

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КАВИТАЦИИ НА КИНЕТИКУ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

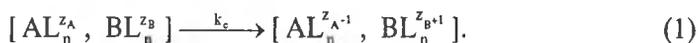
The possibility of increasing the electron transfer rate constant as a result of ultrasound influence on homogenous redox reactions in aqueous solution has been theoretically shown. It has been found that the acceleration factor of ultrasound influence (γ) increases linearly with rising the ultrasound intensity (J). At the further increase in J , this dependence of γ on J is replaced by sharper γ , $\exp(\sqrt{J})$ dependence more expressed under conditions of ultrasonic cavitation.

В настоящее время в качестве основного механизма влияния ультразвука на химические реакции в растворах принято рассматривать образование свободных радикалов за счет действия на реакционную среду импульсов давления, температуры и, возможно, электрического поля, генерируемых коллапсирующими кавитационными пузырьками [1]. Однако среди многообразия звукохимических реакций известны и такие, для которых радикальный механизм вряд ли можно признать основным. К их числу относится акустоиндуцированное ускорение гидролиза диметилсульфата и персульфата калия [2], интенсификация ряда каталитических [3, 4] и электрохимических реакций [5, 6]. Это обстоятельство дает основание для поиска новых механизмов химического действия кавитации, не связанных с учетом радикальных процессов.

В данной работе механизм действия мощных ультразвуковых полей базируется на предположении о том, что ускоряющее действие кавитации связано с локальными (в областях, примыкающих к коллапсирующим кавитационным пузырькам) импульсами давления, вызывающими снижение энергии реорганизации реакционной среды. Подобного рода подход ранее был использован в работе [7] для интерпретации активирующего действия ультразвука в модельных электрохимических процессах, где была показана принципиальная возможность многократного увеличения скорости электронного переноса через границу раздела фаз электрод/раствор в местах атаки электрода микроструями, генерируемыми асимметрично схлопывающимися кавитационными пузырьками. С целью развития данного подхода в настоящей работе анализируется влияние генерируемых кавитацией импульсов давления на скорость элементарной стадии электронного переноса в гомогенной окислительно-восстановительной системе. Рассмотрение ограничивается наиболее модельным случаем внешнесферной реакции электронного переноса между комплексными ионами $AL_n^{z_A}$ и $BL_n^{z_B}$ в растворителе (воде):



(L — лиганд; z — заряд иона). Лимитирующая стадия данной реакции связана с процессом перераспределения электронной плотности в системе (ассоциате) из двух комплексных ионов:



Константа скорости такого процесса, как известно, описывается соотношением [8]:

$$k_c = C \exp(-\Delta G_{os}/RT),$$

где C — предэкспоненциальный множитель, включающий время диэлектрической релаксации среды, энергию Гиббса внутрисферного переноса зарядов и параметры, определяющие степень адиабатичности процесса; ΔG_{os} — энергия Гиббса реорганизации среды при внешнесферном пере-

носе электронов, R — газовая постоянная, T — температура. Величину ΔG_{os} можно выразить, исходя из теории Маркуса [9]:

$$\Delta G_{os} = DRT(\varepsilon_{op}^{-1} - \varepsilon_s^{-1}), \quad (3)$$

где D — константа, включающая характерное расстояние между реагирующими частицами AL_n^z и BL_n^z в ассоциате (1); ε_s и ε_{op} — статическая и оптическая диэлектрические проницаемости среды.

Подставляя соотношение (3) в (2) и учитывая, что для водных сред $\varepsilon_s \gg \varepsilon_{op}$, получаем уравнение, связывающее k_e с ε_{op} :

$$k_e = C \exp(-D/\varepsilon_{op}), \quad (4)$$

в котором порядок величины D/ε_{op} примерно соответствует $E_T/4kT \approx 10 \div 20$ (E_T — энергия реорганизации среды).

