

ния для коэффициентов связей получаются из формул (7), (8), (10) — (12) путем циклической замены x на z , z на y , y на x .

2. В случае антиферромагнетика типа «легкая Z-ось» при $\mathbf{H}_0 \parallel z_0$ обменное усиление магнитоупругого и магнитоэлектрического взаимодействий имеет место лишь при достаточно сильных полях, когда $H_{\text{об}} < H_0 < H_\delta$ ($H_{\text{об}} = 2M_0 \sqrt{\delta (\beta_{zz}^{12} = \beta_{zz}^{11})}$). При этом соответствующие коэффициенты связи аналогичны случаю 1.

Как следует из проведенного рассмотрения, возможность обменного усиления магнитоупругого и магнитоэлектрического взаимодействий в сегнетоантиферромагнетиках существенно зависит как от величины, так и от ориентации внешнего магнитного поля относительно кристаллографических осей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М., 1982.
2. Боков В. А., Мильникова И. Е., Смоленский Г. А. // ЖЭТФ. 1962. 42, № 2. С. 643.
3. Рогинская Ю. Е., Веневцев Ю. И., Жданов Г. С. // ЖЭТФ. 1963. 44, № 4. С. 1418.
4. Ильичев В. И., Савченко М. А., Стефанович А. В. Высокотемпературная сверхпроводимость керамических систем. М., 1992.
5. Боголюбов Н. Н. (мл.), Садовников Б. И. Некоторые вопросы статистической механики. М., 1975.
6. Савченко М. А. // ФТТ. 1964. 6, № 3. С. 864.
7. Савченко М. А., Хабахпашев М. А. // ФТТ. 1976. 18, № 9. С. 2699.
8. Хабахпашев М. А. // ФТТ. 1978. 20, № 1. С. 238.
9. Савченко М. А., Хабахпашев М. А. // ФТТ. 1978. 20, № 1. С. 39.

Поступила в редакцию
03.03.94

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1995. Т. 36. № 4

УДК 541.64:532.72

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ДИФФУЗИОННУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

В. А. Кривов, В. А. Сараев, В. П. Пискорский, Л. И. Ряхыч,
О. И. Сетюков, П. Н. Стеценко, Э. К. Кондрашов

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

Исследовано влияние внешнего магнитного поля на диффузионную проницаемость полимерных мембран в процессе встречной диффузии (диффузанды H_2O и D_2O , а также $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD}$). В качестве мембран использовались пленки полиэтилена толщиной 50 мкм. Для определения влияния внешнего магнитного поля эксперименты проводились при $H=0,01$; 1 и 60 Э. Время экспозиции составляло 90 сут. Установлено, что на диффузионную проницаемость полимерных мембран помимо изотопного состава диффузанта существенное влияние оказывает также напряженность внешнего магнитного поля.

Известно, что магнитный изотопный эффект влияет на диффузию H_2O и D_2O через полимерные пленки [1—3]. Было установлено [2], что отношение встречных потоков H_2O и D_2O при встречной диффузии $Q_{\text{H}_2\text{O}}/Q_{\text{D}_2\text{O}} = 17,8$. Поскольку масса молекулы D_2O лишь на $\sim 10\%$ превышает массу молекулы H_2O , то этот эффект следует считать обусловленным в основном изменением магнитного момента ядер ($m = 2,78 \mu_n$ для ядра водорода и $m = 0,86 \mu_n$ для ядра дейтерия). В свя-

зи с этим представляло интерес оценить это влияние при использовании другого диффундирующего вещества, а также степень влияния напряженности внешнего магнитного поля на диффузионную проницаемость, если оно существует.

В качестве диффузантов были взяты спирт C_2H_5OH и его изотопный аналог C_2D_5OD .

