

УДК 537.9

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ДРЕВЕСИНЕ БЕРЕЗЫ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ИМПУЛЬСНЫМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

© 2020 г. Н. С. Камалова<sup>1</sup>, \*, В. В. Постников<sup>1</sup>, В. В. Саушкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова”, Воронеж, Россия

\*E-mail: rc@icmail.ru

Поступила в редакцию 15.07.2020 г.

После доработки 10.08.2020 г.

Принята к публикации 26.08.2020 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований сорбции молекул  $\text{CO}_2$  древесиной березы, обработанной слабым импульсным магнитным полем (ИМП). Показано, что ИМП-воздействие приводит к изменению надмолекулярной структуры молекул  $\text{CO}_2$  в древесине, дается аналитическое соотношение для динамики изменения интенсивности характерной полосы поглощения молекул во времени.

DOI: 10.31857/S0367676520120169

Ранее нами были обнаружены эффекты воздействия слабого (с индукцией  $B \leq 0.5$  Тл) импульсного магнитного поля (ИМП) на физические свойства целого ряда диамагнитных материалов, в частности, модифицированной древесины и арбоформе [1, 2]. Однако физика релаксационных процессов на уровне изменения микроструктуры до конца непонятна, что затрудняет разработку моделей и определение основных характеристик отклика композитов на обработку ИМП.

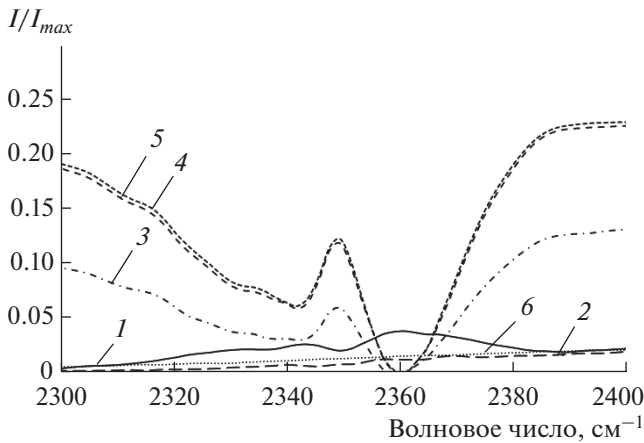
Целью данной работы является экспериментальное исследование отклика на ИМП-воздействие совокупности молекул  $\text{CO}_2$ , находящихся в ограниченном пространстве пор древесины, а также получение аналитического соотношения для моделирования процесса.

Исследования проводились методом ИК-спектроскопии. Известно, что поглощение квантов инфракрасного излучения веществом происходит при совпадении его частоты с частотами валентных, деформационных и вибрационных колебаний молекул или кристаллических решеток компонент биокompозита [3, 4]. Поэтому изменения ИК-спектров (смещение полос поглощения, изменение их ширины, формы, величины поглощения) позволяют анализировать изменения их надмолекулярной структуры [5].

В предлагаемой работе изучались поперечные срезы древесины березы толщиной 140–150 мкм. Исследования проводились с помощью инфракрасного Фурье-спектрометра ФСМ 2201. Спектр

излучения формировался с помощью интерферометра Майкельсона в диапазоне волновых чисел от 400 до 7800  $\text{см}^{-1}$ . Обработка образцов ИМП проводилась сериями симметричных однополярных импульсов практически треугольной формы длительностью  $t = 30$  мкс и частотой следования  $f = 50$  Гц при комнатной температуре. Амплитуда импульсов составляла  $B = 0.25$  Тл, длительность обработки – 60 с. Импульсное магнитное поле создавалось периодическим разрядом батареи конденсаторов через низкоиндуктивный соленоид и контролировалось по току заряда в цепи соленоида и по напряжению индукции на тестовой катушке индуктивности. Во время ИМП-воздействия образцы ориентировались в соленоиде таким образом, чтобы волокна древесины располагались параллельно силовым линиям поля. Именно такая ориентация при ИМП-воздействии давала наиболее заметный эффект упрочнения обработанных образцов модифицированной древесины [2].

