.

**К. К.:** Вот как бывает! Вы уже рассказали о некоторых детских впечатлениях, может быть, отметите какие-либо ассоциации, связанные со школой?

**А. Н.:** О, да! В связи с таким вопросом я непременно скажу добрые слова в адрес моей учительницы немецкого языка. Помимо того, что она была прекрасным педагогом, она также формировала наш эстетический вкус: представьте себе, она могла, например, на уроке сесть за рояль и сыграть, например, Шумана. Она поощряла среди прочего и первые мои опыты стихотворного перевода из Гёте и Гейне. В школьные годы я начал пробовать себя в ритмическо-художественном жанре, именуемом стихосложением. Мои первые опыты, как и полагается, были невероятно слабы, и отец очень жёстко отреагировал на это моё увлечение, дав понять, что со стихами следует завязывать. Вы прекрасно знаете, чем это закончилось: я впоследствии стал работать в жанре прозы, о чём мы поговорим подробнее, однако написание стихов я не забросил, даже издал небольшой сборник. Но это, конечно же, оцениваю как довесок к имеющемуся багажу, не более того. Если же продолжать тему школьных воспоминаний, то иногда происходили совсем уже невероятные вещи. Однажды в нашу школу явились представители художественного училища им. А.Я. Вагановой и протестировали (как говорят сейчас) весь наш класс, который состоял из одних лишь мальчиков. И я каким-то образом понравился им! Я очень часто вспоминаю этот случай – ведь сегодня платят огромные деньги для того, чтобы попасть в это учебное заведение, а эти люди тогда пришли к нам сами. Моему отцу потом звонили, говорили о том, что я мог бы стать перспективным танцовщиком...

**К. К.:** Ничего себе! И вы приняли решение избрать другой путь?

**А. Н.:** Да, другой. Но я должен вам сказать, что в жизни ничто не проходит бесследно. Спустя десятилетия, уже став инженером, я регулярно выступал в... Мариинском театре – казалось бы, как такое возможно? Это отдельная история.

**К. К.:** Да, я знаю, о чём идет речь. Расскажите, пожалуйста, о событиях, отраженных в вашей великолепной повести «Иванов миманс».

**А. Н.:** Представьте себе – сложные трудовые будни, работа по специальности. Параллельно задумана кандидатская диссертация. И тут ко мне приходит сослуживец и произносит такую фразу: «Слушай, срочно требуются стрельцы. Пошли?». Сказать, что я был обескуражен – это ничего не сказать. Сходил один раз, сходил другой. И вы знаете, меня, уже солидного тогда человека, это увлекло! Мне был интересен и долгий репетиционный процесс, мне льстило, что я нахожусь на одной сцене с выдающимися деятелями искусства – такими как Борис Штоколов, Елена Образцова, Нинель Кургапкина. Бывало, Штоколову в опере «Судьба человека» даже автоматом угрожал, находясь в образе немецкого солдата (*Смеётся*). Пребывая в своих скромных эпизодических ролях, я путешествовал по самым разным историческим эпохам: времена Древнего Рима, Бориса Годунова, Петра Первого, восстание декабристов, Великая Отечественная война. Ощущения от участия в театральном действе непередаваемы.

**К. К.:** Опять же, нельзя забывать, что это было не просто развлечение. За участие вам платили деньги, верно?

**А. Н.:** Да, и притом, прошу заметить, по тем временам это был даже очень недурной приработок! Я тогда проживал замечательное время, именуемое молодостью – решаешься на самые невероятные авантюры, на всё тогда хватало времени и жизненной энергии.

**К. К.:** Имея такие яркие впечатления, трудно не стать литератором. С какого времени вы занимаетесь написанием прозы?

**А. Н.:** Примерно с конца 70-х годов. Вначале это были пробные зарисовки, отражающие мои впечатления от пребывания в театральном мире; потом описание разнообразных поездок – я прошёл своими ногами практически вдоль всей Волги. Главным казалось именно зафиксировать важные моменты, чтобы они не потерялись, не забылись, не растворились в памяти.