При действии ультразвука относительно небольшой мощности (не вызывающего развития кавитационных процессов) акустическое давление ΔP в среде можно считать изменяющимся во времени по гармоническому закону $\Delta P = P_0 \sin \omega t$ (P_0 — амплитудное значение давления, ω — частота ультразвука, t — время) и приводящим к синхронному изменению плотности среды $\Delta \rho = \rho - \rho_0 = c^{-2} \Delta P$. Соответствующую модуляцию ε_{op} , вызванную изменениями локальной плотности среды, можно представить в виде:

$$\varepsilon_{op}^* - \varepsilon_{op}^0 = \left. \frac{\partial \varepsilon_{op}}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho_0} \cdot c^{-2} P_0 \sin \omega t, \quad (5)$$

где c — скорость звука в среде; ε_{op}^0 и ε_{op}^* — оптические диэлектрические проницаемости среды в отсутствие и при наличии ультразвукового воздействия. Комбинируя выражения (5) и (4), можно получить уравнение, описывающее степень возрастания (γ) скорости реакции под действием ультразвука:

$$\gamma = \frac{k_e^*}{k_e^0} = \exp\left(\frac{D}{\varepsilon_{op}^0 \varepsilon_{op}^*} \frac{\partial \varepsilon_{op}}{\partial \rho} \cdot c^{-2} P_0 \sin \omega t\right) \quad (6)$$

(k_e^0 и k_e^* — константы скорости реакции в отсутствие и при наличии ультразвукового воздействия соответственно). После интегрирования этого соотношения по периоду ультразвуковых колебаний, с учетом условия малости отклонения ε_{op} от исходного значения ($\Delta \varepsilon_{op} = (\varepsilon_{op}^* - \varepsilon_{op}^0) \ll \varepsilon_{op}^0$), получаем:

$$\gamma = I_0 \left[\frac{DP_0}{(\varepsilon_{op}^0 c)^2} \frac{\partial \varepsilon_{op}}{\partial \rho} \right], \quad (7)$$

где $I_0(F)$ — функция Бесселя нулевого порядка мнимого аргумента.

Поскольку в качестве исходного условия была принята невысокая интенсивность ультразвука (докавитационный режим), значение F невелико и функцию Бесселя можно разложить в ряд, ограничиваясь первыми двумя членами разложения ($I_0(F) = 1 + F^2/4$) и используя известную связь между величиной акустического давления и интенсивностью (J) ультразвука ($P_0 = \sqrt{c\rho_0 J}$ [10]):

$$\gamma = 1 + \chi J, \quad (8)$$

где $\chi = \frac{D^2}{4\varepsilon_{op}^0 c^3 \rho_0}$.

При переходе от низкого ($F \ll 1$) к высокому ($F \gg 1$) уровню ультразвука, но недостаточному, однако, для развития кавитационных процессов, можно использовать разложение функции Бесселя для больших значений аргумента и получить выражение ($I_0(F) = (2\pi F)^{-1/2} \exp(F)$):

$$\gamma = \left(\frac{\varepsilon_{\text{оп}}^0 \sqrt{c^3 \rho_0}}{2\pi D \sqrt{J}} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{D}{\varepsilon_{\text{оп}}^0} \sqrt{\frac{J}{c^3 \rho_0}} \right). \quad (9)$$

Поскольку предэкспоненциальный множитель слабо изменяется с интенсивностью ультразвука, из соотношения (9) следует линеаризация γ , J-зависимости в форме:

$$\ln \gamma = \mu \sqrt{J}, \quad (10)$$

где $\mu = D \left(\varepsilon_{\text{оп}}^0 \sqrt{c^3 \rho_0} \right)^{-1}$ — параметр, незначительная зависимость которого от J связана с ухудшением соблюдения условия $\Delta \varepsilon_{\text{оп}} \ll \varepsilon_{\text{оп}}^0$ при высоких J.

Следует указать, однако, на существенные ограничения в использовании соотношения (10), связанные с тем, что при таких высоких интенсивностях ультразвука, когда справедливым является представление функции Бесселя в форме (9), наиболее вероятным является кавитационный режим. В этом случае гармонический вид P, t-зависимости неприемлем и возникает необходимость использования ее импульсных аппроксимаций, как правило эмпирических, ввиду чрезвычайной сложности соответствующих гидродинамических задач. В качестве простейшей периодической импульсной функции для решения задач рассматриваемого типа можно предложить соотношение:

$$\Delta P = (1 + M \cos \omega t) [(1 + \alpha - \cos^{2n} \Omega t)^{-1} - (1 + \alpha)^{-1}], \quad (11)$$

в котором M — коэффициент модуляции импульсного сигнала с частотой, равной либо кратной частоте ультразвукового поля ($0 < M < 1$); Ω — частота наиболее значимой компоненты Фурье-разложения спектра частот следования кавитационных импульсов давления ($\Omega \gg \omega$); n — параметр, варьируемый от 1 до бесконечности, задающий ширину импульса. В этом выражении амплитуда давления $P_0 \rightarrow \infty$ при $\alpha \rightarrow 0$ и связана с параметром α соотношением: $P_0 = \alpha^{-1} [1 - (\alpha^{-1} + 1)]$.

