ЯВЛЕНИЯ КВАНТОВАНИЯ ЗАРЯДОВ, ИНТЕРФЕРЕНЦИИ И АННИГИЛЯЦИИ В РЕАКЦИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ И МОДИФИКАЦИИ МЕЗОЧАСТИЦ

¹КОДОЛОВ В. И., ²ТЕРЕБОВА Н. С., ²ШАБАНОВА И. Н., ²КОДОЛОВА-ЧУХОНЦЕВА В. В.,
¹ПЕРШИН Ю. В., ¹МУСТАКИМОВ Р. В.

¹ Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова,
426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7

² Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Рассматриваются механизмы реакций модификации мезочастиц на примере металл/углеродных нанокмполитов с использованием таких представлений химической мезоскопии, как квантование зарядов, интерференция и аннигиляция. На основании теоретических мезоскопических представлений обсуждено образование ковалентных связей за счет интерференции квантов отрицательных зарядов в реакциях присоединения. Высказана гипотеза о возможности аннигиляции при наложении квантов положительных и отрицательных зарядов в окислительно-восстановительных реакциях. За счет аннигиляции дано объяснение росту атомных магнитных моментов металлов и возникновению электромагнитных излучений.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: квантование зарядов, интерференция, аннигиляция, мезочастицы, металл/углеродный нанокмполит, окислительно-восстановительные процессы, атомный магнитный момент.

ВВЕДЕНИЕ

Химическая мезоскопия по определению [1] отражает исследования реакционной способности мезочастиц и кинетику химических реакций с их участием. При этом учитываются такие особенности мезоскопических явлений, как квантование зарядов, их интерференция и возникающая при наложении квантов положительных и отрицательных зарядов аннигиляция. Естественно предположить, что квантованию подвержен не только электрон (или полный отрицательный заряд, электронная волна), но и полный положительный заряд (позитрон). Если о волновой природе электрона есть много информации в литературе, то для позитрона известно [2], что он может квантоваться вблизи ядра и образуется в результате радиоактивного β -распада протона. При этом возникает много вопросов о распределении положительного заряда на поверхности протона, о взаимодействиях нуклонов и их составляющих в атомном ядре и т.п. вопросов. Однако по аналогии с планетарной макросистемой вполне возможно образование потока положительно заряженных квантов в пространстве вблизи ядра атома. В работе [3] образование химической связи объясняется интерференцией электронных волн, а энергия связи записывается как сумма энергий интерференции, деления-проникновения и энергии влияния на образующуюся химическую связь окружения («соседей» рассматриваемой связи). Понятие «энергия деления-проникновения» можно расшифровать следующим образом: при наложении электронных волн перекрывающиеся волны движутся навстречу друг другу с взаимным проникновением и дроблением (образованием квантов). Третья энергетическая составляющая энергии связи обычно близка к нулю из-за компенсации энергетических воздействий на образующуюся химическую связь.

Таким образом, энергия химической связи определяется «парным» взаимодействием атомов, «испускающих» встречные электронные волны. Представления об образовании химических связей за счет интерференции электронных волн согласуется с классическим представлением перекрывания электронов с образованием повышенной электронной плотности между атомами (химической связи). При образовании связей в химических реакциях без изменения степеней окисления, участвующих в реакции элементов, имеет место квантование отрицательного заряда с последующим наложением электронных квантов (интерференция).

Однако большое количество реакций протекает с изменением степеней окисления элементов и тогда по существующим схемам окислительно-восстановительных процессов нужно учитывать кванты положительных зарядов. При наложении квантов отрицательных и положительных зарядов возможно явление аннигиляции с образованием электромагнитного излучения или/и направленного электромагнитного поля. При этом нельзя исключить наложение квантов положительных зарядов с образованием так называемой «черной дыры». При взаимодействии «черной дыры» с потоком электронов при наличии компенсации зарядов возможен взрыв с рассеиванием большого количества энергии в окружающую среду (рис. 1).

Рис. 1. Схема взаимодействия квантов зарядов с появлением интерференции, аннигиляции и «черных дыр»

Явления квантования зарядов, интерференции и аннигиляции рассматриваются в представленной работе на примере реакций взаимодействий металл/углеродных наноконпозитов как мезочастиц с реагентами, содержащими р- и d-элементы, с использованием в качестве основного метода исследования рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Ниже рассматриваются реакции взаимодействия таких мезочастиц, как медь и никель-углеродные наноконпозиты, с соединениями, содержащими р-элементы, при неизменности их степеней окисления и с изменением степеней окисления.