**К. К.:** У меня сразу возникает такой вопрос. Вы только что упомянули о том, что вам доводилось много путешествовать. В вашей последней по

**хронологии издания книге «Художества. Дороги. Братия» помещено эссе о городе Харбине, части из которого ранее публиковались в различных литературно-художественных изданиях. Не могли бы вы рассказать о том, как судьба привела вас в этот город, каковы впечатления от пребывания там?**

**А. Н.:** С удовольствием расскажу. В Харбин я отправился не развлечения ради – это была научная командировка, по имевшемуся договору моего института с Харбинским политехническим. Впоследствии, без отрыва от основной моей деятельности, я раз в год приезжал туда на пару месяцев в течение пяти лет. Должен сказать, что мои впечатления от пребывания в этом городе весьма значительно повлияли на меня в литературном плане. Мне посчастливилось увидеть архитектуру старого Харбина<sup>2</sup>, сейчас от неё уже практически ничего не осталось. Я перезнакомился практически со всеми живыми тогда ещё потомками русских эмигрантов, которых привели в Харбин революционные события в России.

**К. К.:** Вы много пишете об этих людях. Например, об Александре Ивановиче Шелепове. Я полагаю, каждый из них достоин не только отдельного представления, а, может быть, даже отдельной книги, написанной об их судьбе.

**А. Н.:** Бесспорно! Например, Александр Иванович, о котором вы упомянули, родился и жил в Харбине, в совершенстве овладел китайским языком. Я попросил его написать некоторые заметки о его Харбине, у меня тогда уже была договоренность со Студией документальных фильмов в Петербурге о съёмках фильма, посвящённого истории города и его жителей. К сожалению, этот проект так и не был реализован – в наши планы вмешалась перестроечная чехарда. Да и сам Александр Иванович, к сожалению, покинул этот мир. Впрочем, я могу радоваться тому, что снято два-три фильма о старом Харбине и выпущено несколько книг, пусть и без моего участия. Впрочем, и я опубликовал серию очерков о встречах с русскими харбинцами. Всё это невероятно важно!

**К. К.:** Александр Фёдорович, вы в своём эссе пишете также о развитии в Харбине православной культуры. Меня очень интересует этот момент.

**А. Н.:** Совершенно верно. Центром духовной культуры русского Харбина сделалась Церковь Покрова Божьей Матери. Каждое воскресенье здесь собирались жители города – приезжие также могли посещать это место и при желании вносить пожертвования. И вот ведь какое дело – именно в Харбине,

<sup>2</sup> Жители города используют именно такое ненормативное для нас ударение (примечание Александра Новикова).

вдали от своей родины, произошло моё приобщение к православию, хотя я до этого был крещён, но не могу сказать, что серьёзно интересовался данными вопросами. Я позволю себе прочесть небольшой фрагмент из своего эссе о Харбине:

«Ясным воскресным утром шагаю по каменной брусчатке Дачжицзе (Большого проспекта) в сторону Церкви Покрова Божией Матери. Над головой сияющая ультрамариновая бездна, справа над крышами плывёт, качается, не отставая от меня, тяжёлый шар солнца, розовый, как расплавленная медь. Смотреть на него совсем не больно. /.../ Внутри, со света, не сразу различишь, кто сегодня в церкви. Пахнет воском и ладаном, пламечко на кончике свечи у ближайшей иконы трепещет, кажется, вот-вот сорвётся и улетит, как душа, вверх, под лик писаного Христа: «Аз есмь свет миру», – значит в раскрытой книге...».

**К. К.:** Великолепно! Я очень рад, что вы процитировали именно этот отрывок. Раз уж мы затронули тему путешествий, перемещений по земному пространству, я хотел бы задать такой вопрос. Я знаю, что вы живёте как бы на две страны – Россию и Испанию. Как это вышло?

**А. Н.:** О, это напрямую связано с моей неизбывной любовью – я имею в виду мою дочь Ульяну. Когда она выбирала свой жизненный путь, ни о каких точных науках речи быть не могло – она впадала в ступор при виде какой-либо математической или физической формулы (*Смеётся*). И мы с Ульяной выбрали изучение языков, она поступила в Университет на испанское отделение. После окончания обучения отправилась работать по контракту в Испанию, потом вышла там замуж и без ложной скромности могу констатировать, что моя дочь довольно известная фигура в этой стране.