Из-за отсутствия справочных данных в одинаковых условиях были проведены соответствующие калибровки плотности и парциальных давлений паров диффузантов (табл. 1). Плотности указанных спиртов

Таблица 1
Значения плотности и парциального давления паров
 C_2H_5OH и C_2D_5OD

| T, °C | ρ, г/см | | P, кПа | |
|-------|------------|------------|------------|------------|
| | C_2H_5OH | C_2D_5OD | C_2H_5OH | C_2D_5OD |
| 20 | 0,7945 | 0,8965 | 5,9 | 5,5 |
| 25 | 0,7891 | 0,8909 | 8,0 | 7,5 |
| 30 | 0,7837 | 0,8849 | 10,6 | 10,0 |
| 35 | 0,7781 | 0,8784 | 13,9 | 13,4 |

определялись двухколennым пикнометром по ГОСТ 3900-85, а парциальное давление — на эмбулометре Свентославского. Диффузионную проницаемость полиэтиленовых пленок определяли гравиметрическим методом с использованием чашек разработанной ранее конструкции [2]. Точность определения диффузионных потоков при использовании гравиметрического метода не хуже 1%.

Ниже приведены значения диффузионного потока Q полиэтиленовой пленки толщиной 100 мкм для $20 \pm 2^\circ C$ при продолжительности испытания 90 сут:

| Диффузант | H_2O | D_2O | C_2H_5OH | C_2D_5OD |
|---|--------|--------|------------|------------|
| $Q, \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ | 0,70 | 0,54 | 2,35 | 2,19 |

Как следует из этих данных, при использовании гравиметрического метода диффузионная проницаемость полиэтилена менее чувствительна к изотопному составу спирта, чем к изотопному составу воды.

В связи с этим был проведен эксперимент, в котором магнитный изотопный эффект проявляется обычно в максимальной степени (эксперимент со встречной диффузией [2]). Для этой цели была сконструирована и изготовлена ячейка закрытого типа специальной конструкции (рис. 1), в которой пары C_2H_5OH и C_2D_5OD разделялись полиэтиленовой пленкой толщиной 100 мкм.

Изотопный состав спиртовой смеси в правой и левой половинах ячейки через 90 сут определялся масс-спектрометрическим методом с использованием хромато-масс-спектрометра МХ-132ЛА, подключенного к ЭВМ. Ввод образца в ионный источник масс-спектрометра осуществлялся из баллона напуска. Для удаления сорбированной воды в процессе эксперимента проводился прогрев баллона напуска, соединительных коммуникаций и ионного источника до температуры $150^\circ C$.

Перед вводом каждого образца баллон напуска откачивался до давления $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст., а затем всю систему трижды промывали спиртом C_2D_5OD для удаления следов H_2O , которые в результате H—D обмена по группе OD дейтерированного спирта могли исказить результат. Предварительно были проанализированы масс-спектры модельных калибровочных смесей, содержавших 90, 50 и 10 об. % C_2D_5OD . В масс-спектре смеси, содержащей 90% дейтерированного и 10% абсолютированного этилового спирта, практически отсутствуют пики, соответствующие ионам смешанного состава, т. е. содержащим как D, так и H. Это свидетельствует о том, что в процессе записи масс-спектров не происходит реакции дейтеро-водородного обмена. В то же время в смесях с другими соотношениями концентраций (50:50 и 10:90) пики «смешанного» состава присутствуют и являются достаточно интенсивными. Анализ масс-спектров смесей позволил сделать вывод о том, что для количественной оценки состава смесей C_2H_5OH и C_2D_5OD может быть использован пик с $m/e=45$, соответствующий структурной формуле $C_2H_5O^+$. На рис. 2 представлена калибровочная зависи-

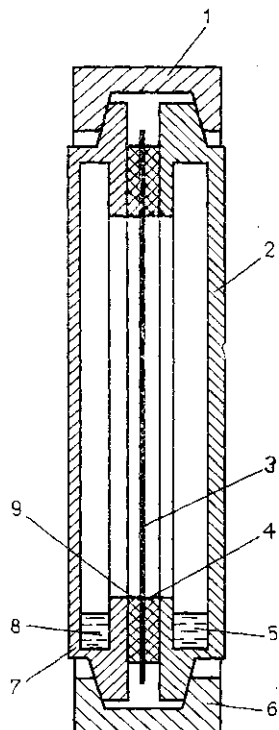


Рис. 1. Конструкция ячейки для исследования встречной диффузии паров: 1, 6 — хомуты клиновидного зажима; 2, 7 — кюветы ячейки; 3 — пленка; 4, 9 — резиновые прокладки; 5, 8 — диффузаны