Выбор для исследования таких d-элементов, как медь и никель, связан с различием в заполнении d-орбиталей, и способности образовывать неспаренные электроны, а р-элементов – с различием в реакциях присоединения или окислительно-восстановительных реакциях. В последнем случае выбирались для исследования соединения, которые при восстановлении принимают наибольшее число электронов (например, пять – фосфаты) и наименьшее (например, два – оксиды металлов). При этом предполагается, что с увеличением количества квантов электрона в реакции растет поток электронов с d-орбиталей металла мезочастицы и, соответственно, атомный магнитный момент.

1. ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕЗОЧАСТИЦ, РАССМАТРИВАЕМЫХ В РЕАКЦИЯХ С РЕАГЕНТАМИ

Установлено, что металл/углеродный наноконпозит представляет собой наночастицы металла, преимущественно близкой к сферической форме, которые находятся в углеродных оболочках. Средний размер частиц составляет 20 – 30 нм для медь/углеродного наноконпозита и 10 – 20 нм – для никель/углеродного наноконпозита [4].

Строение углеродной оболочки оценивалось с использованием методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции и представлено в работах [4 – 6].

Как следует из рис. 1, углеродные структуры на частицах никеля и меди по форме близки – это ориентированные волокна, что подтверждается данными электронной дифракции.

Согласно рентгеновским фотоэлектронным спектрам (рис. 2), углеродные волокна содержат фрагменты карбина и полиацетилена. Можно предположить, что на стыках соединений этих фрагментов находятся неспаренные электроны.

Рис. 2. Рентгеноэлектронные C1s-спектры для медь (а) и никель/углеродного (б) нанокompозитов

Устойчивость такой углеродной оболочки может быть обеспечена координационным взаимодействием металла с двойными связями соответствующих фрагментов, возможно в большей степени с фрагментами карбина.

На спектрах C1s медь и никель/углеродных нанокompозитов отмечено превышение пика, соответствующего C–H связям, для никель/углеродного нанокompозита по сравнению с медь/углеродным нанокompозитом на 30 %.

Это может быть связано с таким же уменьшением (укорочением) карбиновых фрагментов в никель/углеродной наноструктуре.

Объяснить полученный результат можно неполным восстановлением оксида никеля при формировании никель/углеродного нанокompозита.

Так, рентгеновские дифрактограммы показали содержание оксида никеля в никель/углеродном нанокompозите равное 32 % в отличие от медь/углеродного нанокompозита, в котором оксида меди I и II не более 6 %.

Из выше сказанного следует, что количество стыков между фрагментами карбина и полиацетилена будет больше и количество неспаренных электронов тоже больше у никель/углеродного нанокompозита. Это предположение подтверждается спектрами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР): для никель/углеродного – $2,46 \cdot 10^{23}$ спин/г, а для медь/углеродного нанокompозита – $1,2 \cdot 10^{17}$ [4]. Наличие неспаренных электронов на углеродной оболочке исследованных мезочастиц отражает возможность их активности в реакциях с электрофильными химическими веществами. Ниже рассматриваются реакции взаимодействия таких мезочастиц, как медь и никель/углеродные нанокompозиты, с соединениями, содержащими р-элементы, при неизменности их степеней окисления и с изменением степеней окисления.

2. ЯВЛЕНИЕ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ ПРИ МОДИФИКАЦИИ МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПУТЕМ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К НИМ р-ЭЛЕМЕНТОВ

В модифицированных мезочастицах, полученных при обработке исходных металл/углеродных нанокompозитов полиэтиленполиамином или иодидом аммония, с помощью ИК и РФЭ спектров обнаружено встраивание азота или йода в углеродную оболочку нанокompозита без изменений их степеней окисления. В этом случае атомные магнитные моменты металлов не изменялись.

Процесс модификации медь/углеродного нанокompозита осуществляется путем перетирания порошка нанокompозита с реагентами в механической ступке Retsch RM 200 не более трех минут. Исследование проводится с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ИК спектроскопии. Отсутствие восстановленных продуктов и увеличения атомного магнитного момента меди в мезочастице свидетельствует о протекании реакции между мезочастицей и реагентами без изменения степеней окисления и эту реакцию можно отнести к реакциям присоединения. Можно предположить следующие этапы механизма реакции:

- Механическое воздействие на смесь мезочастиц и реагентов активирует неспаренные электроны углеродной оболочки мезочастицы, кванты которых направляются к частицам реагентов.
- В реагентах при воздействии излучения квантов мезочастицы происходит увеличение дипольных моментов связей и квантование отрицательных зарядов на атомах азота (в случае полиэтиленполиамины) или йода (в случае йодида аммония) с направленным движением квантов навстречу потоку квантов от мезочастицы.
- При интерференции образуются соответствующие химические связи C–N и C–I.
- Параллельно водород присоединяется к углероду с неспаренными электронами и двойным сопряженным связям. Поэтому при взаимодействии аминогруппы с углеродной оболочкой мезочастицы возможно образование C=N связи.