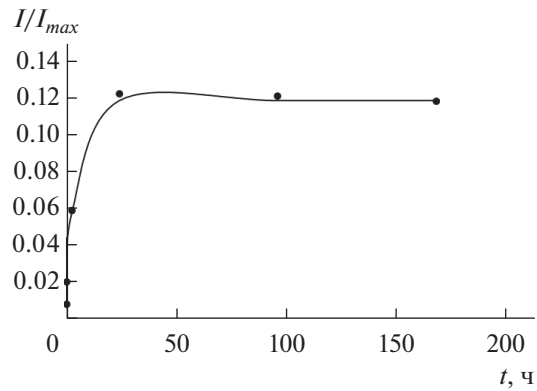
Анализировались спектры пропускания ИК-излучения до воздействия ИМП, а также через 30 с, 2.5 ч, 1 сут и 1 неделю после воздействия. У исходных образцов (до воздействия) в интервале волновых чисел 2300–2400  $\text{см}^{-1}$  наблюдается дуплетная полоса поглощения (сплошная линия на рис. 1), которую относят к области колебаний диоксида углерода  $\text{CO}_2$  [3]. Через 30 с после воздействия эта полоса исчезает (пунктирная линия рис. 1). Дальнейшая выдержка образца в течение 2.5 ч сопровождается появлением ясно выраженной полосы поглощения в области 2350  $\text{см}^{-1}$ . Отно-



**Рис. 1.** Относительные интенсивности  $I/I_{max}$  полос поглощения ИК-излучения образцом древесины березы в интервале частот, соответствующих колебаниям молекулы  $CO_2$  ( $k = 2300-2400 \text{ см}^{-1}$ ) до и после воздействия ИМП (1 – до ИМП обработки; 2 – через 30 с после обработки, 3 – после выдерживания в течение 2.5 ч, 4 – через сутки после обработки; 5 – через неделю после обработки; 6 – после тепловой обработки).

сительная интенсивность полосы при этом увеличивается, а затем с течением времени не меняется. Если же такой образец нагреть до  $150^\circ\text{C}$  в течение 30 с, полоса поглощения исчезает (точечная линия), при этом дуплетная исходная полоса не восстанавливается. Зависимость изменения относительной интенсивности образовавшейся полосы поглощения от времени не линейна (рис. 2). Интенсивность стремится к некоторому постоянному значению, что свидетельствует о том, что отклик является релаксационным процессом.

Результатом релаксации является состояние, изменяющее характерные частоты колебаний молекул  $CO_2$  в древесине. Волновые числа, соответствующие новым колебаниям, лежат в том же диапазоне, что и для дуплетной полосы, поэтому логично предположить, что изменяется надмолекулярная структура совокупности молекул  $CO_2$  в исследуемых образцах (изменяется расположение молекул относительно друг друга). Стимулированные ИМП-воздействием изменения могут быть связаны с парамагнитными свойствами атомов кислорода [6]. Размеры пор в древесине варьируются в диапазоне от 10 до 100 нм [7], поэтому в таком ограниченном пространстве расположение молекул  $CO_2$  может существенно влиять на суммарную интенсивность характерных для молекул полос поглощения (рис. 1). Например, непосредственно после обработки импульсным магнитным полем исчезновение дуплетной полосы можно объяснить случайной ориентацией молекул, стремящейся к минимуму энергии (в данном случае к минимизации суммарного магнитного



**Рис. 2.** Зависимость относительной интенсивности  $I/I_{max}$  поглощения полосы  $k = 2350 \text{ см}^{-1}$  от времени после воздействия ИМП.

момента). Однако такое состояние совокупности молекул не является стабильным во времени, что стимулирует протекание релаксационных процессов и связанное с ними дальнейшее изменение интенсивности полосы поглощения.

Согласно известной формуле Больцмана ( $S = k_B \ln W$ ) элементарное изменение энтропии при этом процессе будет иметь вид

$$dS = k_B dW/W, \quad (1)$$

где  $W$  – термодинамическая вероятность изменения расположения молекул в порах, которую в данном случае можно определить как  $n/N$  (отношение числа молекул  $n$ , изменяющих свое положение, к их общему числу  $N$  в порах). Соотношение (1) с учетом такого определения можно переписать в виде

$$dS = k_B dn/n. \quad (2)$$

Поскольку температура образцов (до нагрева) оставалась постоянной, изменение расположения молекул происходило, очевидно, за счет стремления макросистемы молекул к минимуму потенциальной энергии поля сил притяжения между ними. Математически элементарное изменение потенциальной энергии за время  $dt$  можно оценить как