мость интенсивности масс-спектрального пика с $m/e=45$, нормированного на сумму интенсивностей всех масс-спектральных пиков, от концен-

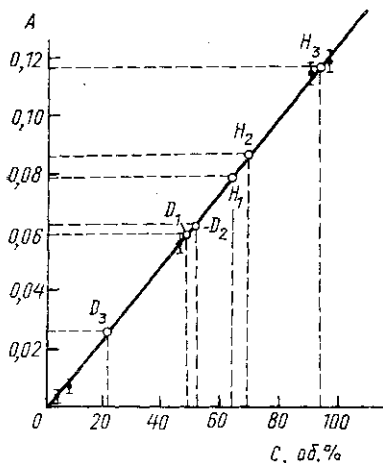


Рис. 2. Калибровочная зависимость для определения концентрации C_2D_5OD в смеси с C_2H_5OH (A — отношение интенсивности пика с $m/e=45$ к сумме интенсивностей всех пиков)

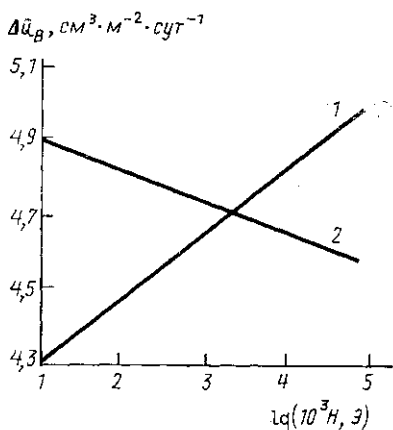


Рис. 3. Зависимость разности потенциалов $\Delta Q_{в}$ при встречной диффузии от логарифма напряженности внешнего магнитного поля для встречных потоков H_2O и D_2O (1) и C_2H_5OH и C_2D_5OD (2)

трации C_2H_5OH в дейтерированном спирте. Для ее построения были использованы смеси, содержащие 4, 9, 48, 91 и 96 об. % абсолютированного спирта. Величина суммарной относительной погрешности при определении потоков диффузии масс-спектрометрическим методом лежит в пределах $\pm 2,5\%$.

С помощью полученной калибровочной зависимости было определено, что через 90 сут величина отношения объемных потоков C_2H_5OH и C_2D_5OD в используемой ячейке составила уже 2,1 и значительно превысила величину отношения парциальных давлений ($\sim 1,08$). Так как эта величина (2,1) значительно уступает величине отношения для объемных потоков H_2O и D_2O ($\sim 17,8$), представляло интерес исследование диффузионной проницаемости асимметричных пленок (предполагалось, что при их использовании влияние магнитного изотопного эффекта проявится в еще большей степени).

В качестве таких пленок использовались полиэтиленовые пленки, дублированные целлофаном, лавсаном и полиамидом.

Как следует из полученных результатов (табл. 2), только пленка

Таблица 2

Проницаемость пленок для паров H_2O и C_2H_5OH

| Пленка | Толщина, мкм | Поверхность пленки, контактирующей с паром | Поток, $см^3/(м^2 \cdot сут)$ | | | | |
|-----------------------------|--------------|--|-------------------------------|------|-----------------|-------|-------|
| | | | Пары H_2O | | Пары C_2H_5OH | | |
| | | | Температура, $^{\circ}C$ | | | | |
| | | | 20 | 30 | 30 | 40 | 50 |
| Полиэтилен + целлофан | 70 | Полиэтилен | 2,1 | 7,6 | 7,09 | 22,3 | 70,9 |
| | | Целлофан | 4,05 | 11,7 | 22,8 | 65,4 | 201,8 |
| Полиэтилен + лавсан | 70 | Полиэтилен | 2,2 | 7,3 | — | 0,76 | 2,2 |
| | | Лавсан | 2,3 | 7,3 | — | 0,76 | 2,6 |
| Полиэтилен + полиамид ПА-12 | 140 | Полиэтилен | 0,8 | 3,2 | 10 | 30,65 | 88,18 |
| | | Полиамид | 0,8 | 3,1 | 6,45 | 19,87 | 67,27 |

ПЦ-2 (полиэтилен—целлофан) обладает достаточно высокой асимметрией проницаемости для паров H_2O и C_2H_5OH , причем ее использование для паров H_2O неприемлемо из-за местных отслоений целлофана от полиэтилена и образования пузырей.

