



УДК 622.333:537.32

© 2012

Академик НАН Украины Г. Г. Пивняк, В. В. Соболев, А. С. Баскевич

Устойчивость углеродсодержащих фаз в углях при прохождении слабого электрического тока

При прохождении слабого электрического тока в углях образуются подвижные радикалы и газ, что подтверждается данными ЭПР, ИКС, рентгеновского анализа и другими исследованиями. В работе предложена квантово-механическая оценка устойчивости компонентов органической массы угля при воздействии слабого электрического тока. Установлено, что наиболее вероятной фазой, которая разрушается первой, являются углеводородные и углеродные цепочки.

В работе [1] представлены результаты экспериментальных исследований устойчивости некоторых наноструктурных компонентов на примере одной из марок каменного угля. На основании исследований авторы предположили, что наименее устойчивыми структурами относительно действия проходящего электрического тока могут быть углеводородные и углеродные цепочки. Известна [2] точка зрения о строении углей как о системе полисопряженных цепочек, достигающей наибольшего совершенства в антрацитах. В целом же структура углей вплоть до антрацита остается совокупностью плоских конденсированных гексагональных колец из углерода, связанных между собой в пространстве боковыми цепями.

Научный интерес представляют экспериментальные и теоретические исследования влияния слабых электрических полей на фазовые переходы в углях и в целом на состояние устойчивости их структуры. Актуальность исследования состоит в изучении действия физических параметров, способных дестабилизировать наноструктуру углей, сформировать в условиях равнокомпонентного напряженного состояния нестабильное химическое равновесие между подвижными и неподвижными компонентами в углях, а при нарушении этих условий инициировать опасные газодинамические явления в шахтах.

Механизм и сценарий перехода органической массы угля в газ в результате действия давления со сдвигом, формирование выбросоопасного состояния в углях и причины его “консервации”, инициирования и развития выброса предложены в работе [3]. В качестве причин разрушения связей был выбран эффект, основанный на превращении механической

энергии в химическую [4]. Исследования структурных и фазовых превращений в углях показали [1], что при нагревании (не более 320 К) и прохождении слабого электрического тока часть массы угля переходит в газ. Установлено, что переходы органическая масса угля → газ при механохимических и электрохимических воздействиях могут быть описаны близкими по физической сути механизмами.

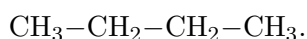
Цель работы заключается в создании физико-математической модели для описания состояния устойчивости химических связей в цепочках угольного вещества при прохождении слабого электрического тока.

Конденсированные и аморфные фазы углерода, подвижные углеродсодержащие компоненты и цепочки, их физические характеристики формировались в условиях одновременного воздействия нескольких различных физических параметров и углеродсодержащих флюидов. При этом периодически изменялись термодинамические потенциалы и кинетические параметры, состояние поверхностей, концентрация, фазовый и химический состав флюидов, происходила смена “лидирующих” параметров и типов химических реакций, природы катализаторов и направления каталитических процессов. Наконец, основной химический элемент углей — углерод, активно участвующий в химических процессах, способен в различных физико-химических условиях создавать относительно большое количество фаз и соединений.

Так как одним из основных структурных компонентов в современных моделях угля являются цепочечные структуры, которые с наибольшей вероятностью подвергаются дестабилизации и разрушению [5], то и вероятность их вклада в развитие химических реакций органическая масса угля → газ будет наибольшей. Например, в процессах механохимической [3] или электрохимической активации [1], возможно при одновременном воздействии этих параметров либо других физических воздействий.

Для исследования устойчивости углеродно-водородных молекул, состоящих из линейно расположенных атомов углерода, решались задачи: о движении электрона в поле двух кулоновских колеблющихся изотропных гармонических осцилляторов, о движении электрона в поле N -кулоновских центров, расположенных линейно, и о взаимодействии точечных зарядов с цепочкой атомов.

В работе исследовалась устойчивость квантово-механических систем, представленных несколькими углеродно-водородными цепочками, в том числе одним из изомеров C_4H_{10} - n -бутана:



Общая энергия данной цепочки состоит из

$$E = E_0 + W_1 + W_2,$$

где E_0 — энергия взаимодействия частиц в двухцентровой задаче; W_1 и W_2 — возмущения, вызываемые колебательным движением кулоновских центров и атомами цепочки.