$$\delta E_{\Pi} = \Delta E_{\Pi} dt/\tau, \quad (3)$$

где  $\Delta E_{\Pi}$  – полное изменение потенциальной энергии за время релаксации  $\tau$ . После преобразований из соотношений (2) и (3) с учетом определения энтропии ( $dS = \delta E_{\Pi}/T$ ) получаем дифференциальное уравнение первого порядка:

$$dn/n = \alpha dt, \quad (4)$$

в котором  $\alpha = \Delta E_{\Pi}/k_B T \tau$  – величина, характеризующая отношение энергии изменения расположения молекул к их тепловой энергии в условиях проведения эксперимента. Релаксационный ха-

раक्टर зависимости интенсивности новой полосы поглощения от времени дает возможность полагать, что эта величина уменьшается с течением времени. При этом система стремится к стационарному состоянию, поэтому величина  $\Delta E_{\text{п}}$ , а, следовательно, и величина  $\alpha$  будут уменьшаться. В линейном приближении  $\alpha = \alpha_0 - \beta n$ , где  $\beta$  характеризует это уменьшение. После подстановки этого соотношения в (4) получаем уравнение, которое решается аналитически с начальными условиями  $n = n_0$  при  $t = 0$  ( $n_0$  – число находящихся в соответствующем положении молекул сразу после ИМП-воздействия).

Решением уравнения является аналитическая зависимость  $n(t)$

$$n = \frac{n_0 e^{\alpha t}}{1 + \eta n_0 (e^{\alpha t} - 1)} \quad (5)$$

( $\eta = \beta/\alpha$ ), которая является базовым соотношением для моделирования процесса формирования нового состояния макросистемы молекул  $\text{CO}_2$  в порах биокompозита во времени. Поскольку изменение интенсивности полосы поглощения стимулировано изменением состояния макросистемы молекул, то

$$\frac{I}{I_{\text{max}}} = \frac{I_0 e^{\alpha t} / I_{\text{max}}}{1 + \eta n_0 (e^{\alpha t} - 1)}. \quad (6)$$

Параметры  $\alpha$ ,  $\eta$  и  $n_0$  характеризуют кинетику процессов в порах биокompозита при его отклике на обработку импульсным магнитным полем. На рис. 2 представлена аналитическая аппроксимация, построенная по соотношению (6) и позволяющая определить параметры  $\alpha$ , и  $\eta n_0$ . Интересным является то, что величина характерного вре-

мени процесса релаксации  $\tau_R = 1/\alpha$  составляет 0.97 ч, а величина  $\eta n_0$  около 7% от величины  $\alpha$ .

На основании проведенных исследований можно достаточно уверенно полагать, что в пористой гетероструктуре (примером которой в нашем случае является древесина), подвергнутой воздействию слабого импульсного магнитного поля и последующей тепловой обработке возникают релаксационные процессы, изменяющие макросостояние молекул  $\text{CO}_2$ .

Исследования проведены в рамках гранта, выделенного ФГБОУ ВО “Воронежский государственный университет им. Г.Ф. Морозова” на проект “Разработка принципа работы цифрового устройства для измерения разности потенциалов в ксилеме стволов древесных растений”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Постников В.В.* // Альтерн. энергет. и экол. 2015. № 3(167). С. 107.
2. *Постников В.В., Камалова Н.С.* // Лесотехн. журн. 2015. Т. 5. № 1(17). С. 160.
3. *Левдик И.Ю.* // Методы исследования целлюлозы. Рига, 1981. С. 32.
4. *Винник И.И.* Модифицированная древесина. М.: Лесн. пром., 1984.
5. *Постников В.В., Камалова Н.С.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 9. С. 1269; *Postnikov V.V., Kamalova N.S.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. № 9. P. 1155.
6. *Галахов В.Р., Карелина В.В., Келлерман Д.Г. и др.* // ФТТ. 2002. Т. 44. № 2. С. 253; *Galakhov V.R., Karelina V.V., Kellerman D.G. et al.* // Phys. Sol. St. 2002. V. 44. № 2. P. 266.
7. *Федосенко И.Г., Шкробот М.В.* // Труды БГТУ. Сер. № 2. Лесн. и деревообр. пром. 2016. № 2(184). С. 170.