Учитывая, что в условиях протекания кавитационных процессов значения P_0 весьма велики ($P_0 \rightarrow \alpha^{-1}$), уравнение (11) можно использовать в упрощенном виде:

$$\Delta P = (1 + M \cos \omega t) (1 + P_0^{-1} - \cos^{2n} \Omega t)^{-1}.$$

С целью выяснения специфики кавитационного воздействия ультразвука, по сравнению с его действием в докавитационном режиме, можно сопоставить значения γ , полученные для гармонически модулированного давления со значениями γ , обусловленными импульсным характером ΔP , t-зависимостей. Так, для равных средних мощностей акустического воздействия

$$\left(\int_{-\pi}^{\pi} \frac{P_0^{-1} (1 + \cos \Omega t)}{2} d(\Omega t) = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} (1 + P_0^{-1} - \cos^{2n} \Omega t)^{-1} d(\Omega t) \right)$$

даже при относительно невысокой амплитуде безразмерного давления ($P_0^{-1} = 0,1$) и достаточно широких импульсах ($n=1$) численный расчет отношения:

$$\frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \exp(1 + P_0^{-1} - \cos^2 \Omega t)^{-1} d(\Omega t)}{\int_{-\pi}^{\pi} \exp\left[\frac{P_0'(1 + \cos \Omega t)}{2}\right] d(\Omega t)}$$

указывает примерно на 13-кратное увеличение γ при переходе от гармонической к импульсной модуляции давления.

Для получения зависимости степени ускорения реакции от интенсивности ультразвука в условиях кавитации необходимо произвести усреднение значений γ как по периоду следования кавитационных импульсов давления, так и по периоду их низкочастотной огибающей:

$$\gamma = \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \exp\left[\frac{D}{\varepsilon_{\text{оп}}^0 \varepsilon_{\text{оп}}^*} \frac{\partial \varepsilon_{\text{оп}}}{\partial \rho} \frac{c^{-2}(1 + M \cos \omega t)}{1 + P_0' - \cos^2 \Omega t}\right] d(\omega t) d(\Omega t).$$

Учитывая, что для кавитационного режима $\Delta P = \rho_0 c v_j$; $v_j = (\beta / r_j^2)^{1/3} J^{4/9}$ (v_j — скорость кавитационных микроструй, r_j — радиус схлопывающихся пузырьков, β — параметр, зависящий от индекса кавитации) [11], в рамках приближений, использовавшихся при решении уравнения (7) для больших значений аргумента, получаем:

$$\gamma = \exp\left(\frac{D\beta^{1/3}}{\varepsilon_{\text{оп}}^0 c} J^{4/9}\right) I_0\left(\frac{D\beta^{1/3} M}{\varepsilon_{\text{оп}}^0 c} J^{4/9}\right) \approx \exp\left[\frac{D\beta^{1/3}}{\varepsilon_{\text{оп}}^0 c} (M+1) J^{4/9}\right]. \quad (12)$$

Из уравнения (12) вытекает, что в условиях развитой кавитации имеет место линеаризация зависимости между степенью ускорения реакции и интенсивностью ультразвука в координатах $\ln \gamma - \xi J^{4/9}$, где $\xi = D\beta^{1/3}(M+1)/\varepsilon_{\text{оп}}^0 c$ — параметр, слабо зависящий от J .

Таким образом, вызываемая действием ультразвукового поля модуляция оптической диэлектрической проницаемости среды может приводить к увеличению константы скорости (k_c) электронного переноса для гомогенных окислительно-восстановительных реакций в водных растворах. Степень возрастания γ константы скорости реакции прямо пропорционально зависит от интенсивности ультразвука J в области относительно небольших значений J и переходит в более резкую $\lg \gamma$, \sqrt{J} -зависимость при высоких интенсивностях ультразвука. Если в данных условиях имеет место возбуждение кавитационных процессов, то акустоиндуцированное возрастание скорости реакции оказывается принципиально более высоким, чем в докавитационном режиме, причем коэффициент ускорения (γ) экспоненциально увеличивается с ростом интенсивности ультразвука, взятой в степени 4/9. Хотя эта зависимость и близка к $\lg \gamma$, \sqrt{J} -зависимости (10), характерной для докавитационного режима, но переход к ней в условиях кавитации происходит при принципиально меньшей средней мощности ультразвука, чем это имеет место в отсутствие кавитации.