Для решения уравнения Шредингера в эллипсоидальных координатах

$$\left\{ \frac{4}{R^2(\lambda^2 - \mu^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \lambda} (\lambda^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \lambda} + \frac{\partial}{\partial \lambda} (1 - \mu^2) \frac{\partial}{\partial \lambda} + \frac{4}{R^2(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \right\} \psi + 2[E + U(\lambda, \mu)]\psi = 0 \quad (1)$$

необходимо, чтобы переменные λ , μ в уравнении разделялись и выполнялось условие

$$U(\lambda, \mu, \varphi) = \frac{\Phi_1(\lambda) + \Phi_2(\mu)}{\lambda^2 - \mu^2}.$$

К потенциалам, которые позволяют уравнению (1) разделиться, относятся:

$$U_{\text{кул}}(\lambda, \mu, \varphi) = \frac{2}{R} \left[\frac{Z_1}{\lambda + \mu} + \frac{Z_2}{\lambda - \mu} \right] - \text{кулоновский потенциал};$$

$U_{\text{колеб}}(\lambda, \mu, \varphi) = \frac{R^2 \omega^2}{8} (\lambda^2 + \mu^2)$ — гармонически колеблющиеся кулоновские потенциалы;
 ω — частота основных колебаний атомов углерода.

Энергию основных состояний двухатомной молекулы С–С рассчитывали по формуле

$$E_{k,\Lambda,n} = \frac{\langle \psi_{k,\Lambda,n} | H_0 | \psi_{k,\Lambda,n}^* \rangle}{\langle \psi_{k,\Lambda,n} | \psi_{k,\Lambda,n}^* \rangle},$$

где H_0 — гамильтониан двухцентровой задачи

$$H_0 = \frac{4}{R^2(\lambda^2 - \mu^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \lambda} (\lambda^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \lambda} + \frac{\partial}{\partial \lambda} (1 - \mu^2) \frac{\partial}{\partial \lambda} + \frac{4}{R^2(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right];$$

$\psi_{k,\Lambda,n}$ — волновая функция двухцентровой задачи; k , Λ , n — главные квантовые числа.

Энергия двухатомной молекулы С–С имеет вид:

$$E = E_{\frac{1}{2},0,0} + E_{e-e} + \frac{Z_1 Z_2}{R},$$

где

$$E_{\frac{1}{2},0,0} = \frac{4 \left[\frac{1}{2}(a - Z^+) + e^{4a} E_i(-4a) \left(a^2 - aZ^+ - \frac{1}{4}a \right) \right]}{R^2 \left[\frac{1}{2a} - \frac{4}{3} a e^{4a} E_i(-4a) \right]};$$

$$E_{e-e} = \left\langle \psi_{\text{det}} \left| \frac{1}{r_{1,2}} \right| \psi_{\text{det}} \right\rangle = \frac{4}{R \left[\frac{1}{2a} - \frac{4}{3} a e^{4a} E_i(-4a) \right]^2} \left[\left(\frac{3}{40a^2} + \frac{1}{20a^2} \right) (C + \ln 2a) + \right. \\ \left. + e^{8a} E_i^2(-8a) \left(\frac{3}{40a^2} + \frac{11}{20a} + \frac{7}{5} + \frac{8a}{15} \right) + e^{4a} E_i^2(-8a) \frac{4a^2}{15} + \right. \\ \left. + e^{4a} E_i^2(-4a) \left(-\frac{3}{20a^2} + \frac{1}{2a} - \frac{1}{5} \right) + \frac{1}{8a} - \frac{1}{10} \right].$$

Для конечной линейной цепочки атомов длиной R обозначим заряд первого атома через Z_a , а заряд N -го — через Z_b . В эллипсоидальной системе координат (λ, μ, φ)

$$\lambda = \frac{r_a + r_b}{R}; \quad \mu = \frac{r_a - r_b}{R},$$

где r_a — расстояние от электрона до первого атома, а r_b — соответственно, до N -го атома.