Результаты рентгеноэлектронных исследований (рис. 3) свидетельствуют о том, что в случае, когда в реагент, взаимодействующий с нанокompозитом, входит азот или йод, образуется связь атомов р-элементов с атомами углерода на поверхности мезочастицы (медь/углеродного нанокompозита), и связь с атомами материала при его модифицировании нанокompозитом осуществляется через атомы азота, йода [7]. На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что на образование связи атомов функциональных групп и нанокompозита влияет возможность установления прочной ковалентной связи между атомами на поверхности (рис. 3).

На рис. 3 для сравнения приведен рентгеноэлектронный C1s-спектр немодифицированного медь/углеродного нанокompозита, в котором пики при 284 и 286 эВ соответствуют sp^2 и sp^3 гибридизации, а пик при 285 эВ отражает наличие в нанокompозите фрагментов полиацетилена (связь C–H). В спектре C1s (рис. 3, б) нанокompозита, модифицированного азотосодержащими группами, выявлены следующие составляющие: C–H (285 эВ), C–N(–H) (286,4 эВ) и незначительный пик адсорбированной составляющей C=N (289 эВ). Связь N–H относительно слабая в отличие от более прочной связи C–N(H) с высокой степенью ковалентности атомов углерода и азота, имеющих одинаковые ковалентные радиусы. Появление связи C–N(H) между атомами углерода медь/углеродного нанокompозита и азота аминных групп указывает на образование устойчивой модифицированной мезочастицы.

Рис. 3. Рентгеноэлектронные C1s-спектры Cu/C-нанокompозита:
 а) – немодифицированного;
 б) – модифицированного N;
 в) – модифицированного J

Рис. 4. Рентгеноэлектронный N1s-спектр Cu/C нанокompозита, модифицированного полиэтиленполиамином

Присутствие связи C–N(H) в спектре N1s (рис. 4), состоящем из двух составляющих: N–H (397 эВ) и C–N(H) (398,5 эВ) также подтверждает образование устойчивых соединений с общей ковалентной связью C–N(H).

Образование прочной связи атомов углерода медь/углеродного нанокompозита и атомов азота, йода приводит к повышению активности поверхности нанокompозита. На образование прочной химической связи атомов р-элементов влияет близость их ковалентных радиусов, т.е. перекрытие волновых функций валентных электронов. Метод рентгеноэлектронной спектроскопии может быть использован для изучения механизма прививки к нанокompозиту р-элементов [8].

По результатам ИК спектроскопии исходного медь/углеродного нанокompозита и механохимически обработанного с полиэтиленполиамином (ПЭПА) установлено появление на ИК спектре механохимическим способом обработанного медь/углеродного нанокompозита двух дополнительных пиков с волновыми числами 1075 и 1268 см^{-1} . Данные пики могут быть отнесены к связям C–N в составе азотсодержащих соединений. Наличие пика C–N может свидетельствовать о возможности замещения атома углерода медь/углеродного нанокompозита атомом азота в местах с sp-связью. Вместе с тем наличие на ИК спектре этого пика свидетельствует о присутствии адсорбированного на поверхности исследуемого образца полиэтиленполиамина.

3. ЯВЛЕНИЕ АННИГИЛЯЦИИ ПРИ МОДИФИКАЦИИ МЕЗОЧАСТИЦ (МЕТАЛЛ/УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ) С ПОМОЩЬЮ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ СОЕДИНЕНИЯМИ р-ЭЛЕМЕНТОВ

В реакциях мезочастиц с соединениями, содержащими положительно заряженные атомы, например, P^{+5} , Si^{+4} , S^{+6} , отмечается восстановление этих атомов (снижение их степени окисления). При этом выявлен рост атомного магнитного момента металла в мезочастице, что можно объяснить распариванием d-электронов и сдвигом их на более высокие энергетические уровни. Такой транспорт электронов в мезочастице возможен только за счет возникновения направленного электромагнитного потока, возникшего при аннигиляции, т.е. при наложении квантов положительных и отрицательных зарядов.

Проведено исследование взаимодействия медь и никель/углеродных нанокompозитов с полифосфатом аммония, диоксидом кремния (аэросилом) и оксидами таких металлов, как алюминий, железо, никель и медь. При этом наблюдается восстановление элементов используемых реагентов и рост атомных магнитных моментов никеля и меди в соответствующих мезочастицах.