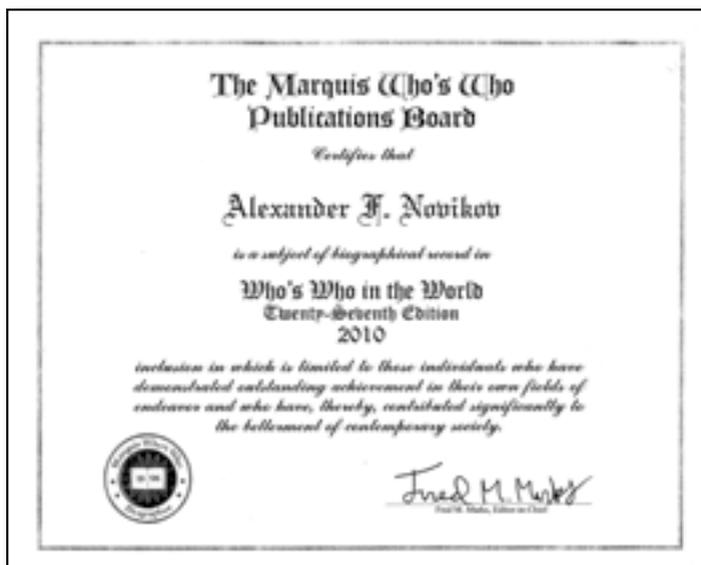
**К. К.:** Боюсь даже спрашивать, сколько вы сами знаете языков.

**А. Н.:** Что вы, я и русского не знаю! (*Смеётся*.) Если же говорить серьёзно, то я в разной степени владею несколькими языками: английским (это что называется мой рабочий язык)<sup>3</sup>, немецким, потом французским, испанским, у меня был и остаётся интерес к польскому языку. Между прочим, во время пребывания в Харбине я выучился говорить и по-китайски – на бытовом уровне. Это оказалось не такой сложной задачей, другое дело – иероглифическое письмо, вот на это можно действительно потратить полжизни. Впрочем, две сотни иероглифов я всё-таки освоил – герой!

<sup>3</sup> В биографии Александра Новикова есть такой факт – он один из переводчиков с английского Нобелевских лекций по физике и экономике, которые выходили в разные годы в издательстве «Наука».



Академик РАН Ж.И. Алферов вручает профессору А.Ф. Новикову диплом с благодарностью за перевод Нобелевских лекций.



Сертификат издательства Маркиса (США): Редакционный совет издательства «Кто есть кто в мире» удостоверяет, что Александр Ф. Новиков удостоен биографической записи в 27 томе издания за 2010 г. как человек, добившийся выдающихся достижений в своей области и внесший тем самым существенный вклад в совершенствование современного общества.

**К. К.:** Преклоняюсь! Я, например, не знаю ни одного из перечисленных вами языков. Остается только добавить обнадёживающее «пока». Ну что ж, давайте поговорим о нашем с вами родном языке – о русском, точнее, о вашей литературной работе. Мы уже упоминали о некоторых сюжетах из вашей книги – «Художества. Дороги. Братия», поэтому следующий мой вопрос будет вполне логичен. Скажите, пожалуйста, с какого времени вы выпускаете книги прозы? Сколько их сейчас у вас?

**А. Н.:** Вы знаете, мои книги стали выходить только с начала 90-х годов. Так что крупных советских тиражей я не сподобился. Первая книга рассказов и повестей сформировалась в конце 80-х годов, получила она название «Кого любят и ждут», но затем в издательские планы вмешалась всё та же, не к ночи будь помянута, перестройка. Потом в 1994 году вышла книга «Время наших часов» – именно за эту книгу я был принят в Союз писателей России. Могу сказать, что как литератор я в равной степени требователен и к себе, и к трудам окружающих меня людей, и за ту книгу *мне до сих пор не стыдно*. В дальнейшем раз в три года примерно издавалась новая книга, на данный момент их семь. С вашего позволения хотел бы сказать несколько слов о моей книге прозы «Из первых уст».