Оператор потенциальной энергии $U(\lambda, \mu, \varphi)$ системы N -кулоновских центров, расположенных вдоль линии, запишем в виде

$$U(\lambda, \mu, \varphi) = \frac{2}{R} \left[\frac{Z_1}{\lambda + \mu} + \frac{Z_2}{\lambda - \mu} \right] + \sum_{i=2}^{n-1} \frac{2Z_i}{R(\lambda + \mu)} \left[1 - \frac{1 + 2\lambda\mu + \frac{4i\lambda\mu}{N-1} + \frac{4i^2}{(N-1)^2}}{(\lambda + \mu)^2} \right]^{-1/2},$$

откуда видно, что потенциал состоит из кулоновского потенциала плюс возмущение:

$$W_2 = \sum_{i=2}^{N-1} \frac{2Z_i}{R(\lambda + \mu)} \left[1 - \frac{1 + 2\lambda\mu + \frac{4i\lambda\mu}{N-1} + \frac{4i^2}{(N-1)^2}}{(\lambda + \mu)^2} \right]^{-1/2}.$$

В случае $R_1 = R_2$ последнее выражение принимает вид:

$$W_1 = Z^+ \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^i \frac{a^i R^{i-1}}{i!} \left[2I_{i+1} + \frac{2E_i(-4a)}{3} \right] + Z^- \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^i \frac{a^i R^{i-1}}{i!} \left[2I_2 + \frac{2E_i(-4a)}{3} \right] + \\ + Z^+ \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{i=4}^{\infty} (-1)^{i+j+1} \frac{a^{i+2j} R^{i+j}}{(8 + 32(i+j-4))} \left[\frac{2I_{i-1}}{(2 + (i+j) + 1)} + \frac{2E_i(-4a)}{(2(i+j) + 3)} \right],$$

где $Z^{\pm} = Z_1 \pm Z_2$, $I_i = \int_1^{\infty} \frac{\lambda^i e^{-a(\lambda-1)}}{\lambda + 1} d\lambda$.

Для рассмотрения влияния третьего кулоновского центра на отдельно выбранную химическую связь представим третий центр как некоторое возмущение, которое действует на нее. Тогда гамильтониан можно представить в виде

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2M_1} \Delta \vec{R}_1 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \Delta \vec{R}_2 - \frac{\hbar^2}{2M_3} \Delta \vec{R}_3 + \frac{Z_1 Z_2}{|\vec{R}_2 - \vec{R}_1|} + \frac{Z_1 Z_3}{|\vec{R}_3 - \vec{R}_1|} + \frac{Z_3 Z_2}{|\vec{R}_3 - \vec{R}_2|},$$

где H_0 — гамильтониан взаимодействия трех частиц; Φ — полная волновая функция временного уравнения Шредингера.

С учетом этого предположения выберем два кулоновских центра за основу, а возмущение, вызванное влиянием третьего центра, представим в виде разложения Неймана:

$$W_3 = \frac{2Z_3}{R} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{m=-p}^p (-1)^m (2p+1) \left[\frac{(p-|m|)!}{(p+|m|)!} \right] P_p^{(|m|)}(\lambda_{<}) Q_p^{(|m|)}(\lambda_{>}) P_p^{(|m|)}(\mu_3) Q_p^{(|m|)}(\mu_3) e^{im(\varphi-\varphi_3)},$$

где $\lambda_3 = (R_2 + R_3)/R_1$; $\mu_3 = (R_2 - R_3)/R_1$; $\lambda_{<}>$ — большая или меньшая из величин; $P_p^{(|m|)}(\lambda_{<})$ и $Q_p^{(|m|)}(\lambda_{>})$ — присоединенные функции Лежандра I и II рода.

Тогда с учетом возмущения энергия задачи трех частиц будет следующей:

$$E_0(R_1, R_2, R_3) = \frac{\langle \psi | H + W | \psi^* \rangle}{\langle \psi | \psi^* \rangle} + E_0(R_1) + \sum_{i=1}^N \frac{4aZ_i}{R_i \left[\frac{1}{2a} - \frac{4a}{3} e^{4a} E_i(-4a) \right]} \times \\ \times \left\{ Q_0^0(\lambda_3) \left[\frac{2}{3} e^{4a} E_i(-4a) - \frac{1}{4a^2} \right] - \frac{1}{8a^2 e^{2a(\lambda_3-1)}} [P_2(\lambda_3) P_2(\mu_3) - 1] \right\} \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[e^{2a(\lambda_3+1)} E_i(-2a(\lambda_3+1)) - e^{2a(\lambda_3-1)} E_i(-2a(\lambda_3-1)) \right] - \\
& - Q_2(\lambda_3) P(\mu_3) \left[\frac{2}{3} e^{4a} E_i(-4a) + (\lambda_3^2 - 1) e^{2a(\lambda_3-1)} E_i(-2a(\lambda_3-1)) + \right. \\
& + e^{-2a(\lambda_3-1)} \left(\frac{1}{2a} - \frac{1}{4a^2} - \frac{\lambda_3}{2a} \right) + \frac{1}{4a^2} \left. \right] + Q_0(\lambda_3) P_2(\lambda_3) P_2(\mu_3) \times \\
& \times \left[(\lambda_3^2 - 1) e^{2a(\lambda_3+1)} E_i(-2a(\lambda_3+1)) - \left(\frac{1}{2a} - \frac{1}{4a^2} - \frac{\lambda_3}{2a} \right) \right] e^{-2a(\lambda_3-1)} \times \\
& \times P_2(\lambda_3) P_2(\mu_3) \left[e^{4a} E_i(\lambda_3+1) E_i(-2a(\lambda_3+1)) + \frac{1}{2a} e^{-2a(\lambda_3-1)} \right].
\end{aligned}$$