В табл. 1 приведены примеры изменений атомного магнитного момента металла в системах «металл/углеродный нанокompозит – химическое соединение» после процесса механохимического смешения в механической ступке Retsch RM 200.

Исследования систем «металл/углеродный нанокompозит – химическое соединение» методом ЭПР показали небольшой рост делокализованных электронов на углеродной оболочке. Так, для системы «медь/углеродный нанокompозит – аэросил» зарегистрировано $3,4 \cdot 10^{19}$ спин/г неспаренных электронов, в отличие от чистого медь/углеродного нанокompозита, в котором $1,2 \cdot 10^{17}$ спин/г.

**Величины атомных магнитных моментов меди и никеля в системе
«металл/углеродный наноккомпозит – химическое соединение» при соотношении 1:1**

Система «Cu/C НК – химическое соединение»	μ_{Cu} , μ_B	Система «Ni/C НК – химическое соединение»	μ_{Ni} , μ_B
Cu/C НК – аэросил	3,0	Ni/C НК – аэросил	4,0
Cu/C НК – полифосфат аммония, соотношение 1:1	2,0	Ni/C НК – полифосфат аммония	3,0
Cu/C НК – полифосфат аммония, соотношение 1:0,5	4,2		

В статьях [9 – 10] показано, что в результате механохимического смешения в полученных системах «Cu/C – полифосфат аммония», «Cu/C – аэросил» обнаружено восстановление фосфора или кремния из соединения, что подтверждает взаимодействие на границе раздела фаз, таким образом происходит взаимодействие на границе раздела фаз.

На рис. 5 приведены рентгеноэлектронные P2p-спектры фосфорсодержащих наноккомпозитов, полученных при соотношениях реагентов: Cu/C: полифосфат аммония, соответствующему 1 и Cu/C: полифосфат аммония, равному 2. Процесс восстановления фосфора при массовом соотношении = 2 протекает почти на 50 % полнее [9], этот результат можно объяснить ростом скорости квантования электрона при уменьшении толщины слоя полифосфата аммония.

Пик, соответствующий энергии P2p, равной 132,5 эВ, относят [11] к связи C=P, что свидетельствует о наличии явления интерференции, которое может усиливаться электромагнитным полем, возникшим при аннигиляции. Вполне вероятно, что восстановленный фосфор находится между углеродными волокнами, а энергия электромагнитного излучения, возникшего в результате аннигиляции, способствует интерференции и образованию прочных химических связей.

При замене полифосфата аммония на аэросил изменение соотношения от 1 до 2 не приводит к значительному изменению атомного магнитного момента металла. Процесс восстановления оксида кремния до кремния протекает на 50 % независимо от взятых количеств реагентов (рис. 6), что можно объяснить снижением скорости квантования электрона в слое, содержащем Si-O связи.

Как и в предыдущем примере, в этом случае также нельзя исключать последовательности явлений аннигиляции и интерференции, поскольку выделяющаяся при аннигиляции энергия может быть затрачена на световое и тепловое излучение, а также протекание химических процессов.

Рис. 5. Рентгеноэлектронные P2p-спектры:
а) – Cu/C + ПФА 1:1;
б) – Cu/C + ПФА 1:0,5 [6]

**Рис. 6. Рентгеноэлектронный Si2p-спектр образца Cu/C + SiO₂ при соотношении 1:1
(E(SiO) = 100,7 эВ; E(Si) = 99 эВ)**

В свою очередь, энергетическая характеристика процессов прогнозируется по изменениям химических потенциалов при переходе от реагентов к продуктам реакции. Механизм процесса, возможно, такой же, как в предыдущем примере, но степень окисления кремния меньше степени окисления фосфора, поэтому могут возникнуть пространственные затруднения при расположении соответствующих атомов между углеродными волокнами оболочки мезочастицы.

Ниже приведены результаты исследований с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии взаимодействий никель/углеродного нанокompозита с оксидами алюминия, железа, никеля и меди. Соотношение мезочастиц и соответствующих оксидов меняется от 1:1 до 1:0,2 в зависимости от возможностей получения качественных спектров. Например, поскольку модифицирование никель/углеродного нанокompозита (Ni/C НК) оксидом алюминия (Al_2O_3) при соотношениях 1:1 и 1:0,5 приводит к полному «маскированию» мезочастицы, количество оксида алюминия в процессе модифицирования уменьшается до 0,2, т.е. соотношение Ni/C НК к Al_2O_3 принято 1:0,2. Согласно данным спектров, алюминий в ходе процесса полностью восстанавливается, а атомный магнитный момент никеля возрастает до 4,8 магнетон Бора (табл. 2).