**К. К.:** Да, да, конечно!

**А.Н.:** Работая над этой книгой, мне захотелось выйти за пределы общепринятого повествовательного жанра, в котором автор/сочинитель представляется неким демиургом, досконально знающим всю подноготную своих персонажей и управляющим его жизнью и поведением. Конкретный пример – Антон Павлович Чехов и его герои, скажем, дама с собачкой или сама собачка вроде Каштанки. Моя же концепция заключается в том, что персонаж должен *говорить сам*, от первого лица. Автора здесь вообще не должно существовать. Именно эта концепция вынесена в название – «Из первых уст». Во всех произведениях, составивших книгу, персонажи сами думают, сами говорят, сами описывают те жизненные ситуации, в которые им доводится попадать. С последней реплики одного персонажа начинается монолог другого. Насколько убедительно это получилось, судить не мне. Между прочим, в одном из моих рассказов из первых уст говорит... сосна. Если же вернуться к книге «Художества. Дороги. Братия», то она мне также чрезвычайно дорога. Она складывалась довольно долго. Некоторые меня упрекают в том, что я включил сюда вещи, уже ранее публиковавшиеся, некоторые из них и написаны давненько. Но я не вижу в этом ничего дурного – если мы возьмём любимую мною классическую музыку, то увидим, что и Прокофьев, и Шостакович и многие другие композиторы то и дело переносили найденные ими ранее мелодические построения в свои новые произведения.

**К. К.:** К тому же есть два важных момента: во-первых, все тексты так или иначе видоизменяются, а я знаю, что вы постоянно занимаетесь правкой своих. И, во-вторых, далеко не все тексты, вошедшие в эту книгу, ранее публиковались.

**А. Н.:** Да, это важные уточнения.

**К. К.:** Александр Фёдорович, кого вы можете назвать своими учителями?

**А. Н.:** Если говорить о классической литературе, то я очень любил Толстого. Я сначала даже пытался создать некий трактат о любви в духе «Крейцеровой сонаты» – в итоге получилось нечто странное, о чём классик мог бы сказать: “Он проповедовал любовь враждебным словом отрицанья”. (Смеётся.) Из великих кумиров отмечу также Чехова, Набокова, Ремарка, Платонова. А в реальной жизни судьба свела меня с такими замечательными людьми, как Виктор Соснора. Он вёл литературное объединение (ЛИТО), которое я посещал. Вы понимаете, что речь в данном случае идёт о поэзии. Однако приговор Сосноры, как и суждение моего отца относительно всех моих литературных благоглупостей, был однозначным: Виктор Соснора выразился в том смысле, что я достиг определённого уровня профессионализма в стихосложении, однако он не видит пути моего дальнейшего развития в данной области. Но я, как уже говорил, не переживаю по этому поводу. Особо тёплые воспоминания я храню о моём знакомстве и общении с актрисой и театральным режиссёром Марией Фёдоровной Берггольц, сестрой известной поэтессы. Писатели Глеб Горышин и Евгений Кутузов – это те два человека, которых я могу назвать своими наставниками применительно к основному направлению литературной деятельности. У Евгения Кутузова, например, был очень жёсткий подход – он приучал нас к тому, что мы должны работать над текстами, всячески критиковать друг друга, похвалы же пусть будут в других кругах (к сожалению, похвал потом почти не было!). А здесь у нас, мол, должна быть напряжённая работа. Я, как и всякий сочинитель, в полной мере испытал удары по самолюбию, скажу, что это было в высшей степени болезненно. Но, в конце концов, по прошествии определённого времени, я понял, что это был уникальный опыт. Кутузов обладал невероятной памятью: он мог встретить меня на улице и тут же начать излагать мысли о том, как могла бы развиваться та или иная сюжетная линия в моей повести, как мог бы поступить тот или иной персонаж, имена их он помнил наизусть! И советы его оказывались верными, он всегда попадал в точку. Одним словом, он не просто работал или советовал – он *проживал наши жизни и жизни всех наших персонажей*, хотя, как вы понимаете, он шёл собственной дорогой в литературе, и проще всего для него было бы заниматься собой и своим, а не тратить драгоценное

время на нас, недоумков. Он указывал нам путь, добивался того, чтобы нас принимали одного за одним в Союз писателей. Это был замечательный человек!