Расчет энергии связи С–С (рис. 1) показывает, что при наличии свободного электрона химическая связь (энергия химической связи уменьшается) “разрыхляется” (кривая 2) и практически перестает существовать, если влияние на нее оказывают более двух свободных электронов (кривая 3). Таким образом, при увеличении количества (свободных) “лишних” электронов (три и более) произойдет разрыв связи С–С.

Из рис. 2 видно, что взаимодействие положительного электрического заряда с химической связью С–С увеличивает расстояние между атомами и, соответственно, уменьшает энергию связи и ее стабильность.

Решение уравнения Шредингера для электрона, находящегося в поле N -центров, расположенных вдоль прямой, сводится к решению задачи поведения электрона в поле двух кулоновских центров.

На рис. 3 приведен расчет электронных термов некоторых линейных молекулярных цепочек. Видно, что устойчивость цепочки определяется ее составом. Так, цепочки C_2H_6 и C_3H_8 являются устойчивыми, а цепочки C_4H_{10} и C_5H_{12} — неустойчивыми. Уменьшение степени устойчивости цепочек может быть представлено следующим рядом: $C_2H_6 > C_3H_8 > C_4H_{10} > C_5H_{12}$. С увеличением количества атомов углерода изменяется фазовое состояние и устойчивость соединения.

Проведенная в работе квантово-механическая оценка устойчивости химических связей имела косвенное экспериментальное подтверждение при исследовании влияния сла-

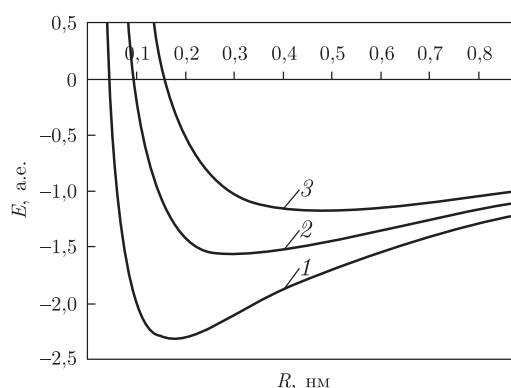


Рис. 1. Влияние “лишних” электронов на энергию связи соседних атомов углерода: 1 — энергия невозмущенной связи С–С; 2 — энергия связи С–С с учетом влияния на нее лишнего электрона; 3 — энергия связи С–С с учетом влияния на нее двух лишних электронов

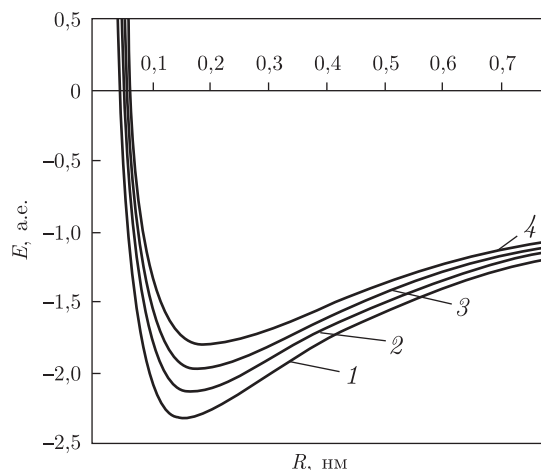


Рис. 2. Характер изменения энергии связи от заряда $Z = 2$, который находится на расстоянии H от середины этой связи: 1 — $H = 6$; 2 — $H = 5$; 3 — $H = 4$; 4 — $H = 3$