Таблица 2

Параметры мультиплетного расщепления Ni3s-спектров в наноструктурах Ni/C НК + Al_2O_3

Образец	I_2/I_1 (Ni)	Δ_{Ni} , эВ	μ_{Ni} , μ_B
Ni/C НК	0,3	3,0	1,8
Ni/C НК + Al_2O_3 =1:0,2	0,9	1,0	4,8

I_2/I_1 – отношение интенсивностей максимумов линий мультиплетного расщепления;

Δ – энергетическое расстояние между максимумами мультиплетного расщепления в Me3s-спектрах.

Из спектра Ni3s по характеристикам мультиплетного расщепления (табл. 2) определяется магнитный момент никеля равный 4,8 μ_B , об этом же свидетельствует незначительное (1 эВ) расщепление Ni3s-спектра на составляющие, характеризующие малое взаимодействие Ni3d- и Ni3s-оболочек атомов за счет значительного перекрытия 3d-оболочек соседних атомов, что приводит к увеличению магнитного момента на атомах никеля. При этом процесс восстановления затрагивает не только оксид алюминия, поскольку, кроме спектров Al2p, Al2s, характерных для восстановленного алюминия, появляются спектры восстановленного никеля Ni2p и Ni3s. Значительное увеличение атомного магнитного момента никеля, по-видимому, обусловлено почти полным восстановлением алюминия из его оксида и транспортом электронов с углеродной оболочки при взаимодействии с положительно заряженными атомами алюминия Al^{+3} и никеля Ni^{+2} в оксидах.

Дальнейшие исследования с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводятся при соотношении мезочастицы и оксидов металлов (Fe_2O_3 , CuO) = 1:1. Оксид Fe_2O_3 легко переходит в Fe_3O_4 (магнитный момент 3 μ_B). До 500 °C сохраняется оксид железа на поверхности, который частично восстанавливается при нагреве с «внедрением» атомов железа в структуру Ni/C нанокompозита. Результаты мультиплетного расщепления Ni3s- и Fe3s-спектров приведены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры мультиплетного расщепления Ni3s-спектров в системах «Ni/C НК + Fe_2O_3 » и «Ni/C НК + CuO»

Образец	I_2/I_1 (Ni)	Δ_{Ni} , эВ	μ_{Ni} , μ_B	I_2/I_1 (Fe)	Δ_{Fe} , эВ	μ_{Fe} , μ_B
Ni/C НК + Fe_2O_3	0,5	2,4	2,5	0,6	2,0	3,0
Ni/C НК + CuO	0,5	3,0	2,5	0,4	3,0	2,0

I_2/I_1 – отношение интенсивностей максимумов линий мультиплетного расщепления;

Δ – энергетическое расстояние между максимумами мультиплетного расщепления в Me3s-спектрах.

В случае, когда к никель/углеродному нанокompозиту добавляется оксид меди (CuO) в соотношении 1:1 при совместном механическом перетирании, относительная интенсивность максимумов мультиплетов Ni3s-, Cu3s-спектров коррелирует с величиной атомного магнитного момента на атомах металлов (табл. 3). Спектр C1s системы «Ni/C НК + CuO» состоит из 3 составляющих: C-C (sp^2) – 284 эВ, C-C (sp^3) – 286 эВ, составляющая с энергией связи 285 эВ принадлежит C-H.

Химическая связь, используемых в работе модификаторах NiO и CuO, близка, поэтому результаты по параметрам мультиплетного расщепления в Ni3s-спектрах образцов идентичны (табл. 3, табл. 4). Рентгеноэлектронные исследования никель/углеродного нанокompозита, модифицированного оксидом никеля (NiO), проведены для соотношений: Ni/C НК + NiO = 1:1; Ni/C НК + NiO = 1:0,5. Исследование проведено без нагрева и при повышении температуры до 300 °С.

В спектре Ni2p при комнатной температуре максимум Ni2p спектра соответствует энергии связи 855 эВ, что характерно для оксида NiO. С нагревом образца выше 200 °С в спектре появляется максимум с энергией связи 852 эВ, что характерно для неокисленного никеля (рис. 7).

Содержание кислорода с нагревом значительно уменьшается. В спектре C1s всех образцов при комнатной температуре присутствуют три составляющие 285 эВ – C-H, 284 эВ – C-C (sp^2), 286 эВ – C-C (sp^3)-гибридизацией электронов атомов углерода (рис. 8), характерные для углеродных наноструктур [2].