**К. К.:** Не возникало ли у вас желание написать более масштабное произведение? Может быть, роман?

**А. Н.:** Вы знаете, я думаю, что этого не произойдёт. Я избрал наиболее приемлемый для моего жизненного уклада литературный формат. Каждому – своё, мы же знаем, что даже сам Чехов не написал ни одного романа. Напомню ещё, что я не только литератор, но и действующий профессор технического ВУЗа, а это тоже требует и времени, и души. В последние же годы я, чувствую, подхожу к некоторому синтезу этих двух ипостасей моего призвания, работая над монографией некоего синтетического плана.

**К. К.:** Александр Фёдорович, позвольте поблагодарить вас за этот разговор! Я от всей души желаю вам после трудного рабочего года отдохнуть с вашей семьёй в Испании, набраться сил и продолжать движение вперёд. Спасибо вам большое!

**А. Н.:** Это вам спасибо! До новых встреч, Кирилл!

## **Наименование предыдущих книг серии**

**Вып. 1.** *Г. Н. Дульнев.* Энергоинформационный обмен в природе. – 2000. – 134 с.

**Вып. 2.** *А. В. Сечкарев.* Фотонная оптика. – 2000. – 220 с.

**Вып. 3.** *В. С. Игнатовский.* Элементарные основы теории оптических приборов. – 2001. – 202 с.

**Вып. 4.** *К. Г. Коротков.* Основы ГРВ биоэлектрографии. – 2001. – 360 с.

**Вып. 5.** *В. Н. Чуриловский.* Теория оптических приборов. – 2001. – 274 с.

**Вып. 6.** *Ю. Г. Шнейдер.* Эксплуатационные свойства деталей с регулярным микрорельефом. – 2001. – 264 с.

**Вып. 7.** *В. С. Месъкин.* Основы легирования стали. – 2002. – 236 с.

**Вып. 8.** *Э. С. Слив.* Прикладная теория навигации. – 2002. – 132 с.

**Вып. 9.** *Г. М. Кондратьев, Г. Н. Дульнев, Е. С. Платунов, Н. А. Ярышев.* Прикладная физика: Теплообмен в приборостроении. – 2003. – 550 с.

**Вып. 10.** *М. М. Русинов.* Композиция нецентрированных оптических систем. – 2004. – 550 с.

**Вып. 11.** *В. И. Земский, Ю. Л. Колесников, И. К. Мешковский.* Физика и техника импульсных лазеров на красителях. – 2004. – 150 с.

**Вып. 12.** *А. А. Акаев, С. А. Майоров.* Оптические методы обработки информации. – 2005. – 240 с.

**Вып. 13.** Жизнь и деятельность В. К. Прокофьева / Под общей редакцией проф. И. П. Гурова и проф. Ю. Л. Колесникова. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2008. – 92 с.

**Вып. 14.** *С. А. Сухопаров.* На службе оптическому приборостроению. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2008. – 218 с.

**Вып. 15.** *Н.А. Ярышев.* Научная школа и школа жизни. – СПб.: СПбГУИТМО, 2010. – 258 с.

# **ВЫДАЮЩИЕСЯ УЧЕНЫЕ НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО УНИВЕРСИТЕТА ИТМО**

*Серия монографий ученых  
НИУ ИТМО (бывшего ЛИТМО)*

**А.Ф. Новиков**

## **ЦВЕТ МОЛЕКУЛ. ВРЕМЯ. СВЕТ**

Подготовка иллюстраций	Е.А. Агейчик
Компьютерная верстка	Е.А. Агейчик, Н.А. Силакова
Дизайн обложки серии	Н.А. Силакова

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики.  
197101, СПб. Кронверкский пр., 49

---

Подписано в печать 18.08.11. Тираж 100 экз. Печать цифровая.

---

Центр распределенных издательских систем  
СПбГУ ИТМО

---

199034, СПб. Биржевая линия, 14–16.  
тел: +7 (812) 915-14-54, e-mail: zakaz@tibir.ru  
www.TiBir.ru