Работа финансировалась Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

1. Маргулис М. А. Основы звукохимии. М., 1984.
2. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. М., 1956.
3. Suslick K. S. // Modern Synthetic Methods. 1986. V. 4. P.1.
4. Мальцев А. Н. // ЖФХ. 1976. Т. 50. № 7. С. 1641.
5. Mason T. J., Lorimer J. P., Walton D. J. // Ultrasonics. 1990. V. 22. № 5. P. 333.
6. Gautheron B., Tainturier G., Degrand C. J. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 5579.

7. Dezhkunov N. V., Francescutto A., Kulak A. I., Iernetti G., Citi P. // Proc. II Int. Symp. of Cavitation. Tokyo, 1994. P. 207.
8. Sutin N. Bioorganic chemistry. Amsterdam; New York, 1971. V. 2. Ch. 19. P. 211.
9. Marcus R. A. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1964. V. 15. P. 155.
10. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика сплошных сред. М., 1954.
11. Perusich S. A., Alkire R. C. // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138, № 3. P. 700.

УДК 71. 023.7+778.33

*Д. С. КОКТЫШ, Г. М. КОРЗУН,
С. К. РАХМАНОВ, В. В. БЕЛЕНКОВ*

О ХАРАКТЕРЕ ВЫПОЛНЕНИЯ ЗАКОНА ВЗАИМОЗАМЕСТИМОСТИ ПРИ СТАНДАРТНОМ И МОДИФИЦИРОВАННОМ ХИМИЧЕСКОМ ПРОЯВЛЕНИИ ГАЛОГЕНСЕРЕБРЯНЫХ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

The investigation of the reciprocity law failure in the low exposure region using the standard and modified development of silver-halide photographic materials was carried out. The reciprocity failure is shown to be less pronounced in the case of modified development. This fact is due to involving into development process the sub-atomic latent image centres which are not developable by standard developer.

Более ста лет в фотохимии известен закон взаимозаместимости Бунзена — Роско, в соответствии с которым масса продукта, образующегося в результате фотохимических реакций, определяется только величиной поглощенной исходными компонентами световой энергии и не зависит от интенсивности и соответственно длительности воздействия светового излучения. Правилom для галогенсеребряных фотографических материалов, являющихся широко распространенным вариантом систем, в которых протекают указанные реакции, является отклонение от выполнения названного закона в области высоких и низких освещенностей, т.е. соответственно при коротком и длительном воздействии светового излучения. Последнее в галогенсеребряном эмульсионном слое определяется природой фотостимулированных процессов, приводящих к формированию относительно устойчивых образований типа малоатомных частиц серебра, которые способны катализировать процесс химического восстановления микрокристаллов галогенида серебра на экспонированных участках указанного слоя при его контактировании с раствором фотографического проявителя. На основании характера выполнения закона взаимозаместимости можно судить как об особенностях механизма процессов, приводящих к фотостимулированному формированию в эмульсионном слое каталитически активных центров, так и о минимальных размерах указанных центров при различных условиях фотографического проявления [1].

Цель данной работы состояла в выяснении на основании характера выполнения закона взаимозаместимости различий в дисперсности центров скрытого изображения, функционирующих в условиях стандартного метолгидрохинонового и модифицированного проявления, и в определении оптимальных условий экспонирования, обеспечивающих достижение максимального фотографического эффекта. Исследование характера выполнения закона взаимозаместимости в области низких освещенностей было проведено при использовании стандартного и модифицированного химического проявления. Модифицированный химический проявитель отличается от стандартного наличием более активных проявляющих веществ, ускорителей восстановления, антиуалентов [2—4] и обеспечивает значительное повышение чувствительности черно-белых галогенсеребряных материалов различного типа к действию светового и ионизирующего излучения за счет вовлечения в процесс формирования видимого изображения дополнительного числа эмульсионных микрокристаллов. В рамках данной работы использовалась рентгеновская меди-