При нагреве до 300 °С в C1s-спектре составляющая C-H уменьшается для образца состава 1:0,5 и исчезает для состава 1:1 (рис. 8). В образце состава Ni/C НК + NiO = 1:1 при нагреве до ~300 °С в C1s-спектре остается максимум соответствующий C-C связи с sp^2 -гибридизацией валентных электронов атомов углерода (рис. 8).

Исследование двух образцов никель/углеродного нанокompозита, модифицированных NiO, показали (табл. 4) изменение атомного магнитного момента Ni от 1,8 μ_B до 3,0 μ_B в образце состава Ni/C НК + NiO = 1:0,5 и до 4,0 μ_B в образце состава Ni/C НК + NiO = 1:1.

Таким образом, при модифицировании никель/углеродных наноструктур оксидом никеля атомный магнитный момент никеля значительно увеличивается. Возможно, увеличение происходит за счет роста атомных магнитных моментов у кластера мезочастицы и у модификатора.

Рис. 7. Рентгеноэлектронные Ni3s-спектры:

а) – Ni/C НК + NiO = 1:0,5;
б) – Ni/C НК + NiO = 1:1

Рис. 8. Рентгеноэлектронные C1s-спектры:

а) – поверхность без нагрева;
б) – Ni/C НК + NiO = 1:1 ($t = 300$ °С);
в) – Ni/C НК + NiO = 1:0,5 ($t = 300$ °С)

Параметры мультиплетного расщепления Ni3s-спектров в эталонах и наноструктурах

Образец	I_2/I_1 (Ni)	Δ_{Ni} , эВ	μ_{Ni} , μ_B
Ni _{массив}	0,15	4,3	0,5
Ni/C НК	0,32	3,0	1,8
Ni/C НК + NiO = 1:0,5	0,6	2,6	3,0
Ni/C НК + NiO = 1:1	0,8	2,2	4,0

I_2/I_1 – отношение интенсивностей максимумов линий мультиплетного расщепления;

Δ – энергетическое расстояние между максимумами мультиплетного расщепления в 3s-спектрах Ni и наноструктур состава Ni/C НК; Ni/C НК + NiO = 1:0,5; Ni/C НК + NiO = 1:1, определяющее обменный интеграл между 3s- и 3d-электронами атома никеля, зависящий от перекрытия его 3s- и 3d-оболочек.

Уменьшение расстояния между максимумами мультиплетного расщепления в Ni3s-спектре никель/углеродной наноструктуры указывает на уменьшение перекрытия 3s- и 3d-оболочек и, следовательно, увеличение гибридизации d-валентных электронов в атомах никеля, что приводит к увеличению числа некомпенсированных d-электронов и магнитного момента никеля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании представлений о квантовании зарядов, образовании химических связей за счет интерференции (наложения электронных волн) и гипотезы об аннигиляции, возникающей при перекрывании квантов положительных и отрицательных зарядов, проведен анализ процессов модификации медь и никель/углеродных нанокомпозитов (мезочастиц) соединениями, содержащими p-, d-элементы. Исследования проведены с использованием комплекса методов, включающих рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения, электронную микродифракцию, рентгенографию, электронный парамагнитный резонанс, ИК спектроскопию. Основным методом исследования среди названных методов является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, с помощью которой исследованы изменения электронного строения мезочастиц при реакциях с изменением и без изменения степени окисления элементов. Установлено образование химических связей между углеродной оболочкой мезочастиц и атомами азота и йода при взаимодействии исследованных мезочастиц с полиэтиленполиамином и йодидом аммония. За счет интерференции квантов отрицательных зарядов дано объяснение образования C=N связи. Установлено протекание окислительно-восстановительных (редокс) процессов при модификации медь и никель/углеродных мезочастиц полифосфатом аммония, аэросилом (диоксидом кремния), оксидами алюминия, железа, никеля и меди. При этом отмечается рост атомных магнитных моментов металлов кластеров мезочастиц и металлов модификаторов. Рост атомных магнитных моментов металлов объясняется распариванием и сдвигом d-электронов металлов на более высокие энергетические уровни за счет аннигиляции, выделяющаяся энергия которой стимулирует образование химических связей, т.е. интерференцию квантов отрицательных зарядов. Поэтому высказано предположение о протекании двух явлений в редокс процессах – аннигиляции и интерференции. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено существенное изменение электронной структуры мезочастиц и увеличение некомпенсированных электронов, что согласуется с результатами исследований с помощью ЭПР. Установлено изменение атомных магнитных моментов металлов в зависимости от числа электронов, участвующих в редокс процессе, и от природы модификаторов.