Пленка ПЦ-2 оказалась более проницаемой для паров C_2H_5OH , чем для паров C_2D_5OD : испытания при комнатной температуре ($20 \pm 2^{\circ}C$) в течение 90 сут показали, что для паров C_2H_5OH $Q=6,24$ и $13,75$ $см^3/(м^2 \cdot сут)$, а для паров C_2D_5OD $Q=5,92$ и $13,01$ $см^3/(м^2 \cdot сут)$ при диффузии через полиэтиленовую и целлофановую поверхности пленки соответственно. Это дает основание предположить о наличии еще большей разницы при встречной диффузии паров C_2H_5OH и C_2D_5OD через нее.

Встречная диффузия паров C_2H_5OH и C_2D_5OD через пленку ПЦ-2 оценивалась с использованием той же ячейки, а изотопный состав спиртовой смеси через 90 сут определялся с помощью калибровочной

зависимости (см. рис. 2). Полученные результаты можно считать достаточно неожиданными: при комнатной температуре для полиэтилена отношение потока C_2H_5OH к потоку C_2D_6OD составляет 1,1, а для целлофана — 1,26. Это свидетельствует о существенном влиянии магнитных свойств атомов и ядер, входящих в состав молекул пленки и диффузанта, на межмолекулярные взаимодействия в процессе диффузии.

Для оценки влияния напряженности внешнего магнитного поля на процесс диффузии через полимерные мембраны при использовании диффузантов с различными магнитными свойствами были определены потоки H_2O , D_2O , C_2H_5OH и C_2D_6OD при длительной экспозиции в условиях земного магнитного поля, а также в камере с магнитной экранировкой на физическом факультете МГУ при $H \rightarrow 0$ и затем в специальном боксе при $H \approx 60$ Э. При всех испытаниях этого цикла использовалась полиэтиленовая пленка толщиной 50 мкм.

Результаты испытаний, обработанные методом линеаризации зависимостей величин объемного потока от $\lg H$ на компьютере IBM PC/AT с использованием метода регрессивного анализа, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Зависимость объемных потоков диффузантов от напряженности внешнего магнитного поля

| $H, \text{ Э}$ | $Q, \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ | | $\Delta Q =$ $= Q_{H_2O} -$ $- Q_{D_2O},$ $\text{см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ | $Q, \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ | | $\Delta Q =$ $= Q_{C_2H_5OH} -$ $- Q_{C_2D_6OD},$ $\text{см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ |
|----------------|---|--------|--|---|------------|--|
| | H_2O | D_2O | | C_2H_5OH | C_2D_6OD | |
| 0,01 | 21,12 | 16,81 | 4,31 | 70,67 | 65,76 | 4,90 |
| 1 | 20,94 | 16,30 | 4,64 | 70,58 | 65,84 | 4,75 |
| 60 | 20,76 | 15,79 | 4,97 | 70,50 | 65,91 | 4,59 |

Если в качестве критерия оценки использовать наиболее стабильную характеристику ΔQ (см. табл. 3), что дает возможность не учитывать температурную погрешность, то можно построить график зависимости ΔQ от $\lg H$ (рис. 3).

Полученные в настоящей работе и ранее экспериментальные данные дают основание сформулировать следующие основные выводы:

объемные потоки диффузантов с атомами водорода превышают потоки аналогичных диффузантов с атомами дейтерия;

напряженность внешнего магнитного поля влияет на диффузионную проницаемость полимерных мембран;

величина ядерного магнитного момента атомов диффузанта при условиях данного эксперимента оказывает большее влияние на диффузионную проницаемость, чем напряженность внешнего магнитного поля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кондрашов Э. К., Рябых Л. И. //Высокомолек. соединения. Б. 1988. 30. С. 837.
2. Кондрашов Э. К. //Там же. 1990. 32. С. 634.
3. Кондрашов Э. К. //Там же. 1991. 33. С. 396.