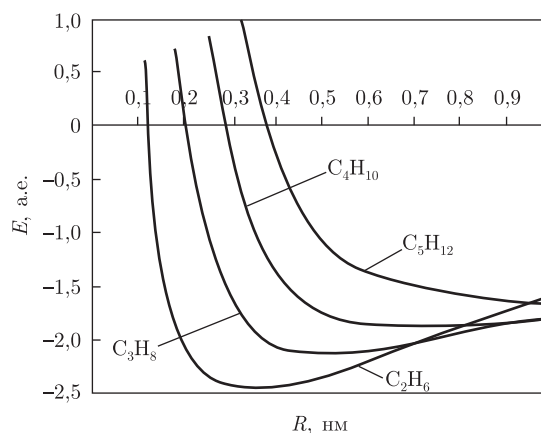


Рис. 3. Электронные термы некоторых алифатических цепочек

бых электрических полей на структуру углей [9]. Установлено, что в случае прохождения слабого электрического тока в углях протекают деструктивные процессы, сопровождающиеся образованием подвижных компонентов (радикалов, газа). С использованием ЭПР зафиксирована высокая концентрация парамагнитных центров, достигающая $5,3 \cdot 10^{19}$. Анализ рентгеновских дифрактограмм свидетельствует об увеличении степени аморфности углей после прохождения электрического тока. По данным ИКС, деструкция мостиковых алифатических цепочек подтверждается уменьшением оптической плотности полос 2920 и 2860 см^{-1} , соответствующих валентным и деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ в структурах, содержащих CH_2 -группы. Деструкция кислородметиленовых мостиков сопровождается обрывом связанных с ними CH_3 -металльных групп (уменьшается полоса 1370 см^{-1}); рост на ИК-спектрах полос 1025 и 1080 см^{-1} (характерных для первичных $(-\text{CH}_2\text{OH})$ и вторичных $(>\text{CHOH})$ спиртовых групп) также указывает на деструкцию.

По результатам действия электрическое стимулирование химических процессов в углях аналогично механохимической активации. К сожалению, в экспериментах не проводилась оценка количества угольного вещества, перешедшего в газ. В связи с этим невозможно срав-

нить вклад электрохимической активации угля относительно механохимического вклада в активацию фазовых переходов.

Квантово-механическая оценка влияния внешних элементарных электрических зарядов на устойчивость химической связи иллюстрирует в динамике процесс снижения энергии связи между атомами углерода и разрыв химических связей при достижении критического числа внешних (“лишних”) электронов.

1. Пивняк Г. Г., Соболев В. В., Филиппов А. О. Электрохимическая активация наноструктурных компонентов каменного угля // Доп. НАН України. – 2012. – № 1. – С. 89–94.
2. Русьянова Н. Д. Углекислота. – Москва: Наука, 2003. – 317 с.
3. Соболев В. В. К вопросу о природе образования выбросоопасных углей // Сб. науч. трудов НГУ. – 2003. – 1, № 17. – С. 374–383.
4. Бутягин П. Ю. Кинетика и природа механохимических реакций // Усп. химии. – 1971. – 40. – С. 1935. – 1959.
5. Хренкова Т. М., Чубарова М. А. Механохимия углей // Химия тв. топлива. – 1973. – № 1. – С. 62–65.

ГВУЗ “Национальный горный университет”,
Днепропетровск

Поступило в редакцию 19.07.2011

Академік НАН України Г. Г. Півняк, В. В. Соболев, О. С. Баскевич

Стойкость углеродсодержащих фаз у вугіллі при проходженні слабого електричного струму

При проходженні слабого електричного струму у вугіллі утворюються рухомі радикали і газ, що підтверджується даними ЕПР, ІЧС, рентгенівського аналізу та іншими дослідженнями. У роботі запропонована квантово-механічна оцінка стійкості компонентів органічної маси вугілля при діянні електричного струму. Встановлено, що найбільш імовірною фазою, яка руйнується першою, є вуглеводневі та вуглецеві ланцюжки.

Academician of the NAS of Ukraine G. G. Pivnyak, V. V. Soboliev, A. S. Baskevich

Stability of carbon-bearing phases in coal on the passage of weak electric current

According to data of the electron paramagnetic resonance, infrared spectroscopy, X-ray analysis, and other methods, mobile radicals and gas have formed in coal on the passage of weak electric current. The quantum-mechanical estimation of the stability of coal organic mass components under the action of weak electric current is offered. It is established that the hydrocarbon and carbon chains are the most probable phase which is destroyed the first.