Таким образом, открывается возможность за счет редокс процессов регулировать магнитные свойства с получением наноматериалов с высоким атомным магнитным моментом при механохимической модификации металл/углеродных нанокомпозитов окислителями, содержащими атомы с высокими положительными степенями окисления.

Полученные магнитные материалы могут найти применение в медицине в качестве контрастирующих веществ, транспорта лекарственных средств, в магнетотерапии, в приборостроении и специальных разделах машиностроения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кодолов В. И., Тринеева В. В. Новое научное направление – химическая мезоскопия // Химическая физика и мезоскопия. 2017. Т. 19, № 3. С. 454-465.
2. Яворский Б. М., Детлаф А. А. Справочник по физике для инженеров и студентов вузов. 3-е изд., испр. М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1965. 848 с.
3. Рюденберг К. Физическая природа химической связи / пер. с англ. Ю.П. Ямпольского; под ред. А.М. Бродского. М.: Мир, 1964. 162 с.
4. Липанов А. М., Кодолов В. И., Мельников М. Я., Тринеева В. В., Пергушов В. И. Влияние малых количеств металл-углеродных нанокомпозитов на свойства полимерных материалов // Доклады Академии наук. 2016. Т. 466, № 1. С. 45-47. <https://doi.org/10.7868/S0869565216010114>
5. Kodolov V. I., Trineeva V. V. Chemical mesoscopies as new trend in chemical sciences // Polymer Sciences, 2018, vol. 4, no. 2:10, pp. 10.
6. Тринеева В. В., Кодолов В. И., Махнева Т. М. Основные способы получения металл/углеродных нанокомпозитов различной морфологии и состава // Нанотехника. 2013. № 3(35). С. 3-7.
7. Кодолов В. И., Тринеева В. В., Копылова А. А., Мустакимов Р. В., Пигалев С. А., Теребова Н. С., Махнева Т. М., Шабанова И. Н. Механохимическая модификация металл/углеродных нанокомпозитов // Химическая физика и мезоскопия. 2017. Т. 19, № 4. С. 569-580.
8. Шабанова И. Н., Кодолов В. И., Теребова Н. С., Тринеева В. В. Рентгеноэлектронная спектроскопия в исследовании металл/углеродных наносистем и наноструктурированных материалов. М.-Ижевск: Изд-во Удмуртский университет, 2012. 252 с.
9. Кодолов В. И., Тринеева В. В., Теребова Н. С., Шабанова И. Н., Махнева Т. М., Мустакимов Р. В., Копылова А. А. Изменение электронной структуры и магнитных характеристик модифицированных медь/углеродных нанокомпозитов // Химическая физика и мезоскопия. 2018. Т. 20, № 1. С. 72-79.
10. Копылова А. А., Кодолов В. И. Исследование взаимодействия медь/углеродного нанокомпозита с атомами кремния в составе кремнийсодержащих соединений // Химическая физика и мезоскопия. 2014. Т. 16, № 4. С. 556-560.
11. Wang J. Q., Wu W. H., Feng D. M. Electron Spectroscopy (XPS/XAES/UPS). Introduction. In Chinese. Beijing: National Defence Industry Press, China, 1992. 481 p.

PHENOMENA OF CHARGES QUANTIZATION, INTERFERENCE AND ANNIHILATION IN THE MESOPARTICLES MODIFICATION REACTIONS

¹Kodolov V. I., ²Terebova N. S., ²Shabanova I. N., ²Kodolova-Chukhontseva V. V., ¹Pershin Yu. V., ¹Mustakimov R. V.

¹ Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Izhevsk, Russia

² Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. Mechanism of mesoparticles modification reactions are considered with the application of such notions as charges quantization, quantization and annihilation. On the base of theoretical mesoscopies ideas the formation of covalent bonds because of the interference of negative charges quants in modification reactions is discussed. The hypothesis about possibility of annihilation at the interaction of positive and negative charges quants in redox processes is presented. The investigations are carried out on the examples of analysis for processes of Copper and Nickel/Carbon nanocomposites (mesoparticles) modification by the compounds containing p-, d-elements. In the middle of its such substances as polyethylene polyamine, ammonium iodide, ammonium polyphosphate (APP), silica (SiO₂), aluminium oxide, iron oxide, nickel oxide and copper oxide are used. In the case, when polyethylene polyamine and ammonium iodide are applied, the connection reactions takes place. At the interactions of polyethylene polyamine with mesoparticles the C+N bond formation is explained by the interference of negative charges quants. When the mesoparticles modification reactions with the using APP, SiO₂, metal oxides are carried out, the redox processes are realized. In these cases the modifiers reductions reactions takes place. These processes are accompanied by the metal atomic magnetic moments growth, that is explained by the electron shift on high energetic levels because of the annihilation phenomenon. The hypothesis concerning to the passing of two phenomena (annihilation and interference) at redox processes is proposed.

KEYWORDS: charges quantization, interference, annihilation, mesoparticles, metal/carbon nanocomposites, redox processes, metal atomic magnetic moment.

REFERENCES

1. Kodolov V. I., Trineeva V. V. Novoe nauchnoe napravlenie – khimicheskaya mezoskopika [New scientific trend – Chemical Mesoscopies]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2017, vol. 19, no. 3, pp. 454-465.
2. Yavorskiy B. M., Detlaf A. A. *Spravochnik po fizike dlya inzhenerov i studentov vuzov* [Handbook of physics for engineers and university students]. 3-e izd., ispr. Moscow: Nauka, Glavnaya redaktsiya fiziko-matematicheskoy literatury Publ., 1965. 848 p.
3. Ruedenberg K. Physical nature of chemical bond. *Reviews of Modern Physics*, 1962, vol. 34, no. 2, pp. 326-376. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.34.326>
4. Lipanov A. M., Kodolov V. I., Melnikov M. Y., Pergushov V. I., Trineeva V. V. Effect of small amounts of metal/carbon nanocomposites on the properties of polymer materials. *Doklady Chemistry*, 2016, vol. 466, no. 1, pp. 15-17. <https://doi.org/10.1134/S0012500816010018>
5. Kodolov V. I., Trineeva V. V. Chemical mesoscopies as new trend in chemical sciences. *Polymer Sciences*, 2018, vol. 4, no. 2:10, pp. 10. <https://doi.org/10.4172/2471-9935.100038>
6. Trineeva V. V., Kodolov V. I., Makhneva T. M. Osnovnye sposoby polucheniya metall/uglerodnykh nanokompozitov razlichnoy morfologii i sostava [The main methods of producing metal/carbon nano-composites of different morphology and composition]. *Nanotekhnika* [Nanotechnics], 2013, no. 3(35), pp. 3-7.
7. Kodolov V. I., Trineeva V. V., Kopylova A. A., Mustakimov R. V., Pigalev S. A., Terebova N. S., Makhneva T. M., Shabanova I. N. Mekhanokhimicheskaya modifikatsiya metall/uglerodnykh nanokompozitov [Mechanochemical modification of metal/carbon nanocomposites]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2017, vol. 19, no. 4, pp. 569-580.
8. Shabanova I. N., Kodolov V. I., Terebova N. S., Trineeva V. V. *Rentgenoelektronnaya spektroskopiya v issledovanii metall/uglerodnykh nanosistem i nanostrukturirovannykh materialov* [X ray electron spectroscopy in investigations of metal/carbon nanosystems and nanostructured materials]. Moscow-Izhevsk: Udmurtskiy universitet Publ., 2012. 252 p.
9. Kodolov V. I., Trineeva V. V., Terebova N. S., Shabanova I. N., Makhneva T. M., Mustakimov R. V., Kopylova A. A. Izmenenie elektronnoy struktury i magnitnykh kharakteristik modifitsirovannykh med'/uglerodnykh nanokompozitov [The Changes in the modified copper/carbon nanocomposites electron structure and magnetic characteristics]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2018, vol. 20, no. 1, pp. 72-79.
10. Kopylova A. A., Kodolov V. I. Issledovanie vzaimodeystviya med'/uglerodnogo nanokompozita s atomami kremniya v sostave kremniysoderzhashchikh soedineniy [Interaction between copper/carbon nanocomposite and silicon atoms in silicon-containing compounds]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2014, vol. 16, no. 4, pp. 556-560.
11. Wang J. Q., Wu W. H., Feng D. M. *Electron Spectroscopy (XPS/XAES/UPS). Introduction*. In Chinese. Beijing: National Defence Industry Press, China, 1992. 481 p.

Кодолов Владимир Иванович, доктор химических наук, профессор кафедры химии и химической технологии, ИжГТУ имени М.Т. Калашникова, e-mail: kodol@istu.ru

Теребова Надежда Семеновна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: terebova@udman.ru

Шабанова Ирина Николаевна, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: xps@udman.ru

Кодолова-Чухонцева Вера Владимировна, доктор технических наук, старший научный сотрудник, УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: vera_kodolova@mail.ru

Першин Юрий Витальевич, аспирант ИжГТУ имени М.Е. Калашникова, e-mail: docyp@yandex.ru

Мустакимов Ростислав Валерьевич, аспирант ИжГТУ имени М.Т. Калашникова, e-mail: cct@istu.ru